

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. И.Я.ПОСТОВСКОГО
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КАЗИН НИКИТА АНДРЕЕВИЧ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ИНДОЛО[3,2-*b*]КАРБАЗОЛОВ
И ИНДОЛО[3,2-*a*]КАРБАЗОЛОВ

1.4.3 Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н.,

Иргашев Роман Ахметович

Екатеринбург – 2022

Оглавление

Ведение.....	4
Глава 1. Синтез и химические свойства индолокарбазолов (Литературный обзор).....	8
1.1 Методы построения системы индоло[3,2- <i>b</i>]карбазола.....	9
1.1.1 Формирование каркаса индоло[3,2- <i>b</i>]карбазола из субстратов, не содержащих индол. Окислительные и металл-катализируемые синтезы.....	9
1.1.2 Синтезы индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов по Фишеру.....	10
1.1.3. Синтезы индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов по Кадогану.....	11
1.1.4. Синтезы индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов из субстратов, содержащих индольное ядро.....	12
1.2 Способы модификации каркаса индоло[3,2- <i>b</i>]карбазола.....	17
1.2.1. Реакции индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов по незанятым С-6 и С-12 положениям.....	17
1.2.2. Реакции 6,12-дизамещенных индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов.....	19
1.3 Синтез материалов на основе индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов для органической электроники.....	21
1.3.1. Синтез малых молекул на основе индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов для органической электроники.....	21
1.3.2 Полимеры на основе индоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов, применяемые в качестве рабочих компонентов устройств органической электроники.....	22
1.4. Синтез индоло[3,2- <i>a</i>]карбазолов.....	27
1.5. Синтез индоло[2,3- <i>a</i>]карбазолов.....	31
1.6. Синтез индоло[2,3- <i>b</i>]карбазолов.....	37
1.7. Синтез индоло[2,3- <i>c</i>]карбазолов.....	38
Глава 2. Результаты и обсуждения.....	41
2.1. Синтез исходных субстратов: 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов и их 5,11-диалкилпроизводных.....	41
2.2. Синтез ацетильных производных	

5,11-диалкил-6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2- <i>b</i>]карбазолов.....	45
2.2.1. Трансформации ацетильных производных ИКЗ. Образование хиноксалинового и бензо[<i>g</i>]хиноксалинового фрагментов.....	47
2.2.2. Трансформации ацетильных производных ИКЗ: формирование тиофенового цикла по реакции Фиссельмана.....	48
2.3. Синтез флуоренон- и флуорен-аннелированных производных ИКЗ.....	50
2.4. Синтез формилзамещенных ИКЗ.....	53
2.4.1. Синтетические трансформации диформильных производных ИКЗ: синтез карбонитрилов.....	55
2.4.2. Синтетические трансформации диформильных производных ИКЗ: гетероциклизация с образованием бензо[<i>d</i>]тиазольного фрагмента.....	56
2.5. Нитрование ИКЗ.....	56
2.5.1. Нитрование производных 6,12-диарил-ИКЗ.....	57
2.5.2. Трансформации нитропроизводных 6,12-диарил-ИКЗ.....	58
2.5.3. Нитрование 6,12-незамещенных ИКЗ.....	59
2.5.4 Реакции электрофильного замещения в ряду 6,12-динитро-ИКЗ.....	62
2.5.5. Реакции нуклеофильного замещения в ряду 6,12-динитро-ИКЗ.....	64
2.5.6. Восстановление 6,12-динитро-ИКЗ.....	65
2.6. Реакции электрофильного замещения в ряду производных 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2- <i>a</i>]карбазола.....	67
2.7. Фотофизические свойства представителей полученных индолокарбазолов.....	70
2.7.1. Фотофизические свойства хиноксалин- и бензо[<i>g</i>]хиноксалинсодержащих производных индоло[3,2- <i>b</i>]карбазола.....	71
2.7.2. Фотофизические и электрохимические свойства поликонденсированных производных индоло[3,2- <i>b</i>]карбазола.....	73
2.7.3. Фотофизические свойства производных индоло[3,2- <i>b</i>]карбазола (м-ИКЗ).....	75
Глава 3. Экспериментальная часть.....	78
Заключение.....	145
Список сокращений и условных обозначений.....	146
Список литературы.....	147

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Потребность в совершенствовании электронных технологий, продиктованная темпами развития современного общества, катализировала возникновение и невероятно быстрый прогресс органической (молекулярной) электроники, или электроники на органических полупроводниковых материалах, молодого и очень перспективного междисциплинарного направления в современной науке и технике. Дисплеи для смартфонов, источники света разных цветов, изогнутые телевизионные экраны, гибкие солнечные батареи — лишь несколько примеров все возрастающего присутствия устройств органической электроники в быту.

На текущий момент основные проблемы органической электроники — повышенная чувствительность к внешним физико-химическим воздействиям окружающей среды (ультрафиолетовое излучение, нагрев, контакт с атмосферным кислородом и парами воды), а также сравнительно небольшие показатели подвижности носителей заряда у её органических компонентов, что, в свою очередь, оказывает влияние на производительность и срок службы устройств на их основе. Поэтому ведется активный поиск органических молекул, лишенных этих недостатков.

Признанными и доказавшими свою эффективность в роли фото- и электроактивных компонентов устройств органической электроники являются производные индоло[3,2-*b*]карбазола (и, в гораздо меньшей степени, индоло[3,2-*a*]карбазола) демонстрирующие высокую химическую стабильность. Имеется значительное количество публикаций материаловедческой направленности, посвященных исследованию фотофизических свойств материалов на основе индоло[3,2-*b*]карбазола. В связи с этим разработан широкий арсенал синтетических приемов сборки каркаса индоло[3,2-*b*]карбазолов, содержащих необходимые заместители в желаемых положениях. Зачастую предлагаемые схемы синтеза подразумевают использование дорогих и мало доступных реагентов, что сказывается на конечной стоимости получаемых материалов. При этом фундаментальные исследования, посвященные систематическому изучению реакционной способности, а также разработке методов функционализации уже готового остова индоло[3,2-*b*]карбазола, фактически отсутствуют в литературе.

Цель диссертационной работы: изучение химических свойств 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов и 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазолов, содержащих алифатические заместители при атомах азота, разработка новых подходов к синтезу ранее неизвестных производных указанных структур и измерение базовых фотофизических характеристик субстра-

тов, представляющих потенциальный интерес в качестве материалов органической фотовольтаики. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **основные задачи**:

1. Расширить ряд доступных 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов и 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазолов путем варьирования (гетеро)ароматических и алкильных заместителей.
2. Разработать синтетические приёмы проведения реакций электрофильного замещения в полученных производных индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола, включая формилирование, ацилирование, галогенирование, нитрование.
3. Показать возможности дальнейших синтетических трансформаций полученных производных.
4. Провести измерение базовых фотофизических характеристик полученных функциональных производных индолакарбазолов обоих классов.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Получен широкий ряд новых представителей индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола.
2. Разработаны синтетические подходы к модификации каркасов индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола посредством реакций формилирования, ацилирования, галогенирования, нитрования.
3. Показана возможность дальнейших синтетических трансформаций полученных формил-, ацетил-, галоген- и нитропроизводных индолакарбазолов обоих классов с образованием новых гетероциклических систем.
4. Определены базовые фотофизические характеристики некоторых новых функциональных производных обоих классов индолакарбазолов.

Практическая значимость результатов. Разработаны препаративные методы синтеза широкого ряда новых производных 6,12-ди(гет)арилиндоло[3,2-*b*]карбазола и 6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола, содержащих в своей структуре фрагменты тиофена, би- и тертиофена, бензо[*d*]тиазола, хиноксалина и бензо[*g*]хиноксалина, флуоренона и флуорена. Также были измерены базовые фотофизические характеристики (поглощение, испускание, фотолюминесценция) некоторых новых функциональных представителей обоих классов индолакарбазолов.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных и направленном органическом синтезе. Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов анализа (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ИК-спектроскопия, элементный анализ, масс-спектроскопия вы-

сокого разрешения, ГХ-МС, РСА), выполненных в ЦКП “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП СОАС) при ИОС УрО РАН.

Степень достоверности результатов. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы экспериментальные данные хорошо воспроизводимы. Анализ состава, структуры и чистоты образцов полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах ЦКП СОАС (ИОС УрО РАН).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых производных индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола.
2. Синтез формильных, ацильных, галоген-, нитропроизводных индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола.
3. Синтетические трансформации полученных формил-, ацетил-, нитропроизводных индолокарбазолов обоих классов с образованием новых гетероциклических систем.
4. Исследование базовых фотофизических характеристик некоторых новых функциональных производных обоих рассмотренных классов индолокарбазолов.

Личный вклад соискателя. Диссертант принимал непосредственное участие в анализе литературных данных, планировании эксперимента и проведении самих синтезов, а также в анализе и интерпретации полученных результатов исследования, в подготовке публикаций по результатам исследований.

Апробация результатов диссертационной работы. Основные результаты диссертации доложены на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (два доклада) (Екатеринбург, 2016), XXVII Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург 2017).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения с Институтом органической химии им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, из них 11 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным Советом УрФУ и входящих в международные базы Scopus и Web of Science; тезисы 3 докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа общим объёмом 157 страниц состоит из трех основных глав: литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения,

списка литературы и условных сокращений. Работа содержит 142 ссылки на литературные источники, 4 таблицы, 40 схем и 12 рисунков.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Р.А. Иргашеву, а также в.н.с., к.х.н. Геннадию Леонидовичу Русинову за всестороннюю помощь в выполнении работы, своим коллегам по лаборатории за постоянное внимание, ценные советы и поддержку, а также всем сотрудникам Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН за содействие в проведении исследований.

Основное содержание работы

Во введении показаны актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования. **Литературный обзор (глава 1)**, включает в себя рассмотрение имеющихся данных по синтезу и химическим свойствам всех известных пяти классов индолокарбазолов. **Результаты и обсуждение** собственных исследований в области органического синтеза, а также фотофизические свойства некоторых новых представителей индолокарбазолов обоих классов, приведены в **главе 2**. В **экспериментальной части (глава 3)** содержится описание экспериментальных методик проведения синтезов, физические и спектральные характеристики синтезированных соединений.

Глава 1. Синтез и химические свойства индолокарбазолов (литературный обзор)

На сегодняшний день электронные устройства на основе неорганических материалов сдают свои позиции. Причины этому существуют разнообразные. Главные из них – исчерпаемость природных запасов редких элементов, сложность и дороговизна их получения, трудность введения в рецикл из отработавших свой ресурс устройств, а также высокая токсичность. Поэтому в последние десятилетия ведется активный поиск альтернативных материалов для обслуживания электронной промышленности, в частности – органических. Признанными и доказавшими свою эффективность в этой роли являются производные индоло[3,2-*b*]карбазола (И[3,2-*b*]КЗ), а также индоло[3,2-*a*]карбазола (И[3,2-*a*]КЗ), демонстрирующие высокую химическую стабильность. По этой причине индоло[3,2-*b*]карбазолы наиболее хорошо изучены, хотя в общей сложности известно 5 классов индолокарбазолов, синтезу и применению которых посвящены обзорные статьи [1,2]. Имеется значительное количество публикаций материаловедческой направленности, посвященных исследованию фотофизических свойств материалов на основе индоло[3,2-*b*]карбазола. Благодаря высокой термической и электрохимической стабильности в присутствии кислорода воздуха, было продемонстрировано применение индоло[3,2-*b*]карбазольных производных в качестве фото- и электроактивных материалов различных электронных устройств [3-7]. В частности, системы на основе индоло[3,2-*b*]карбазола, содержащие различные ароматические и гетероароматические заместители, были применены в качестве активного компонента органических светоизлучающих диодов (ОСИДов) [8-11], органических полевых транзисторов (ОПТ) [12-15], фотосенсибилизирующих красителей для солнечных батарей (ФКСБ) [16-19]. Аналогичным образом, но в гораздо меньшей степени, нашли применение производные индоло[3,2-*a*]карбазола. Например, описан краситель (ФКСБ) для солнечных батарей [20], материалы для ОСИД [21, 22] и фосфоресцентных ОСИДов [23].

В связи с этим разработан широкий арсенал синтетических приемов сборки каркасов индоло[3,2-*b*]карбазолов и индоло[3,2-*a*]карбазолов, содержащих необходимые заместители в желаемых положениях. Зачастую предлагаемые схемы синтеза подразумевают использование дорогих и мало доступных реагентов, что сказывается на конечной стоимости получаемых материалов. При этом фундаментальные исследования, посвященные систематическому изучению реакционной способности, а также разработке общих методов функционализации остовов индолокарбазолов, фактически отсутствуют в литературе.

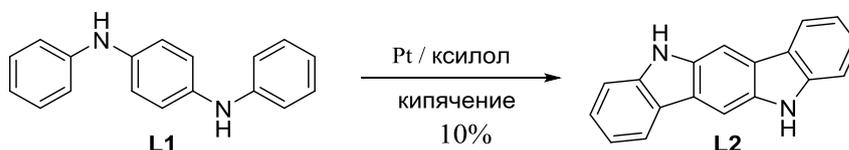
1.1 Методы построения системы индоло[3,2-*b*]карбазола.

Все известные пути построения каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола можно разделить на две группы. Первая группа синтетических приемов включает в себя формирование фрагментов индола, входящих в состав каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола. В рамках второй группы методов исходят из функциональных индолсодержащих субстратов. При этом происходит сборка центрального бензольного ядра системы индоло[3,2-*b*]карбазола.

1.1.1 Формирование каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола из субстратов, не содержащих индол. Окислительные и металл-катализируемые синтезы.

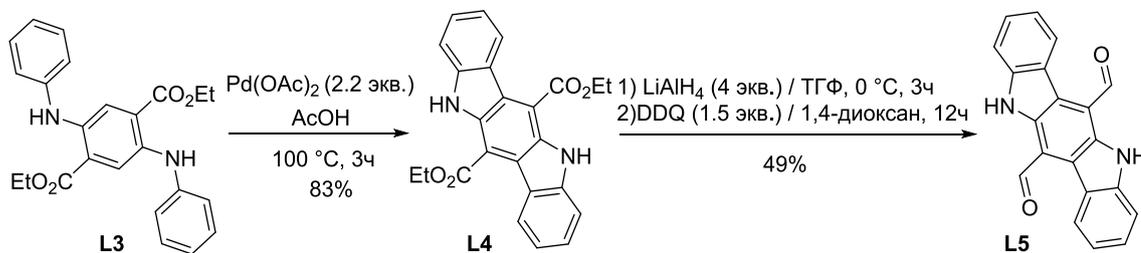
Впервые каркас индоло[3,2-*b*]карбазола упоминается в работе 1961 года. Авторы провели реакцию циклодегидрогенирования *N,N'*-дифенил-*n*-фенилендиамина (**L1**) в присутствии платины и получили незамещенный индоло[3,2-*b*]карбазол **L2** с выходом 10% (Схема 1.1) [24]. Ламм с сотр. провели эту реакцию при облучении УФ соединения **L1** и так же с 10%-ным выходом получили ожидаемый индоло[3,2-*b*]карбазол **L2**, фотохимические свойства которого были исследованы в [25]. В работе [26] было показано, что фотохимическая циклизация 3-(*N*-фениламино)карбазола также приводит к индоло[3,2-*b*]карбазолу **L2**.

Схема 1.1



Окислительная циклизация производного *n*-фенилендиамина **L3** при действии ацетата палладия(II) приводит к формированию индоло[3,2-*b*]карбазола **L4** с высоким выходом. Далее соединение **L4** было использовано для получения диальдегида **L5** (Схема 1.2) [27].

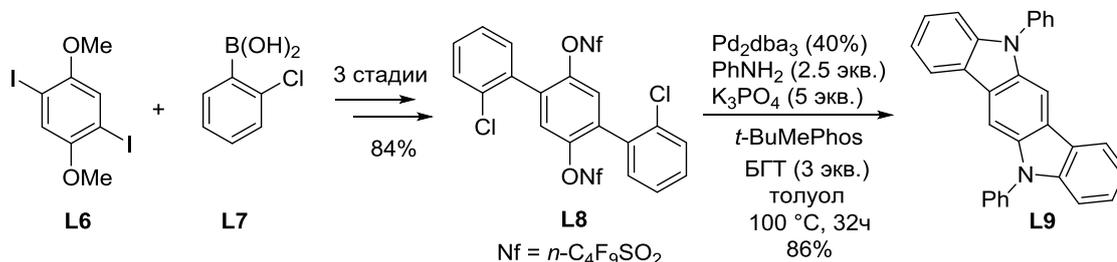
Схема 1.2



В другой работе авторы исходили из 1,4-дигидро-2,5-диметоксибензола (**L6**), который был вовлечен в двойную реакцию Сузуки с 2-хлорфенилборной кислотой. Продукт **L7** был деметилирован и превращен в наофлатный диэфир **L8**, который затем был вовлечен в двойную реакцию аминирования с анилином по Бухвальду-Хартвику с получением индоло[3,2-*b*]карбазола **L9** (Схема 1.3) [28]. Эти же авторы сообщают о возможности полу-

чения несимметричных индоло[3,2-*b*]карбазолов посредством проведения двух последовательных реакций кросс-сочетания соединения **L6** с двумя разными арилборными кислотами.

Схема 1.3



Предложен общий окислительный метод синтеза карбазолов из *N*-замещенных амидо-дифенилов [29]. Условием достижения высоких выходов является наличие при анилиновом азоте электроноакцепторных групп, таких как ацетил или фенилсульфонил, наличие же алкильных заместителей нежелательно. Так, было показано, что PhI(OAc)₂ в стехиометрических количествах является удобным окислителем для синтеза карбазолов. Использование трифлата меди (II) в качестве катализатора позволяет увеличить выход реакции с 75% до 93%. Оптимизированные условия реакции были использованы для двойной циклизации 2,2'-бис(сульфониламидо)-*n*-терфенила **L10** с получением индоло[3,2-*b*]карбазола **L11**, выход продукта в этом случае составил 40% (Схема 1.4) [29].

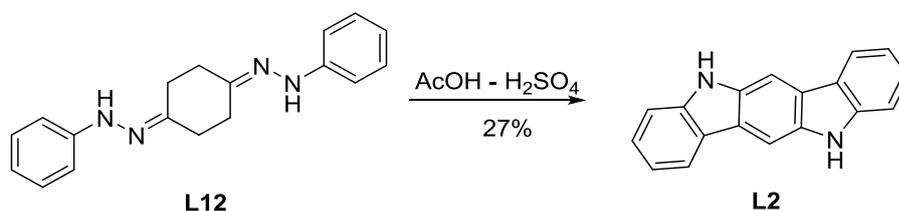
Схема 1.4



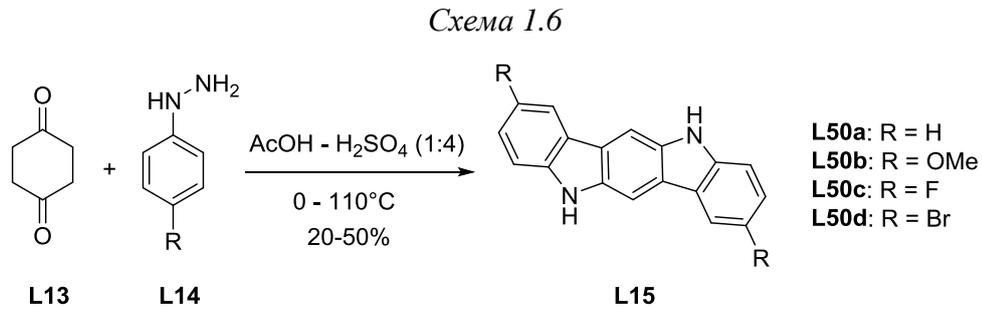
1.1.2 Синтезы индоло[3,2-*b*]карбазолов по Фишеру

Конструирование каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола с применением индолизации по Фишеру впервые было осуществлено Робинсоном [30]. В частности, циклизацией дигидразона **L12** в смеси серной и уксусной кислот был получен индоло[3,2-*b*]карбазол **L2** с выходом 27% (Схема 1.5).

Схема 1.5

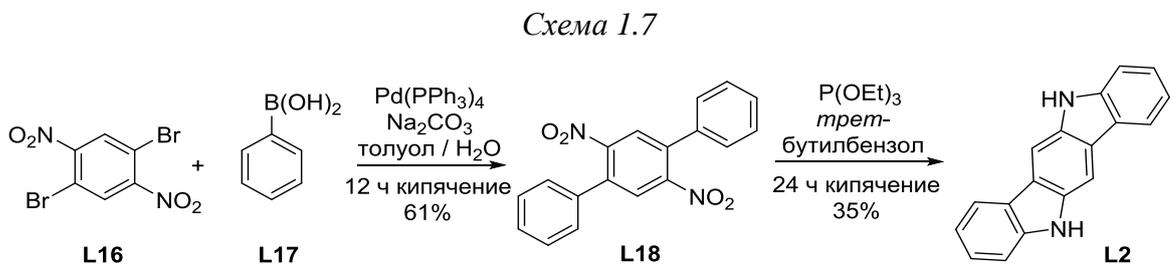


Позднее данный синтез индолов был распространен и на получение функциональных индоло[3,2-*b*]карбазолов исходя из 1,4-циклогександиона **L13** и функциональных фенилгидразинов **L14** (Схема 1.6). Индоло[3,2-*b*]карбазолы **L15a-d** были получены с выходами 20-50%, что является серьезным улучшением по сравнению с другими синтезами (выход 10%) из ариламинов и Pd(OAc)₂, описанными как в этой же работе [31], так и в некоторых других, например, в [32].

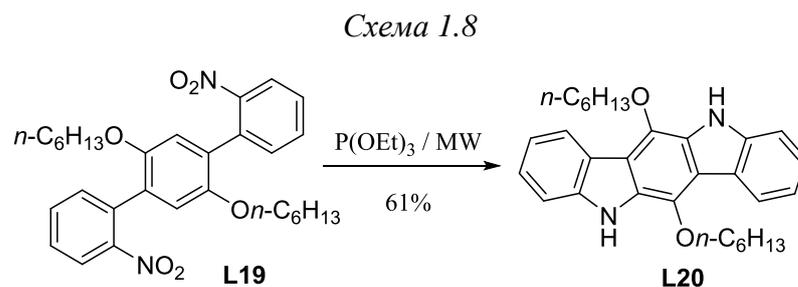


1.1.3. Синтезы индоло[3,2-*b*]карбазолов по Кадогану

Для построения каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола также была применена реакция Кадогана. Исходное терфенильное производное **L18** было приготовлено по реакции Сузуки из 1,4-дибром-2,5-динитробензола (**L16**) и фенилборной кислоты (**L17**) с выходом 61%. Последующей двойной циклизацией соединения **L18** действием на него избытка триэтилфосфита получено соединение **L2** с умеренным выходом (Схема 1.7) [33].



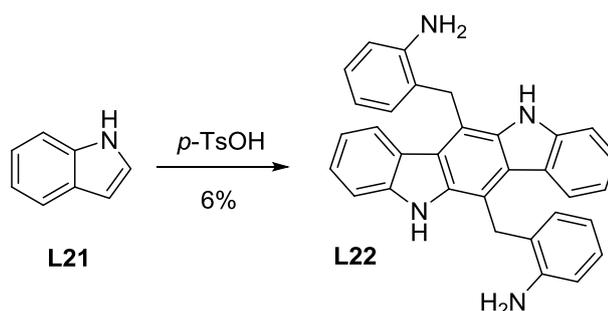
6,12-Диалкоксииндоло[3,2-*b*]карбазол **L20** был также получен по реакции Кадогана исходя из терфенила **L19** с более приемлемым выходом, однако в данном случае циклизация проводилась при микроволновом облучении (Схема 1.8) [34].



1.1.4. Синтезы индоло[3,2-*b*]карбазолов из субстратов, содержащих индольное ядро.

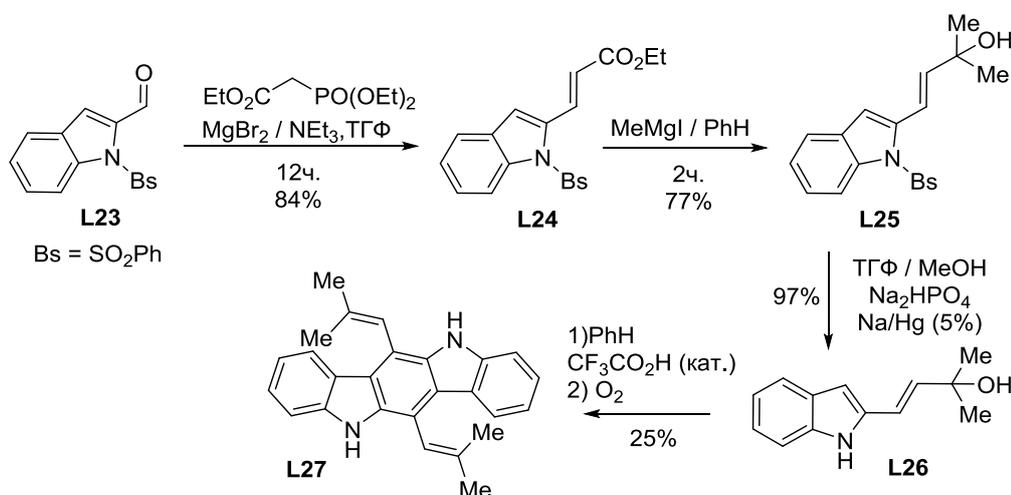
Изучение олигомеризации индола (**L21**) под действием *p*-толуолсульфокислоты (*p*-TsOH) в эвтектической смеси дифенила и дифенилового эфира показало, что одним из множества соединений, образующихся в ходе реакции, был индоло[3,2-*b*]карбазол **L22**, выход которого, однако, составил всего 6% (Схема 1.9) [35]. Общий метод в данном случае не был разработан.

Схема 1.9



Также описан синтез индоло[3,2-*b*]карбазола **L27** из *N*-бензолсульфонилиндол-2-карбальдегида (**L23**). По реакции Хорнера-Вадсворта-Эммонса **L14** трансформировали в соответствующий акриловый эфир **L24** и затем вводили его в реакцию с метилмагнииодидом с получением третичного спирта **L25**. После удаления фенилсульфонильной группы полученное соединение **L26** в присутствии каталитических количеств кислоты образует стабильный карбокатион и димеризуется по принципу «голова к хвосту». Образовавшееся 5,6,11,12-тетрагидропроизводное самопроизвольно окисляется под действием кислорода воздуха с образованием целевого продукта **L27** (Схема 1.10) [36].

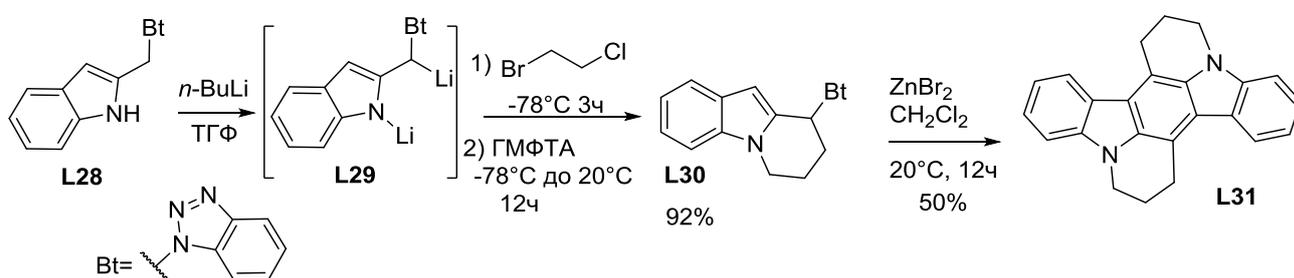
Схема 1.10



Катрицкий с сотр. синтезировали индоло[3,2-*b*]карбазолы исходя из 2-[(бензотриазол-1-ил)метил]индола **L28**. Двойное металлирование **L28** с помощью *n*-

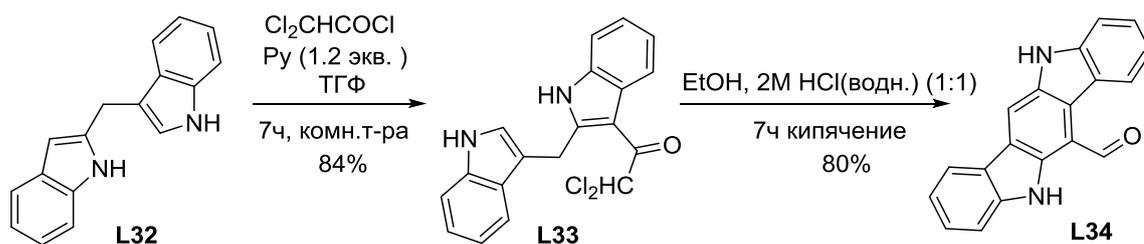
бутиллития приводит к интермедиату **L29**, *C,N*-диалкилирование которого 1-бром-3-хлорпропаном дает трициклическое соединение **L30**. Обработка последнего $ZnBr_2$ приводит к генерации катионного интермедиата, димеризующегося в 5,6,11,12-тетрагидроиндоло[3,2-*b*]карбазол и самопроизвольно окисляющийся кислородом воздуха в индоло[3,2-*b*]карбазол **L31** с выходом 50% (Схема 1.11) [37]. Описанный подход основывается на ранних работах Катрицкого, в которых бензотриазольный остаток использовался в качестве уходящей группы для сочетания индола с гетероароматическими структурами. Однако суммарные выходы этих реакций весьма низки (22% считая на исходный индол **L28**) [38].

Схема 1.11



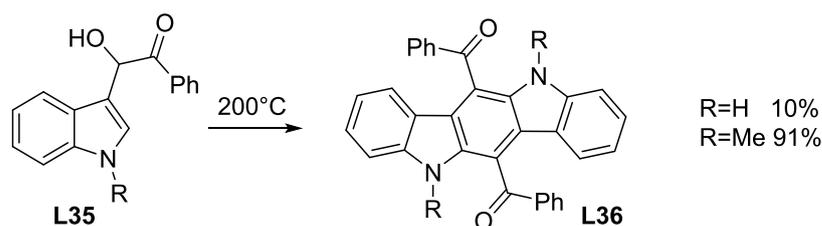
Бергман с сотр. получили 6-формилиндоло[3,2-*b*]карбазол **L34** в несколько стадий исходя из 2,3'-дииндолилметана **L32**. Ацилирование соединения **L32** дихлорацетилхлоридом в растворе ТГФ в присутствии пиридина приводит к производному **L33**, циклизация которого при действии кислоты с последующим гидролизом дихлорметильной группы в альдегидную дает 6-формилиндоло[3,2-*b*]карбазол **L34** с выходом 80% (Схема 1.12) [39].

Схема 1.12



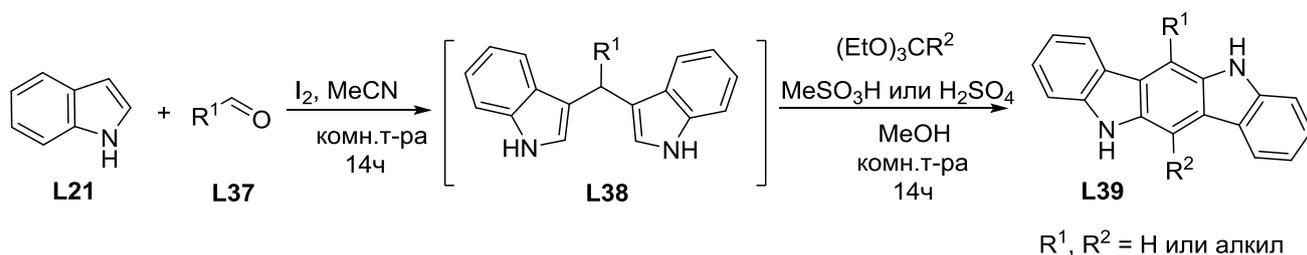
2-Гидрокси-2-индол-3-илацетофенон **L35** был получен путем реакции индола с фенолглиоксалем, межмолекулярная циклизация которого при 200°C привела к формированию индоло[3,2-*b*]карбазольного каркаса. При использовании неалкилированного индола было получено всего 10% дибензоилированного индоло[3,2-*b*]карбазола **L36**, а введение в реакцию *N*-метилиндола увеличило выход до 91% (Схема 1.13) [40,41].

Схема 1.13



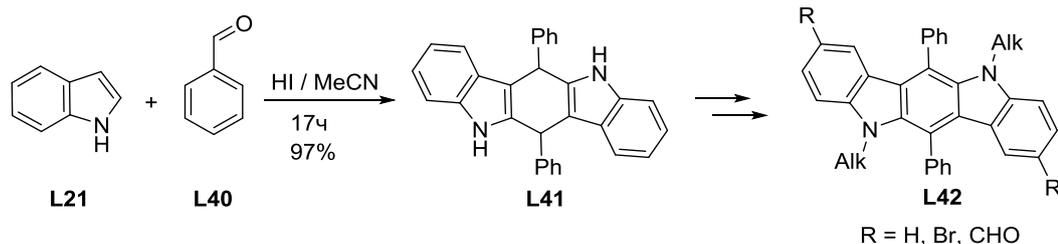
Оригинальный метод синтеза индоло[3,2-*b*]карбазолов, исходя из 3,3'-дииндолилметанов **L38**, был предложен Деханом. Исходные соединения **L38** получают из индола (**L21**) и алифатических альдегидов **L37** в присутствии кислот Бренстеда или Льюиса. В данном случае была использована мягкая кислота Льюиса – йод, при этом происходит изомеризация 3,3'- в 2,3'-дииндолилметаны **L38**, из которых впоследствии формируется каркас индоло[3,2-*b*]карбазола. На второй стадии соединения **L38** обрабатывают различными ортоэфирами в присутствии сильной протонной кислоты, что приводит к циклизации с образованием структур **L39**, выходы которых составляют 20 -50%, в зависимости от заместителей (Схема 1.14) [42].

Схема 1.14



Другой метод предполагает непосредственную конденсацию индола (**L21**) с бензальдегидом (**L40**) в ацетонитриле в присутствии йодоводородной кислоты. При этом получается 6,12-дифенил-5,6,11,12-тетрагидропроизводное **L41** с прекрасным выходом и всего в одну стадию [43]. Данное соединение далее может быть окислено йодом при кипячении в растворе ацетонитрила до индоло[3,2-*b*]карбазола **L42** (Схема 1.15) [44].

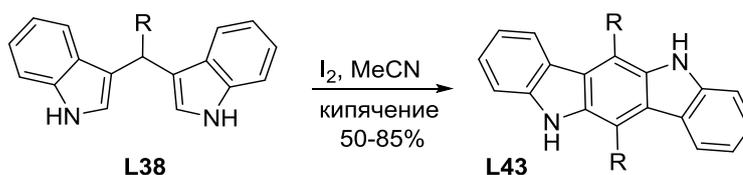
Схема 1.15



Также был предложен ещё один способ получения симметричных индоло[3,2-*b*]карбазолов **L43** путем димеризации производных 3,3'-дииндолилметана **L38** в присут-

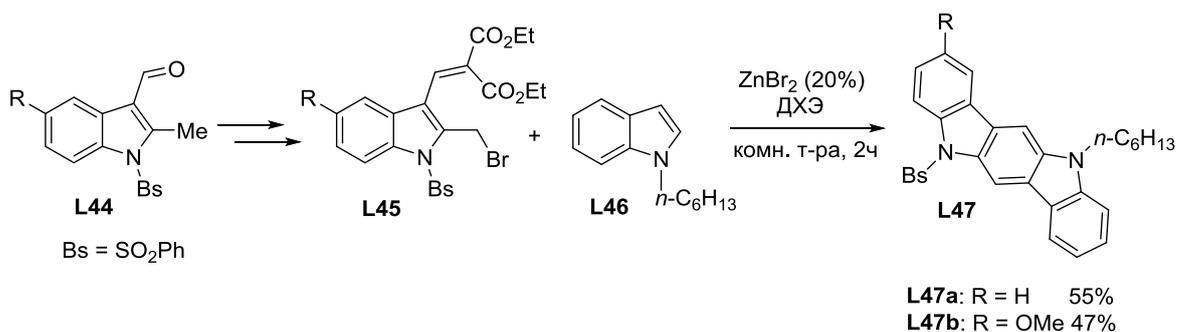
ствии каталитических количеств йода при нагревании, выходы продуктов 50-85%. При этом 1 эквивалент индола, отщепляющийся при димеризации, безвозвратно теряется. Следует отметить, что реакция не протекает для соединений **L38**, имеющих алифатические либо сильно акцепторные ароматические заместители R (Схема 1.16) [45]. Кроме того, в этой же работе описан альтернативный метод, согласно которому из альдегида и *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты сначала получают продукт конденсации, и потом обрабатывают его индолом. В результате происходит циклизация в симметричный индоло[3,2-*b*]карбазол, и возвращается молекула *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты.

Схема 1.16



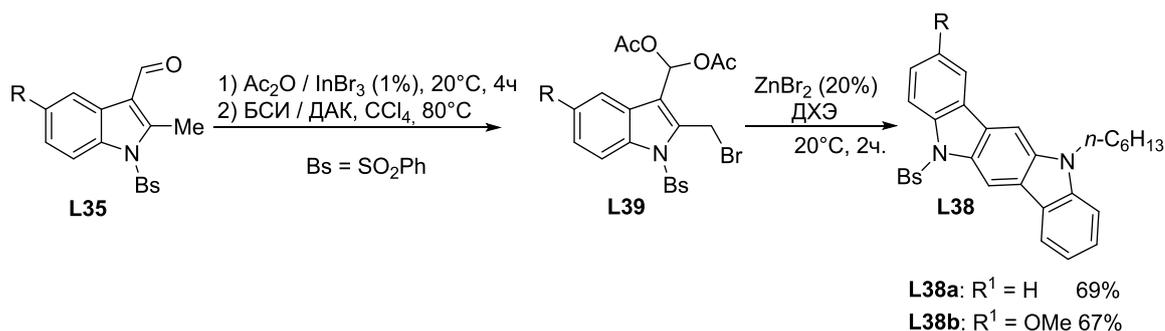
Предложен метод синтеза структур **L47** исходя из производного 2-метилиндол-3-карбальдегида **L44** [46]. Сначала альдегидную группу соединения **L44** конденсируют с диэтилмалонатом, затем бромруют 2-метильную группу с образованием **L45**. Поскольку в полученном продукте **L45** имеется два электрофильных центра, он способен вступать в циклоконденсации с различными электроноизбыточными ароматическими системами при катализе кислотами Льюиса. Так, 1-гексилиндол (**L46**) был использован для формирования индоло[3,2-*b*]карбазолов **L47a,b** с выходами 55% и 47% соответственно (Схема 1.17).

Схема 1.17



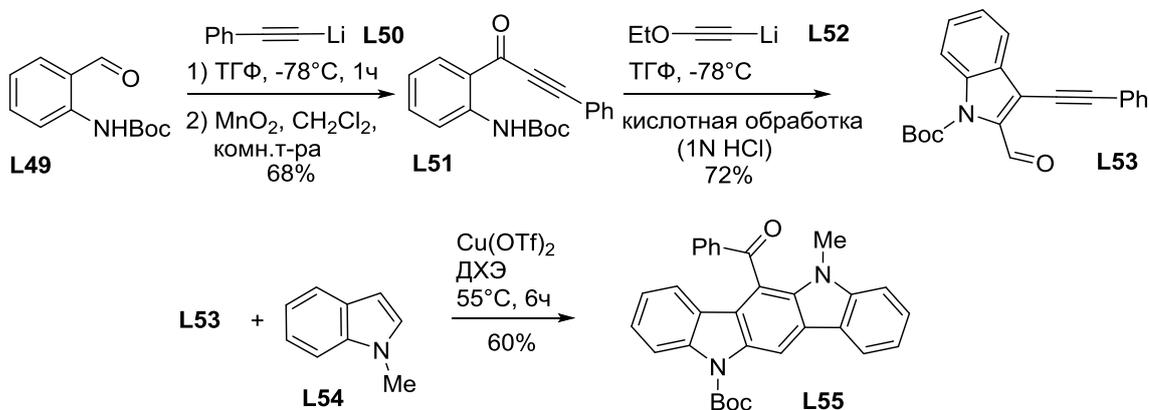
Позднее теми же авторами был предложен альтернативный путь синтеза, при котором альдегид **L44** сначала превращали в ацеталь, а затем бромировали его метильную группу при С-2, образующийся полупродукт **L48** далее обрабатывали индолом **L46** в присутствии ZnBr₂ и получали индоло[3,2-*b*]карбазолы **L47a,b** с выходами 69 и 67% [47]. Вместо бромида в качестве уходящей группы также применяли и ацетат, однако это давало более низкий выход (54%) (Схема 1.18).

Схема 1.18



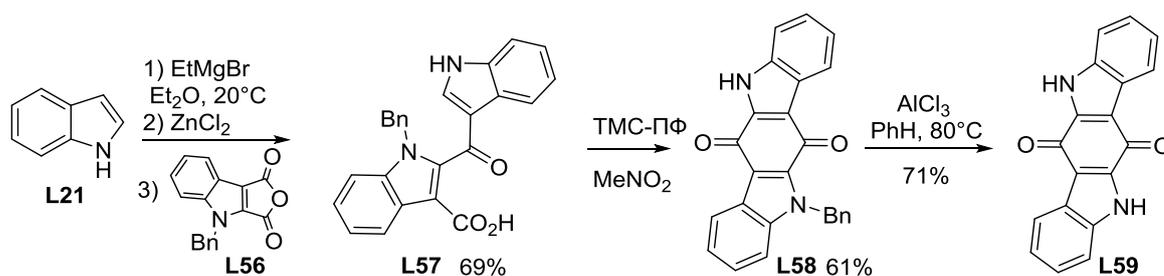
Предложен метод построения каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола исходя из *N*-Вос-2-аминобензальдегида **L49** [48]. Так, первоначальное нуклеофильное присоединение 2-фенилацетиленда лития **L50** и последующее окисление полупродукта диоксидом марганца дает соединение **L51**. Обработка **L51** литиевой солью этоксиацетиленда **L52**, кислотное удаление защитной группы и циклизация приводят к 3-алкинилиндол-2-карбальдегиду **L453**. Взаимодействие соединения **L53** с 1-метилиндолом **L54** в присутствии трифлата меди(II) приводит к образованию индоло[3,2-*b*]карбазола **L55** с выходом 60% (Схема 1.19).

Схема 1.19



Также показана возможность синтеза индоло[3,2-*b*]карбазол-6,12-диона **L59** из ангидрида **L56** [49] путем проведения нескольких последовательных реакций. Из *N*-индолилмагниибромида **L21** и безводного хлорида цинка готовят цинковую соль индола [50], которую обрабатывают ангидридом **L56** с последующей кислотнo-катализируемой циклизацией бис(индолкетокислоты) **L57**. Последующее удаление бензильной защиты с помощью AlCl_3 из полученного соединения **L58** приводит к соединению **L59** с выходом 30% (Схема 1.20) [51].

Схема 1.20



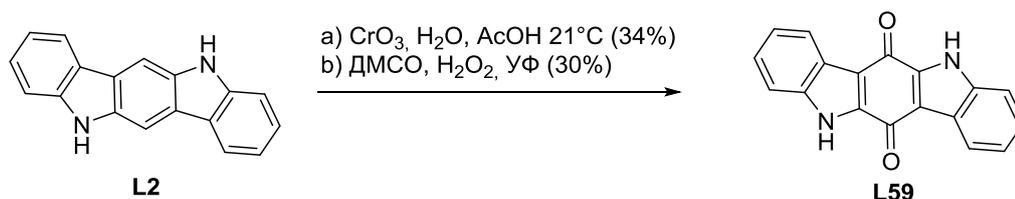
1.2. Способы модификации каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола

Индоло[3,2-*b*]карбазол представляет собой конденсированную гетероциклическую ароматическую систему, содержащую два атома азота пиррольного типа. Сильная π-избыточность индоло[3,2-*b*]карбазола определяет его склонность к реакциям с различными электрофилами и окислителями. В дополнение к этому, индоло[3,2-*b*]карбазолы, не содержащие заместителей в центральном ядре (положения C-6 и C-12), в некоторых реакциях ведут себя подобно антрацену, центральное бензольное ядро которого наиболее восприимчиво к реакциям окисления и электрофильного замещения. Блокада C-6 и C-12 положений молекулы индоло[3,2-*b*]карбазола различными заместителями открывает возможность атаки электрофила по терминальным бензольным кольцам. При этом заметна аналогия с 2,3-дизамещенными индолами, у которых наиболее восприимчиво к электрофильной атаке положение C-5. В случае индоло[3,2-*b*]карбазола - это положения C-2 и C-8. Помимо этого, индоло[3,2-*b*]карбазолы высоко активны в качестве *N*-нуклеофилов, что позволяет получать разнообразные их *N*-ариллированные и *N*-алкилированные производные.

1.2.1. Реакции индоло[3,2-*b*]карбазолов по незанятым положениям центрального бензольного ядра.

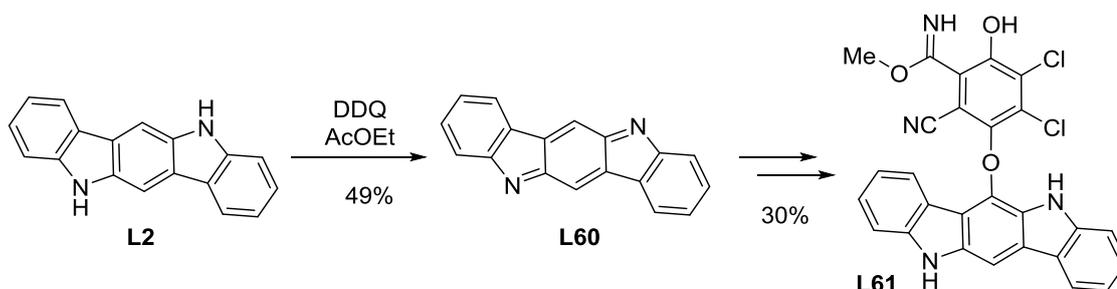
Методы «прямого» окисления системы L2 в хинон L59 известны достаточно давно. Например, действием хромового ангидрида в уксусной кислоте [52], либо пероксида водорода в ДМСО при УФ-облучении [53, 54] удается получить хинон L59 с невысоким выходом (Схема 1.21).

Схема 1.21



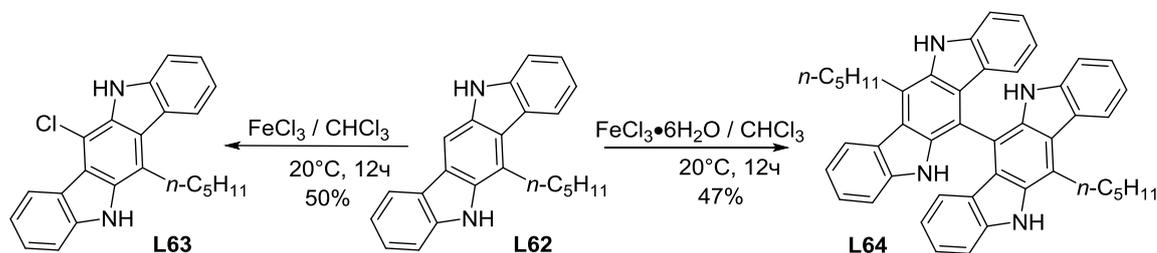
Кроме того, индолокарбазол **L2** может быть окислен в производное **L60** при действии DDQ. В силу своей хиноидной структуры система **L60** весьма активна по отношению к нуклеофилам, благодаря чему становится возможным присоединение продукта восстановления DDQ к **L60** с образованием 6-замещенного производного **L61** (Схема 1.22) [55].

Схема 1.22



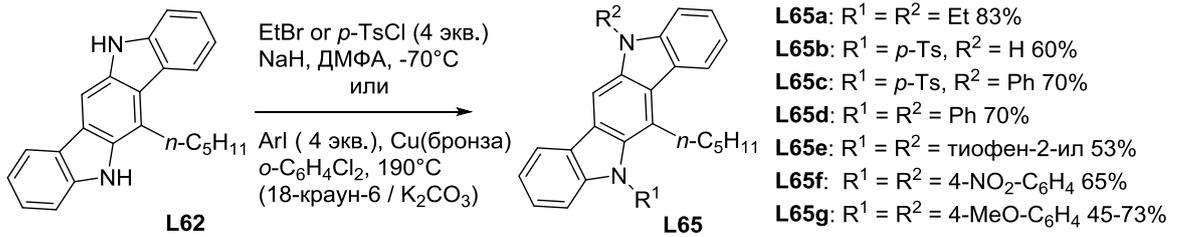
Деханом с сотр. также была изучена реакция индоло[3,2-*b*]карбазола **L62** с хлоридом железа(III). При использовании безводного FeCl₃ происходило хлорирование индоло[3,2-*b*]карбазола в положение С-12 и получался продукт **L63**. В качестве побочного продукта наблюдалось образование димера **L64** в количестве 5%. Применение FeCl₃·6H₂O вело к образованию димера **L64** с выходом 47% (Схема 1.23) [56].

Схема 1.23



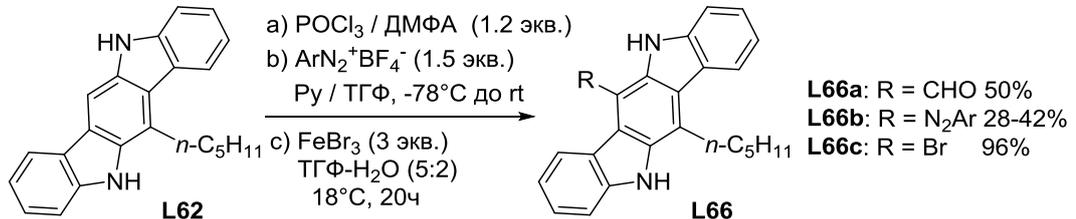
Теми же авторами показана возможность алкилирования и арилирования по обоим атомам азота соединения **L62** с образованием ряда производных **L65a-g**. При этом сульфонилирование удалось осуществить только по атому азота, находящемуся рядом с незаполненным мезо-положением (60%), последующее *N*-арилирование свободной *NH*-группы протекало также гладко и с выходом 70% получался индоло[3,2-*b*]карбазол **L65c** (Схема 1.23) [57]. Возможность двойного арилирования 6,12-незамещенного индолокарбазола **L2** также показана на примере его взаимодействия с арилодидами при варьировании условий проведения реакции: реакция в ДМСО при нагревании с *L*-пролином, CuI и K₂CO₃ [58], а также в кипящем 1,2-дихлорбензоле с порошком металлической меди и 12-краун-6 (Схема 1.24) [4]. Имеются указания на положительные результаты проведения реакции арилирования в присутствии катализаторов межфазного переноса [59,60].

Схема 1.24



Кроме того, 6-замещенный индоло[3,2-*b*]карбазол **L62** со свободным мезо-положением бромуют (96%) [56], формилируют (50%), азосочетают с арилдиазониевыми солями (28-42%) с образованием 6,12-дизамещенных индоло[3,2-*b*]карбазолов **L66a-c** (Схема 1.25) [57].

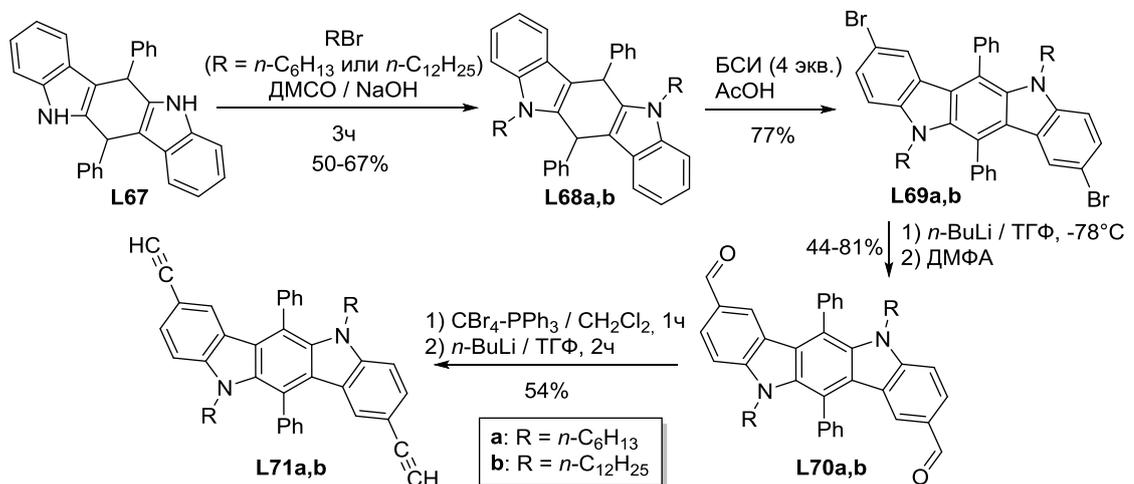
Схема 1.25



1.2.2. Реакции 6,12-дизамещенных индоло[3,2-*b*]карбазолов

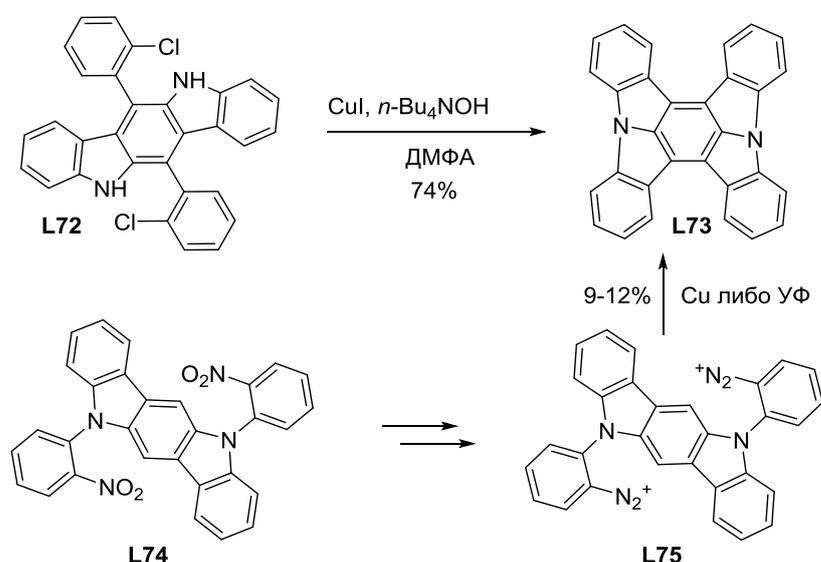
Тетрагидропроизводное **L67**, полученное конденсацией бензальдегида и индола, алкилируется по обоим атомам азота с выходом *N,N*-диалкилпроизводных **L68a,b** 50-67%. Обработка этих субстратов избытком БСИ (*N*-бромсукцинимид) ведет к 2,8-дибромированию и ароматизации центрального ядра с получением индоло[3,2-*b*]карбазолов **L69a,b**, из которых, в свою очередь, были приготовлены соответствующие ацетиленовые производные **L71a,b** в две стадии (Схема 1.26) [44].

Схема 1.26



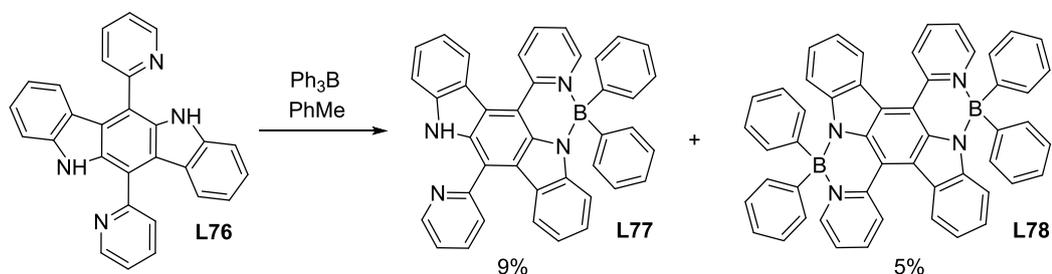
Ходорковским с сотр. был получен новый аннелированный индолокарбазольный фрагмент **L73** двумя разными путями. В первом случае в качестве отправной точки взят 6,12-бис(2-хлорфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол **L72**, который был дважды вовлечен во внутримолекулярную реакцию аминирования по Бухвальду-Хартвигу. Во втором случае 5,11-бис(2-нитрофенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол **L74** был получен по Бухвальду-Хартвигу из исходного индоло[3,2-*b*]карбазола **L2**. Затем нитрогруппы были восстановлены, диазотированы, и последующая циклизация в мезо-положения привела к продукту **L73**. Однако выходы в этом случае оказались гораздо меньше (Схема 1.27) [61,62].

Схема 1.27



В работе [63] была проведена конденсация индола с пиридин-2-карбальдегидом с образованием индоло[3,2-*b*]карбазола **L76**. Этот продукт был превращен в комплекс с трифенилбораном с образованием продуктов **L77** и **L78** (Схема 1.28).

Схема 1.28



1.3 Синтез материалов на основе индоло[3,2-*b*]карбазолов для органической электроники

Подавляющее число публикаций, посвященных индоло[3,2-*b*]карбазолам, носит материаловедческий характер. Как правило, синтез целевых молекул осуществляется из билдинг-блоков, имеющих необходимые функциональные группы в требуемых положениях индоло[3,2-*b*]карбазола. Далее производятся различные трансформации боковой цепи, приводящие к получению молекул желаемой архитектуры.

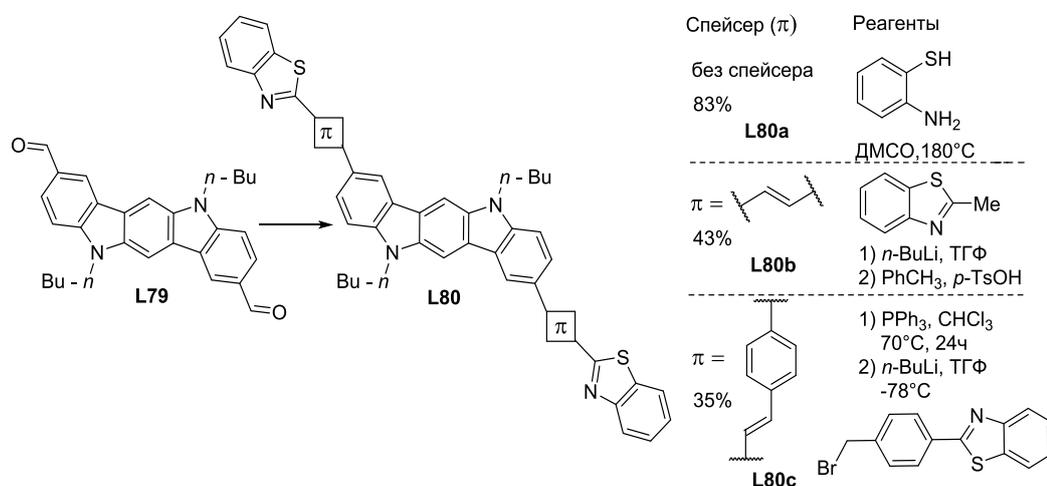
С точки зрения молекулярной организации, материалы на основе индоло[3,2-*b*]карбазолов можно разделить на две группы: малые молекулы и полимеры. В зависимости от предполагаемого назначения, целевые молекулы могут состоять из различных ансамблей структурных элементов. Например, для получения фотосенсибилизирующих красителей для солнечных батарей требуется наличие сильного акцептора и высоко полярной якорной группы, а материалы светоизлучающего слоя в ОСИД требуют расширенной π -системы на основе ароматических фрагментов.

В данном разделе приведены примеры построения молекул, применимых в качестве активных материалов для изделий органической электроники.

1.3.1. Синтез малых молекул на основе индоло[3,2-*b*]карбазолов для органической электроники

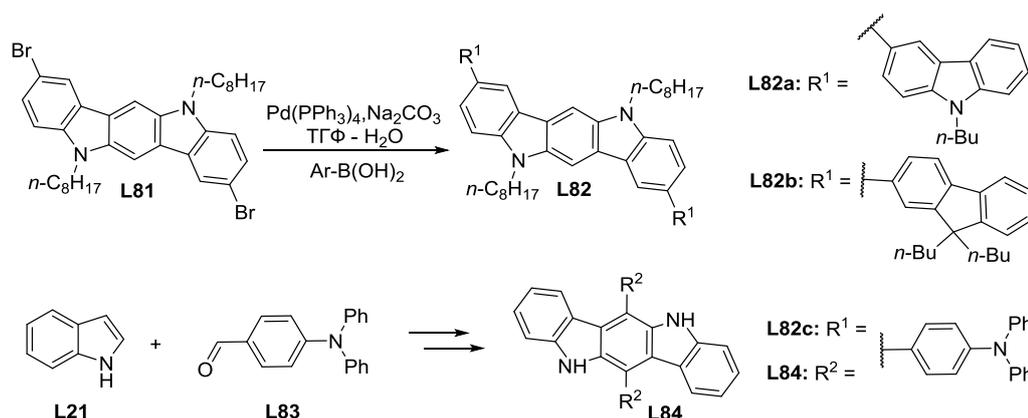
Были приготовлены серии систем донор-акцептор исходя из индоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диальдегида **L79**. Из этого соединения получены производные **L80a-c**, в которых бензотиазольный фрагмент соединен с индолокарбазольным как непосредственно, так и через π -спейсеры (Схема 1.29) [64].

Схема 1.29



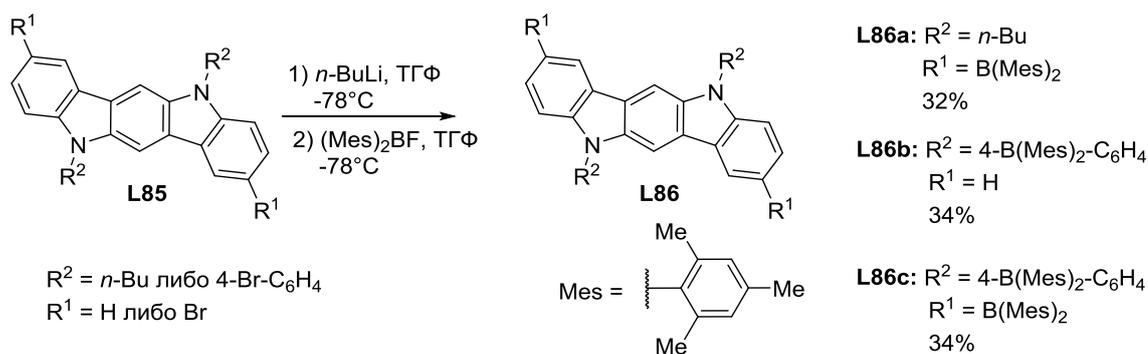
В других работах был описан синтез индоло[3,2-*b*]карбазолов **L82** и **L84** с заместителями при С-2,8 и С-6,12. Соединения **L82a,b,c** были получены путем палладий-катализируемого кросс-сочетания 2,8-диброминдоло[3,2-*b*]карбазола **L81** с тремя различными арилборными кислотами [9]. Тогда как 6,12-диарилзамещенный индоло[3,2-*b*]карбазол **L84** был получен с очень низким выходом из альдегида **L83** путем его конденсации с индолом **L21** [65] (Схема 1.30).

Схема 1.30



Введение димезитилборного остатка в различные положения индоло[3,2-*b*]карбазола **L85** открыло путь к группе соединений **L86a-c** (Схема 1.31) [66,10]. Также были описаны системы, в которых при С-2 положении индоло[3,2-*b*]карбазола находится бензотиазольный фрагмент, а при С-8 атоме - димезитилборный [67].

Схема 1.31

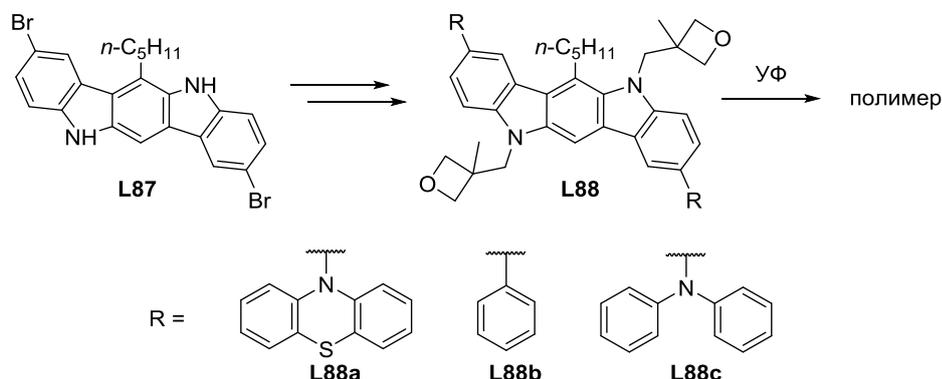


1.3.2. Полимеры на основе индоло[3,2-*b*]карбазолов, применяемые в качестве рабочих компонентов устройств органической электроники

В ряде работ получены полимеры на основе индоло[3,2-*b*]карбазолов, перспективные в качестве материалов с дырочной проводимостью и светоизлучающего слоя в ОСИД. Например, для получения мономеров дигалогированный индоло[3,2-*b*]карбазол **L87** был проалкилирован по атомам азота и вовлечен в аминирование по Бухвальду-Хартвику с об-

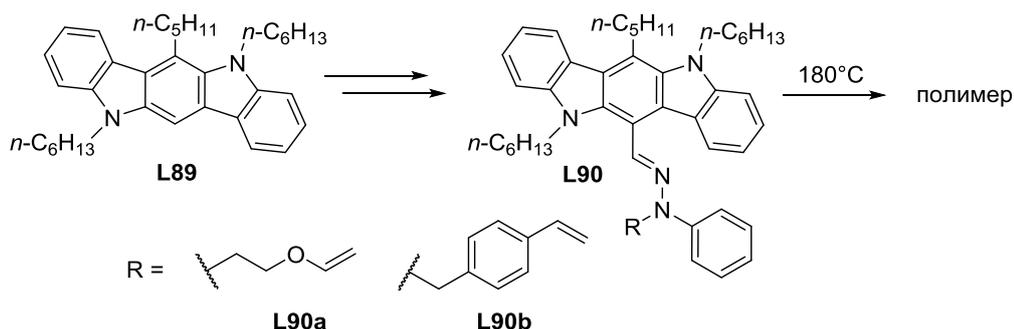
разованием индоло[3,2-*b*]карбазолов **L88a-c**, облучением которых были получены соответствующие полимеры (Схема 1.32) [5].

Схема 1.32



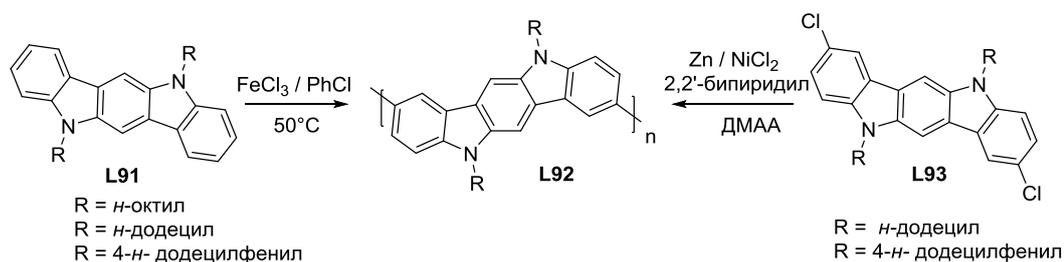
Индоло[3,2-*b*]карбазол **L89** был функционализирован гидразонным остатком с образованием соединений **L90a,b**. При этом использовались гидразонные функции, содержащие оксетановый и винильный фрагменты, способные к полимеризации при повышенных температурах (180°C) с образованием устойчивых полимерных структур (Схема 1.33) [7].

Схема 1.33



Имеются примеры получения гомополимеров из индоло[3,2-*b*]карбазольных фрагментов. В случае использования *N,N'*-диалкилзамещенного индоло[3,2-*b*]карбазола **L91** в условиях окислительной полимеризации под действием FeCl_3 , получался «пара-полимер» **L92**, что подразумевает сшивку индоло[3,2-*b*]карбазольных фрагментов по 2,8-положениям. Также полимер **L92** был получен при дегалогенировании 2,8-дихлорпроизводного **L93** восстановительной системой металлический цинк-хлорид никеля (Схема 1.34) [13].

Схема 1.34



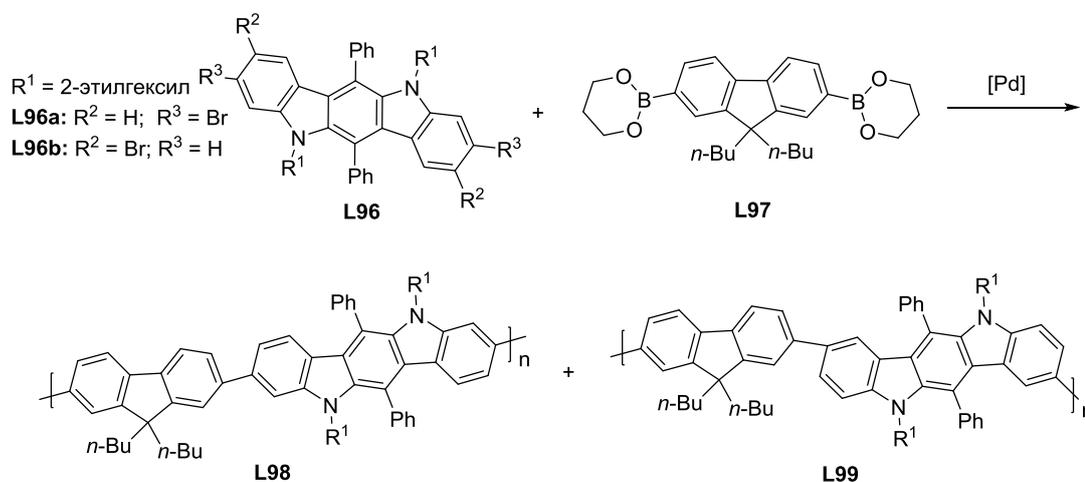
В случае восстановительного дехлорирования 3,9-дихлориндоло[3,2-*b*]карбазолов **L94** были получены «мета-полимеры» **L95** (Схема 1.35). Спектры поглощения пара-полимеров сходны со спектрами незамещенного индоло[3,2-*b*]карбазола (поглощение возникает при 370 нм в ТГФ). С другой стороны, мета-полимеры показали возникновение поглощения в ТГФ при 450 нм. Авторы связывают этот сдвиг поглощения с возникновением эффективного π -сопряжения индоло[3,2-*b*]карбазольных фрагментов [13].

Схема 1.35



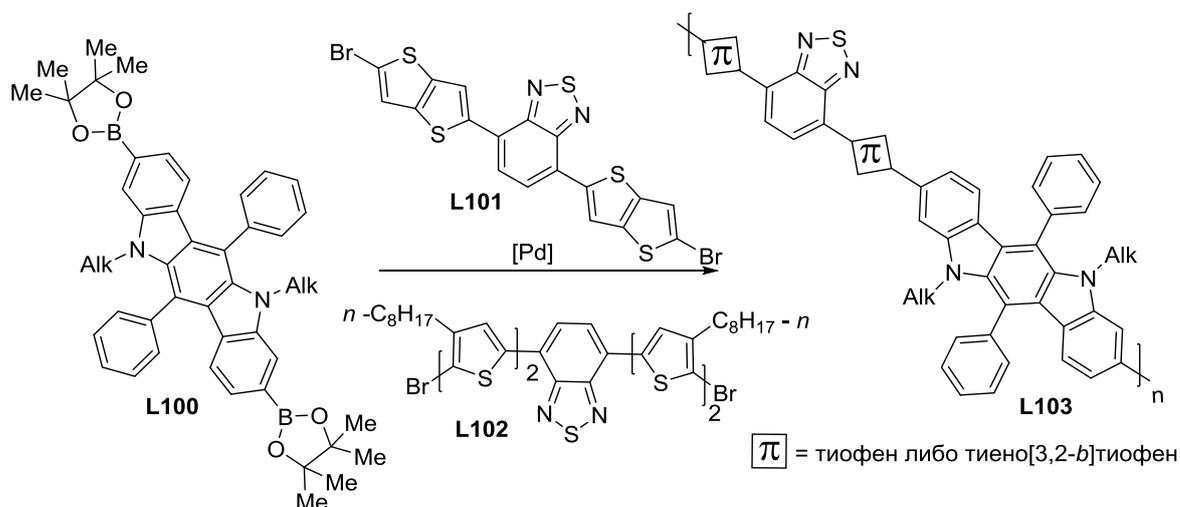
Сополимеризация 2,8- и 3,9-диброминдоло[3,2-*b*]карбазолов **L96a,b** с 9,9-дибутилфлуореном **L97** привела к образованию сополимеров **L98** и **L99** (Схема 1.36). Пики поглощения (в ТГФ) наблюдались при 357 нм для **L98** (2,8-изомер) и 392 нм для **L99** (3,9-изомер). Пики фотолюминесценции при 437 нм (**L98**) и 457 нм (**L99**) (в ТГФ) [75].

Схема 1.36



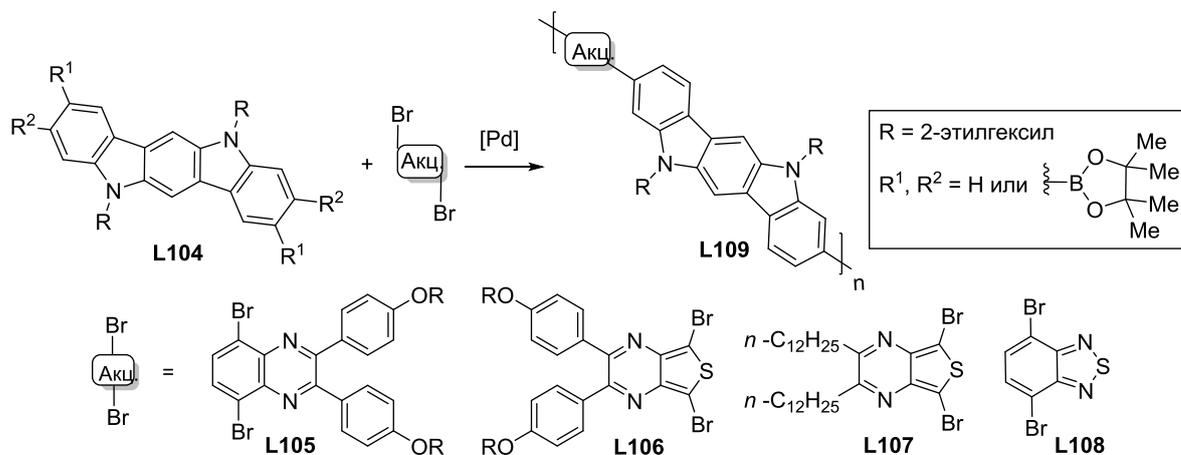
В двух других работах получены сополимеры, содержащие индоло[3,2-*b*]карбазол **L100** в качестве донорной части и бензотиадиазол в качестве акцепторной. Получены полимеры с тиено[3,2-*b*]тиофеновым спейсером **L101** [69] и с алкилтиофеновым **L102** [70] (Схема 1.37). Полимер **L103** с тиофеновым спейсером имеет пик поглощения в хлороформе при 538 нм и слабое поглощение при 650 нм. Система **L103** с тиено[3,2-*b*]тиофеновым спейсером имеет два пика поглощения, при 420 нм и 570 нм (в растворе дихлорбензола и в тонкой пленке), а также поглощает при 675 нм [69,70]. Аналогичные примеры представлены в работе [71].

Схема 1.37



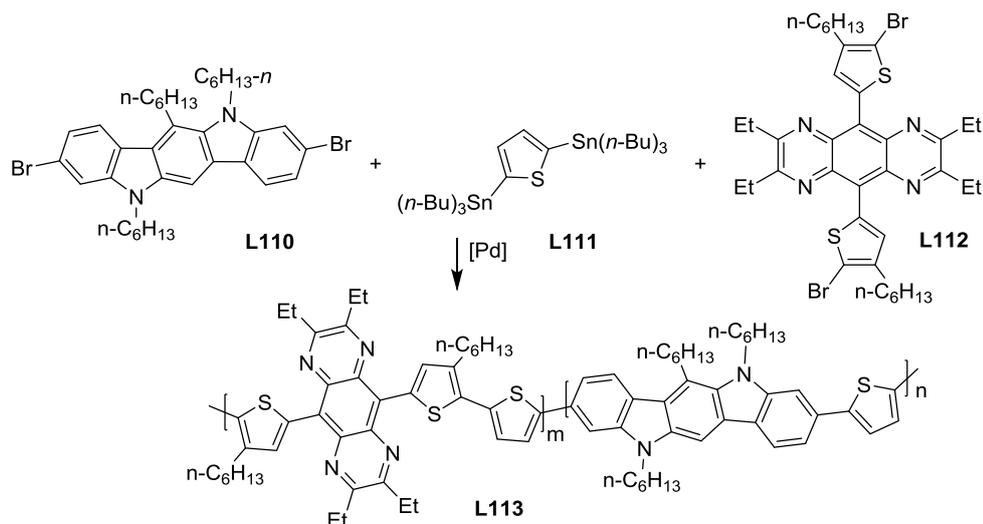
Исходя из 2,8- и 3,9-дигалогенированных эфиров индоло[3,2-*b*]карбазола **L104a,b** (донорный фрагмент) и дигалогенированных акцепторных систем **L105 - L108** посредством реакции кросс-сочетания по Сузуки были получены сополимеры **L109a-d** (Схема 1.38) [72].

Схема 1.38



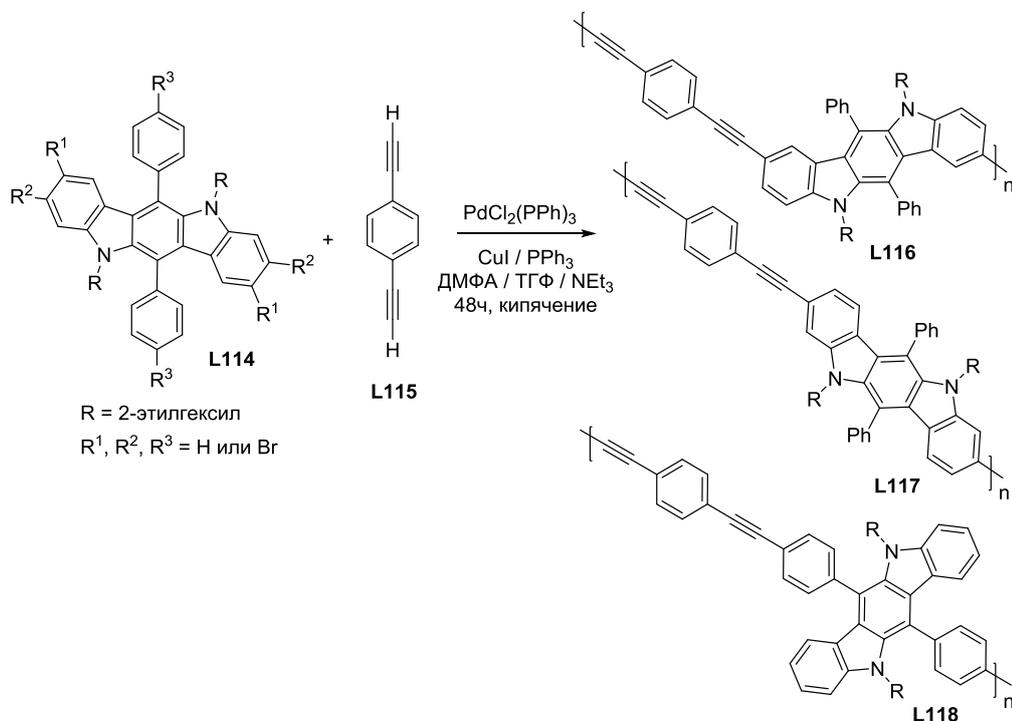
В рамках другого исследования были приготовлены сополимеры индоло[3,2-*b*]карбазола **L110** с пиазино[2,3-*g*]хиноксалином **L112** путем сочетания по Стилле соответствующих дигалогенированных с бис-(три-*n*-бутилолово)тиофеном **L111** (Схема 1.39). Соответствующие полимеры **L113** имеют поглощение в области 800 нм (в ТГФ) [73].

Схема 1.39



Путем сочетания по Соногашире получены полимеры из bromированных индоло[3,2-*b*]карбазолов **L114a-c** и 1,4-диэтинилбензола **L115** (Схема 1.40). Все указанные полимеры **L116-L118** поглощают в области 470 нм (в хлороформе и в пленке). Пики поглощения локализованы около 350 нм для **L116** и **L118** полимеров. Мета-полимер **L117** имеет пик поглощения при 400 нм. Также было найдено, что полимеризация лучше всего реализуется для 3,9-дизамещенных и для полимеров со спейсером, дающим наиболее эффективную цепь сопряжения [74].

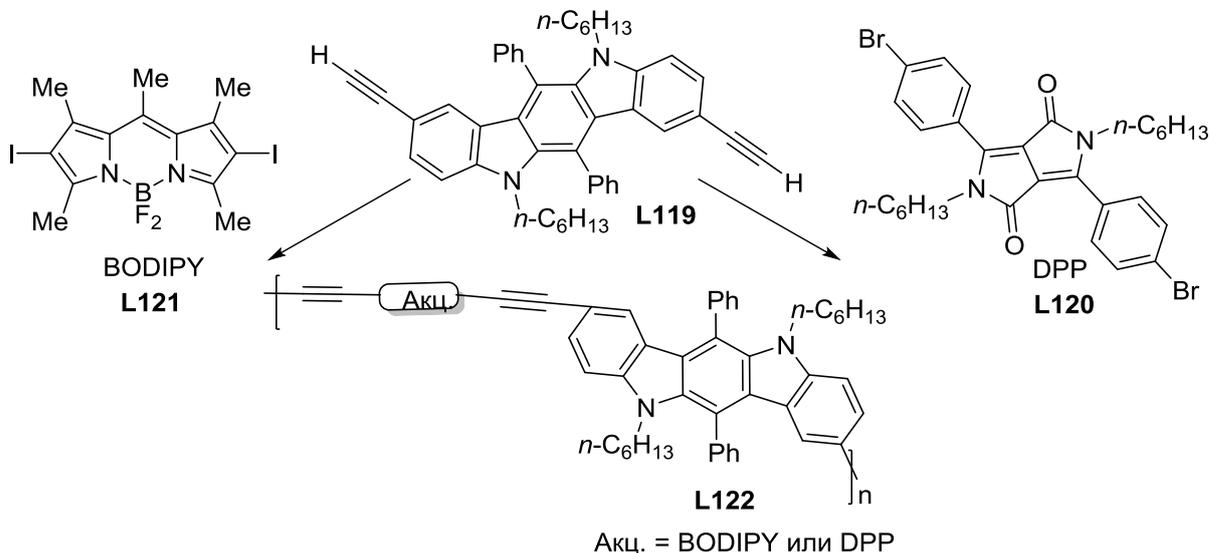
Схема 1.40



Дехан с сотр. синтезировали полимеры путем кросс-сочетания по Соногашире 2,8-диалкинилиндоло[3,2-*b*]карбазола **L119** и галогенированных акцепторных систем, таких

как BODIPY **L121** и DPP (дикетопирроло[3,4-с]пиррола) **L120** (Схема 1.41). Полимеры, функционализированные DPP, показали пики поглощения при 505 и 600 нм. Полимер с BODIPY-фрагментом имеет пик поглощения при 536 нм и при 700 нм (в хлороформе) [75].

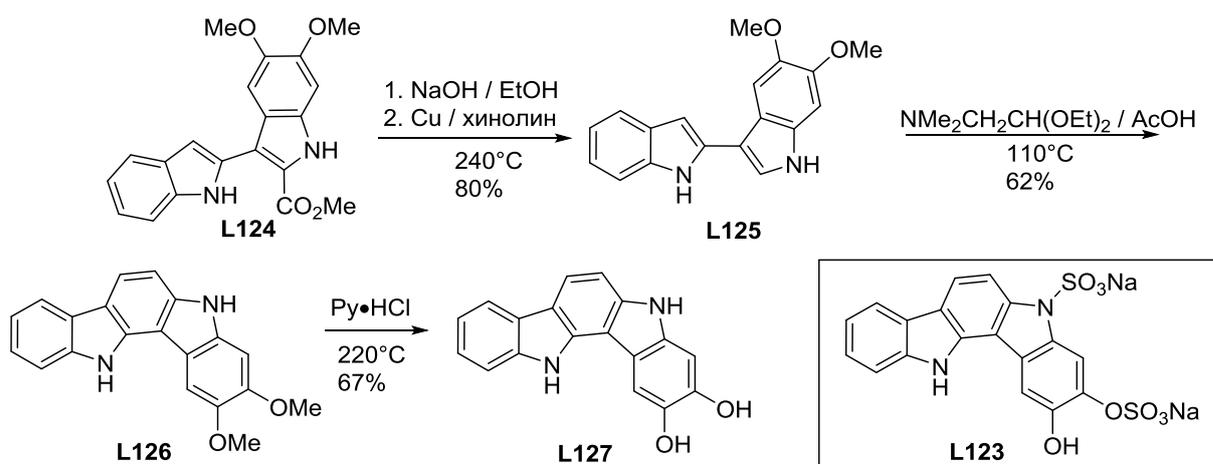
Схема 1.41



1.4. Синтез индоло[3,2-а]карбазолов

Система индоло[3,2-а]карбазола мало изучена, но известны ее природные производные, найденные сравнительно недавно. Например, исследование состава водного экстракта губки *Ancorina sp.* привело к обнаружению сульфированного индолокарбазольного алкалоида анкориназола **L123** [76]. В другой работе был предложен синтетический подход к получению этого природного соединения [77]. Необходимый 2,3'-дииндолил **L124** был получен с выходом 68% обработкой оксиндола и метилового эфира 5,6-диметоксииндол-2-карбоновой кислоты ангидридом трифторметансульфокислоты. Омыление эфира **L124** с последующим декарбокислированием привело к полупродукту **L125**, который затем был циклизирован в индоло[3,2-а]карбазол **L126** (Схема 1.42). Деметилированием соединения **L126** под действием солянокислого пиридина было получено вещество **L127**, являющееся несulfированным анкориназолом [78].

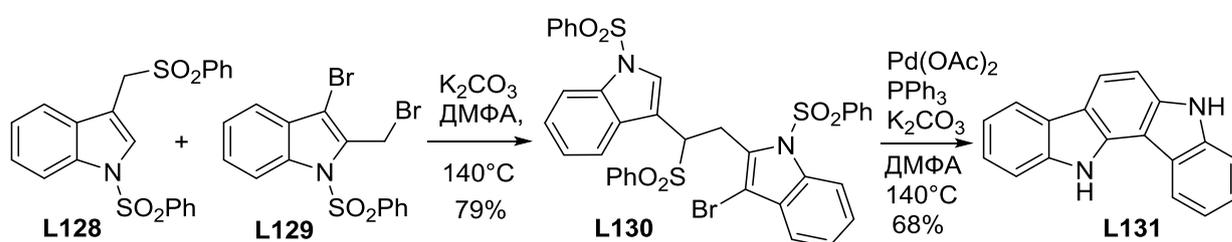
Схема 1.42



Индоло[3,2-*a*]карбазольные производные также найдены в качестве побочных продуктов реакции индола с малеоимидами в кипящей уксусной кислоте [79,80,81]. Помимо этого, в работе [82] было показано, что ароматические 1,2-дикетоны (производные бензила) взаимодействуют с индолом при кипячении в толуоле в присутствии *p*-толуолсульфокислоты, давая индоло[3,2-*a*]карбазолы, имеющие два ароматических заместителя в центральном бензольном ядре. Использование алифатического дикетона (2,3-бутандиона) привело к низкому выходу желаемого 6,7-диметилиндоло[3,2-*a*]карбазола [82].

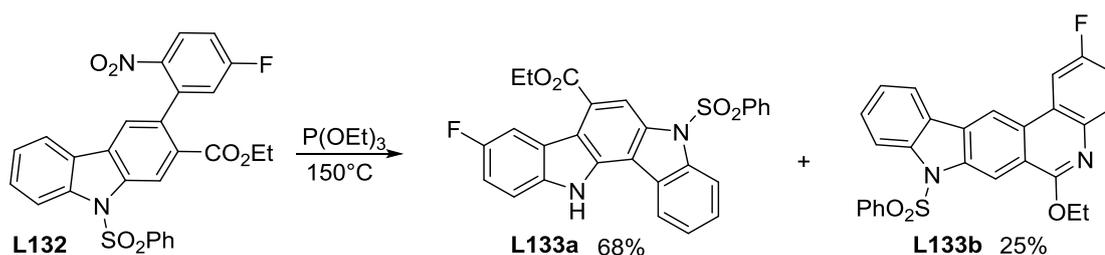
Известен метод синтеза незамещенного 5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазола **L131** исходя из двух индольных фрагментов **L128** и **L129**, содержащих необходимые заместители в своих структурах (Схема 1.43). Ключевой интермедиат **L130** подвергают Pd-катализируемой циклизации в целевой продукт **L131** [83].

Схема 1.43



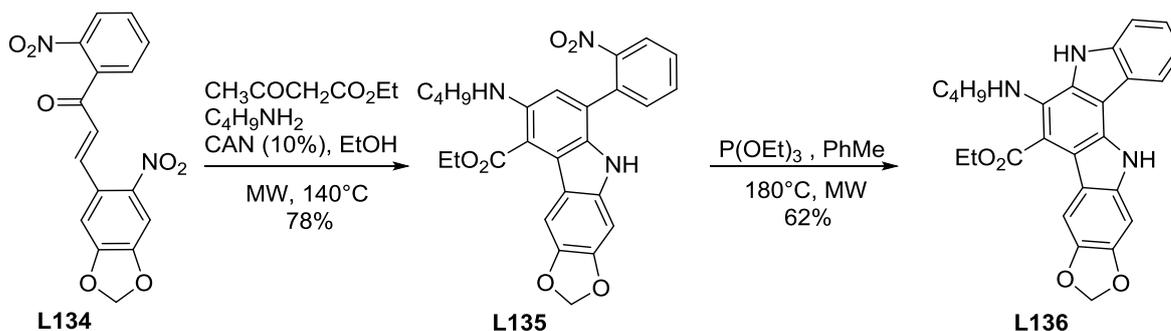
Показана возможность аннелирования индольного фрагмента к карбазольному посредством реакции Кадогана, исходя, например, из нитропроизводного **L132**. Однако такой путь синтеза приводит к смеси изомерных продуктов **L133a** и **L133b**, что делает упомянутый подход неудобным с практической точки зрения (Схема 1.44) [84].

Схема 1.44



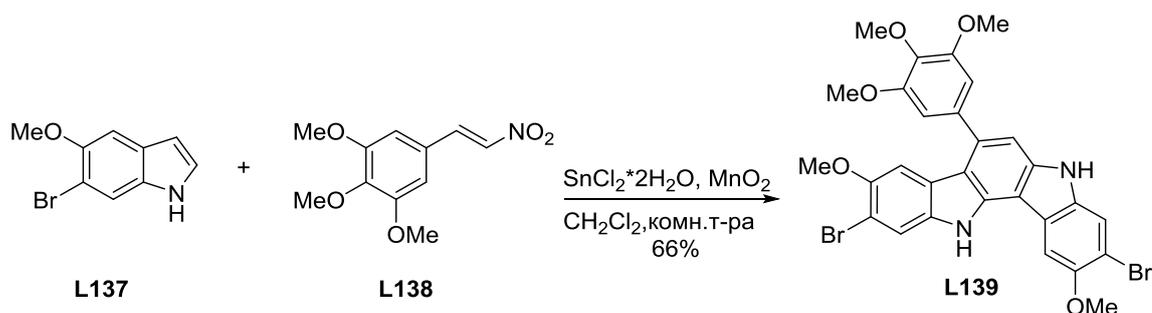
Аналогичным путем может быть получена структура **L136** с хорошим выходом. Нитропроизводное **L135** получают в ходе реализации трехкомпонентной реакции под действием гексанитроцерата(IV) аммония (CAN) без выделения промежуточных продуктов конденсации, исходя из халкона **L134**, этилацетоацетата и бутиламина (Схема 1.45) [85].

Схема 1.45



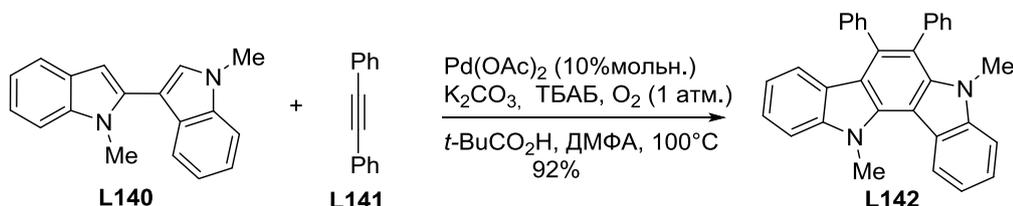
В работе [86] показана возможность проведения шестиступенчатого синтеза, позволяющего получать 7-фенилиндоло[3,2-*a*]карбазол **L139** с хорошим выходом исходя из индола **L137** и 2-нитростирола **L138** под действием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве мягкой кислоты Льюиса и MnO_2 в качестве окислителя. Реакцию проводят в дихлорметане при комнатной температуре без выделения промежуточных продуктов (Схема 1.46).

Схема 1.46



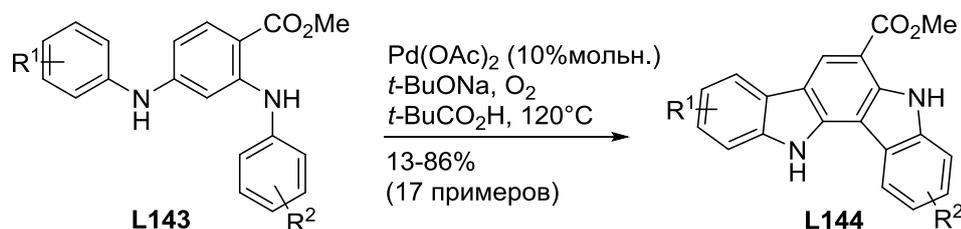
Разработан подход к синтезу 6,7-дифенилиндоло[3,2-*a*]карбазола **L142** исходя из 2,3'-бисиндола **L140** и дифенилацетилена **L141**. Метод заключается в сборке путем диенового синтеза центрального дигидробензольного кольца индолокарбазольной системы с последующей его Pd-катализируемой окислительной ароматизацией (Схема 1.47) [87].

Схема 1.47



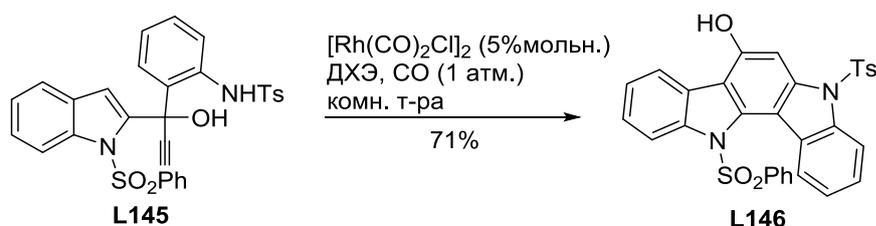
Возможен также и подход, заключающийся в формировании пиррольных колец индолокарбазола. Изначально проводят арилирование замещенных анилинов 2,4-дибромбензойной кислотой с образованием продуктов **L143**, которые затем подвергают окислительной Pd-катализируемой циклизации в продукты **L144** (Схема 1.48) [88].

Схема 1.48



Исходя из индольного производного **L145** может быть получено 6-гидроксипроизводное индолокарбазола **L146**. Исходный субстрат **L145** подвергают карбонилированию монооксидом углерода с последующей циклизацией на родиевом катализаторе (Схема 1.49) [89].

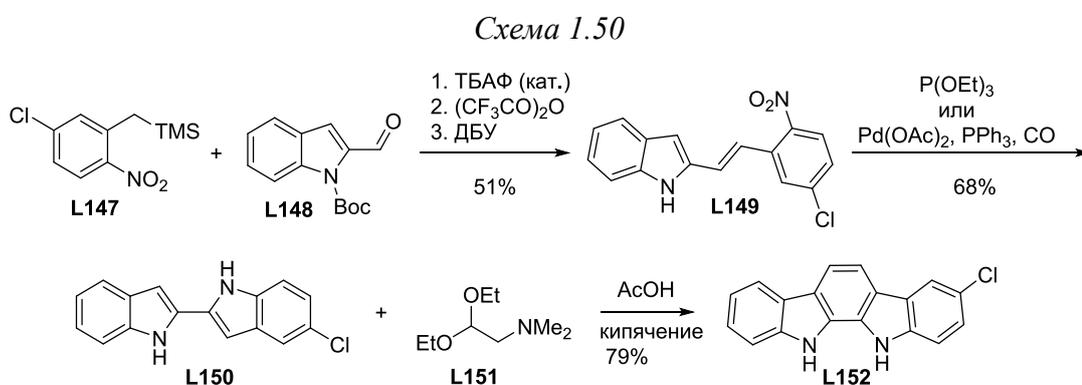
Схема 1.49



1.5. Синтез индоло[2,3-*a*]карбазолов

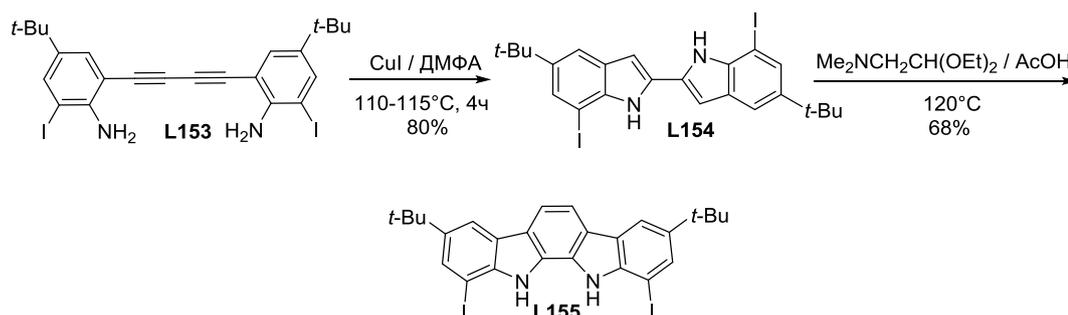
Большинство известных путей синтеза производных индоло[2,3-*a*]карбазола заключается либо в формировании индолокарбазольного каркаса за счет замыкания индольного цикла, либо за счет конструирования центрального карбоциклического ядра исходя из бииндола, либо из сочетания этих двух стратегий. Модифицирование уже имеющегося индоло[2,3-*a*]карбазольного каркаса подразумевает наличие в нем функциональных групп, способных к дальнейшим трансформациям. Каждая стратегия выбирается с учетом конечной цели.

Несимметрично замещенные индоло[2,3-*a*]карбазолы были получены в [90]. В приведенном примере нитропроизводное **L147** конденсируют с индол-2-карбальдегидом **L148** в присутствии тетрабутиламмония фторида (ТБАФ) с последующим элиминированием в присутствии основания получают стирольное соединение **L149**, которое далее по реакции Кадогана [91] циклизуют в 2,2'-дииндолил **L150**. Это вещество далее трансформируют в природное соединение чипаназол I (выделенное из цианобактерии *Tolypothrix tjipanansensis*) **L152** [92] путем нагревания диэтилацетала *N,N*-диметиламиноацетальдегида в уксусной кислоте [93] по аналогии с процессом получения из 2,3-дииндолила индоло[3,2-*a*]карбазола (Схема 1.50).



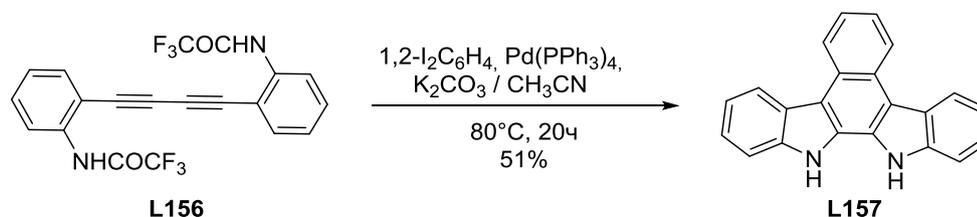
В другой работе описан синтез системы **L155**, способной к координированию фторид- и хлорид-анионов за счет образования водородных связей. Например, двойная медь-катализируемая циклизация диацетилена **L153** приводит к образованию 2,2'-дииндолила **L154**, который затем при нагревании **L154** с диэтилацеталем *N,N*-диметиламиноацетальдегида в уксусной кислоте циклизуется в индолокарбазол **L155** (Схема 1.51) [94].

Схема 1.51



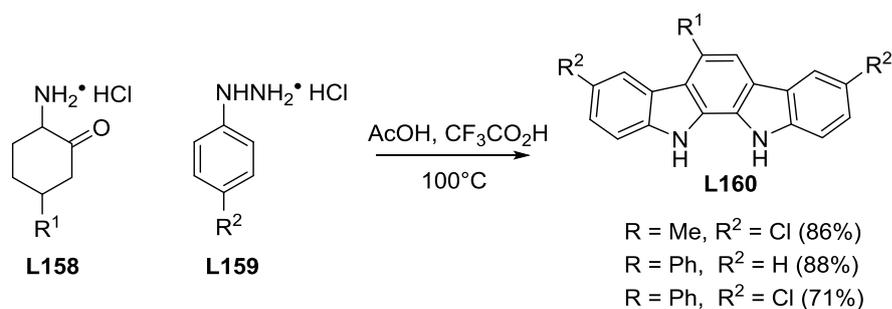
Диацетилен **L156** был использован в качестве исходного материала для проведения палладий-катализируемого аннелирования 1,2-дйодбензола к двум индольным фрагментам с построением центрального бензольного кольца, которое являлось ключевой реакцией образования индола[2,3-*a*]карбазола **L157** с выходом 51% (Схема 1.52) [95].

Схема 1.52



Большая группа (16 примеров) симметричных индола[2,3-*a*]карбазолов была получена в рамках индолизации по Фишеру фенилгидразонов (из фенилгидразинов **L159**) 2-аминоциклогексанонов **L158** в смесях уксусной и трифторуксусной кислот с образованием продуктов **L160** (Схема 1.53) [96]. Индола[2,3-*a*]пирроло[*c*]карбазольный алкалоид аркарияфлавин А [97] был получен с привлечением фишеровского подхода и циклизации по Кадогану [91]. Также были получены его метоксипроизводные [49]. Двойная индолизация по Фишеру между циклогександионом-1,2 и замещенными фенилгидразинами позволила получить серии симметричных 3,8- или 1,10-дизамещенных индола[2,3-*a*]карбазолов [99].

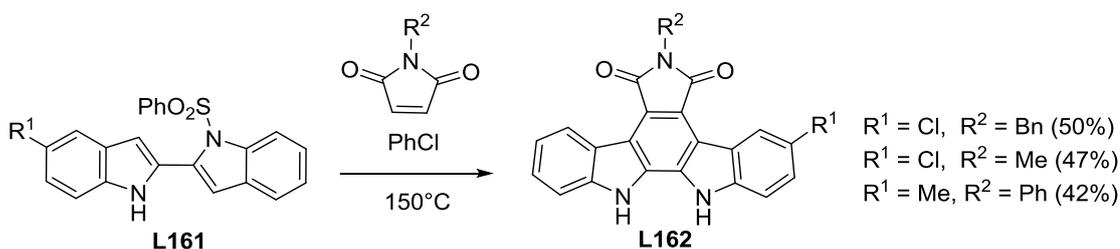
Схема 1.53



Попытки использования реакций циклоприсоединения между 2,2'-дииндолилами и ацетиленами имели мало успеха, поскольку выходы индоло[2,3-*a*]карбазолов были очень низки. В связи с этим обстоятельством вместо [4+2] электроциклизации чаще используют двухстадийный процесс, включающий в себя присоединение по Михаэлю и циклизацию полученного интермедиата [90].

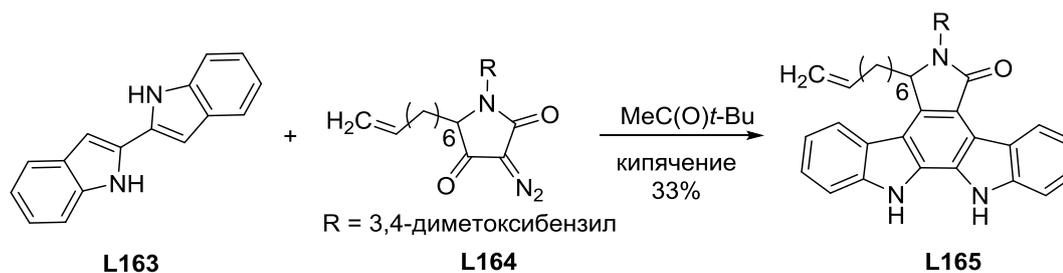
Нагреванием моно-*N*-фенилсульфонированного 2,2'-дииндолила **L161** [7] с *N*-алкилированными малеоимидами были получены производные индоло[2,3-*a*]пирроло[*c*]карбазола **L162** (Схема 1.54) [100].

Схема 1.54

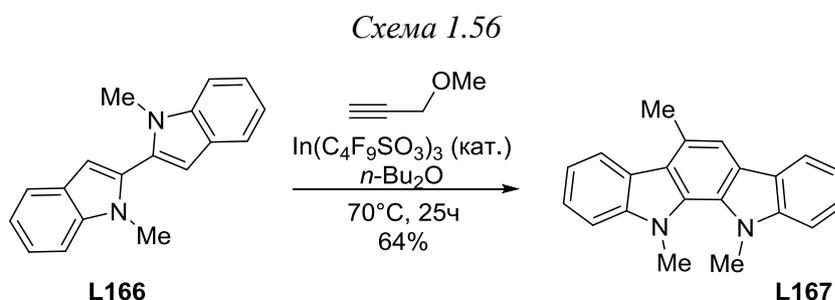


Обработка 2,2'-дииндолила **L163** [101] диазокетоном **L164** (DMB = 3,4-диметоксибензил) дает с умеренным выходом соединение **L165** (Схема 1.55). Серия аналогичных соединений была получена в результате последовательно проведенных реакций C–N сочетания, электроциклизации и ароматизации [102]. В ходе многостадийного синтеза с применением 2,2'-дииндолила **L163** и *N*-бензоилтетрамовой кислоты в присутствии эфира трифторида бора был получен 3-алкенил-2,2'-дииндолильный интермедиат, превращенный затем в агликон индоло[2,3-*a*]пирроло[*c*]карбазольного алкалоида стауроспорина [103] путем его фотоциклизации [104]. Дополнительно к этому, алкалоид аркарияфлавин А [104] был приготовлен нестандартным путем через *n*-Bu₃P-катализируемую реакцию между 3,4-диброммалеоимидом и [1,2,7,8]тетратиа-макроциклом, содержащим четыре индольных фрагмента [105], полученным из 2,2'-дииндолила **L163** [106], с последующей экструзией серы из интермедиата 1,4-дитиацина [107].

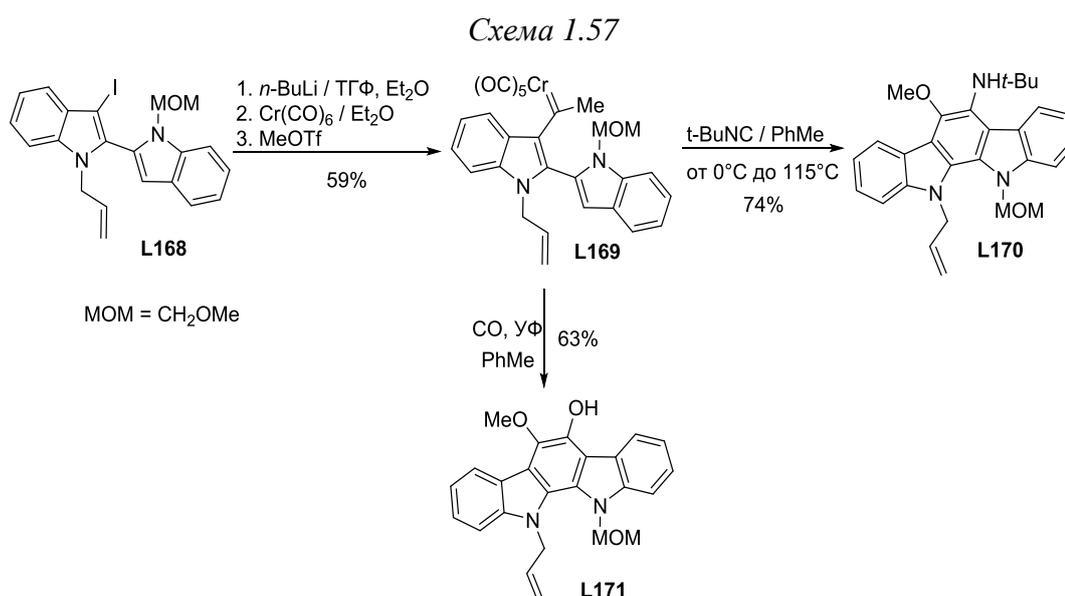
Схема 1.55



В части исследования, посвященного получению аннелированных карбазолов из 2-арилиндолов и простых пропаргильных эфиров, показано, что взаимодействие *N,N'*-диметил-2,2'-дииндолила **L166** с метилпропаргильным эфиром в присутствии сильной кислоты Льюиса нонафлата индия (III) приводит к образованию индолоккарбазола **L167** с умеренным выходом (Схема 1.56) [108].

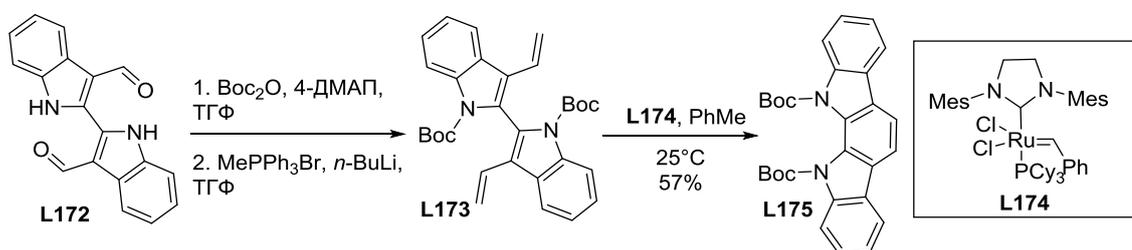


Различные несимметрично замещенные индоло[2,3-*a*]карбазолы, содержащие метильную, аллильную, MOM- или Вос-функции при атомах азота были получены из хром-карбеновых комплексов, получаемых из 3-йод-2,2'-дииндолилов, в свою очередь приготовленных из 2-йодиндола и индол-2-борных кислот по реакции Сузуки с последующим йодированием по положению С-3. Например 2,2'-дииндолил **L168** был переведен в хром-карбеновый комплекс **L169** и обработан затем третбутилизотиоцианидом с образованием индоло[2,3-*a*]карбазола **L170**, либо продукта окисления **L171** в случае облучения соединения **L169** в присутствии монооксида углерода (Схема 1.57) [109]. Несмотря на то, что такой подход содержит в себе не очень удобные синтетические операции, он позволяет получать весьма интересные индоло[2,3-*a*]карбазольные производные.



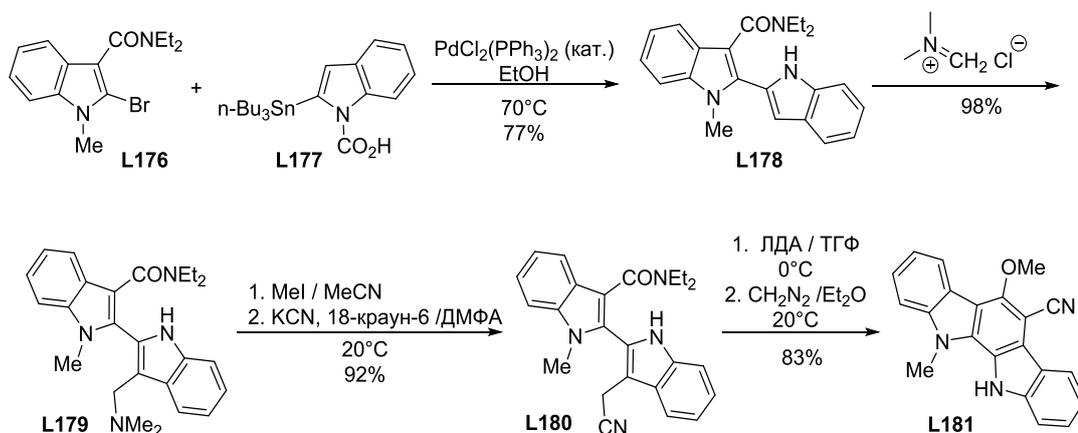
Ранее описанный диальдегид **L172** [101] был выбран в качестве отправной точки для синтеза индолокарбазола путем циклизации. В соединение **L172** была введена защитная группа (Boc) и проведено формирование алкенового фрагмента по реакции Виттига с получением продукта **L173**, из которого под действием катализатора Граббса **L174** был получен индоло[2,3-*a*]карбазол **L175** (Схема 1.58) [110]. Другой путь, включающий в себя получение 2,2'-дииндолил-3,3'-дикарбальдегидов путем димеризации доступных индол-3-карбальдегидов под действием реагента одноэлектронного переноса SmI_2 , последующей обработкой полученного продукта гидразином в кипящем ТГФ и экструзии молекулы азота, позволяет получить симметрично замещенные индоло[2,3-*a*]карбазолы [111].

Схема 1.58



Кросс-сочетание по Стилле двух индольных фрагментов **L176** и **L177** приводит к 2,2'-дииндолилу **L158**, обработка которого солью Эшенмозера (реагент для диметиламинометилирования) дает производное грамина **L179** (Схема 1.59). Кватернизация аминного фрагмента с последующим нуклеофильным замещением цианид-анионом приводит к соединению **L180**, которое далее циклизуется и *O*-метилируется с образованием алкалоида **L181** [112].

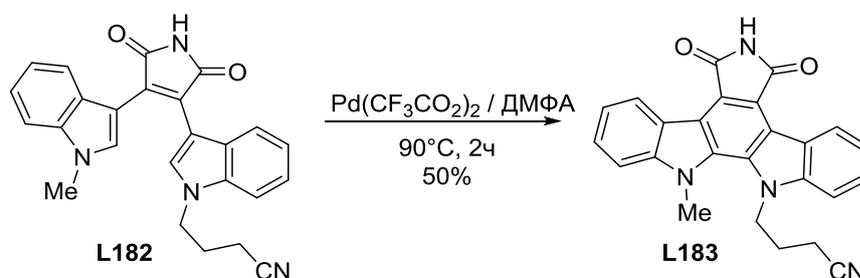
Схема 1.59



Ряд подходов к формированию индоло[2,3-*a*]карбазольного каркаса подразумевает непосредственное образование связи с С-2 положением индола в бис(индол-3-ил)малеоимидах, являющихся доступными соединениями, получаемыми конденсацией в

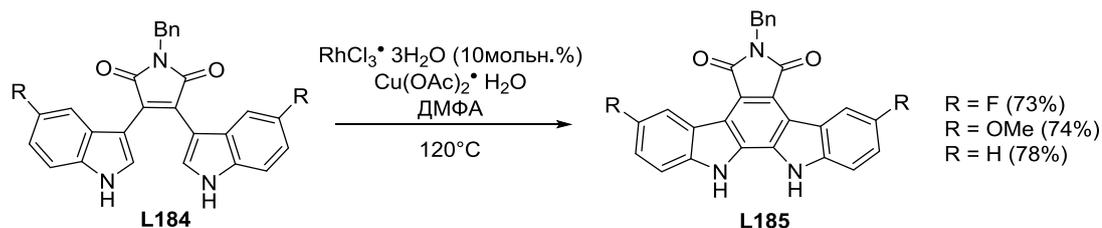
присутствии основания (индол-3-ил)ацетамидов и (индол-3-ил)глиоксилатов[113]. Например, бис(индол-3-ил)малеоимид **L182** был циклизован под действием трифторацетата палладия (II) в продукт **L183** (Схема 1.60). Сходная циклизация аналога **L182**, содержащего цианометильную группу, привела к желаемому индолокарбазолу с очень низким выходом (8%)[114]. Наличие цианоэтильной группы не увеличило выхода [115]. Высокие выходы циклизации бис(индол-3-ил)малеоимидов под действием трифторацетата палладия (II) (80-94%) наблюдались в случае наличия скрытой аминопропильной функции при одном из атомов азота [116]. Надо отметить, что все примеры циклизаций были проведены с пятикратным избытком палладиевого реагента, поскольку другие попытки увеличить конверсию оказались безуспешны[115]. Эти факты демонстрируют существенное ограничение данной синтетической стратегии.

Схема 1.60



Имеется ряд примеров аналогичных циклизаций в более экономически целесообразных условиях. Например, бис(индол-3-ил)малеоимид **L184**, полученный из индола и бис(триметилсилил)амида лития (LHMDS) в толуоле с последующей обработкой полученной соли 1-бензил-2,3-диброммалеоимидом, был подвергнут окислительной циклизации с применением катализатора $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10 мол%) в присутствии 1.1 эквивалента $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с получением целевой молекулы **L185** с хорошим выходом (Схема 1.61) [117]. Прекрасные результаты на аналогичных субстратах были достигнуты при использовании окислительной смеси $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 мол%) и CuCl_2 (1 экв.) в горячем ДМФА в присутствии воздуха, что было подтверждено проведением загрузки бис(индол-3-ил)малеоимида в количестве 100 г [118]. Более того, трифторацетат фенилиодония (PIFA) в сочетании с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ также способен окислительно циклизовать бис(индол-3-ил)малеоимиды в индоло[2,3-*a*]пирроло[*c*]карбазолы с хорошими выходами [119].

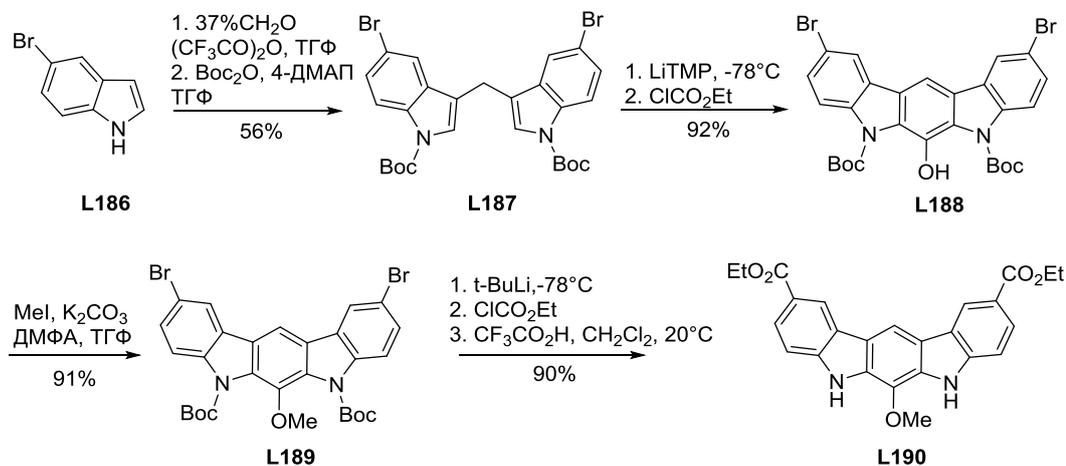
Схема 1.61



1.6. Синтез индоло[2,3-*b*]карбазолов

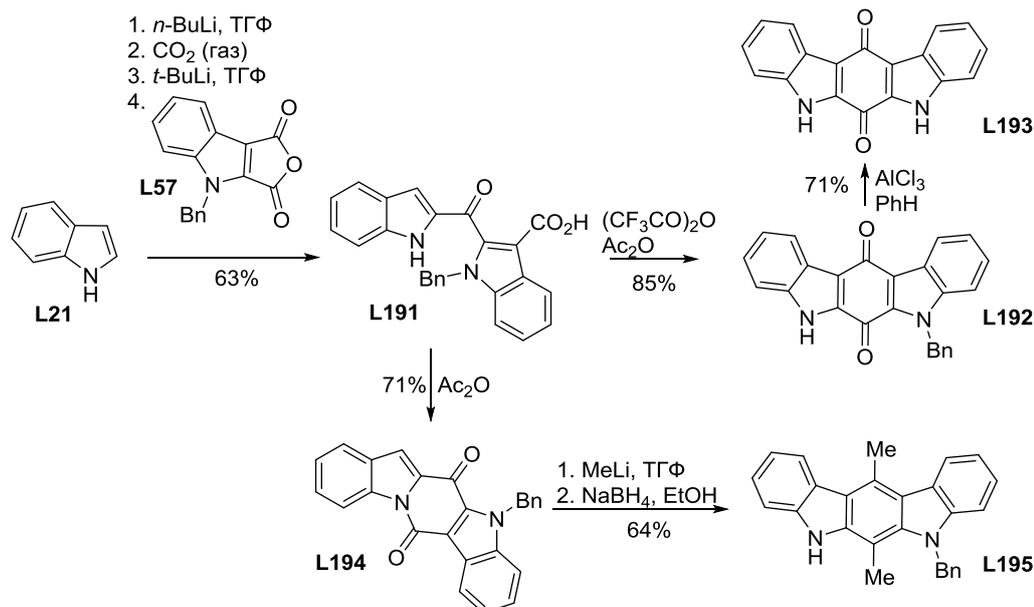
Имеется совсем немного исследований, посвященных индоло[2,3-*b*]карбазолам. Например, индоло[2,3-*b*]карбазол-2,10-дикарбоновая кислота SR13668 **L213** была предложена в качестве противоракового препарата. Это соединение получено из 5-броминдола **L186** через 3,3'-дииндолилметан (получен взаимодействием 5-броминдола с формальдегидом в трифторуксусной кислоте), Вос-защита которого дает полупродукт **L187**, циклизуемый в индоло[2,3-*b*]карбазол **L188** (Схема 1.62). Затем производится О-алкилирование, двойное металлирование, обработка этилхлорформиатом и снятие защитной группы [120]. В качестве агента, предупреждающего рак, **L190** предложен также в работе [121].

Схема 1.62



Аналогичным путем может быть трансформирован 2-(1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-2-ил)оксоацетат [122]. Полный синтез индоло[2,3-*b*]карбазол-6,12-дионон из индола предложен в [123] (Схема 1.63).

Схема 1.63

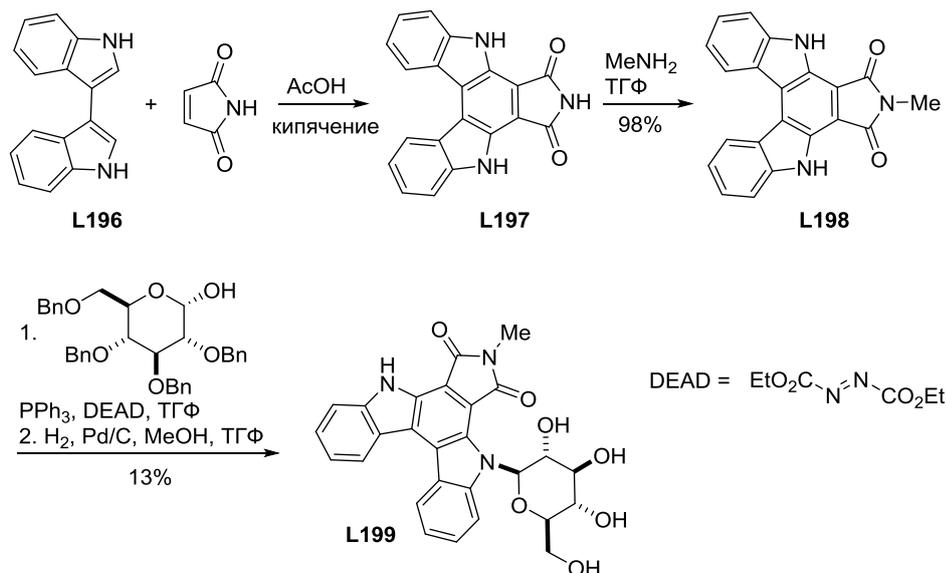


Индол обрабатывали согласно подходу Катрицкого [124] с получением *N*-защищенного 2-литоиндола, который вводили в реакцию с ангидридом **L57** [125] и получали кетокислоту **L191** (при этом в незначительном количестве образовывался побочный продукт, содержащий 3 индольных фрагмента). Циклизация вещества **L191** при действии смеси трифторуксусного и уксусного ангидридов (1:5) приводила к получению моно-*N*-бензилированного хинона **L192**, защитная группа в котором может быть удалена действием AlCl_3 в бензоле с образованием соединения **L193**. Кипячение **L191** в чистом уксусном ангидриде приводит к альтернативному продукту **L194** (Схема 1.63). Тем не менее, из соединения **L191** можно получить индоло[2,3-*b*]карбазол **L195** путем обработки его избытком метиллития с последующей ароматизацией под действием борогидрида натрия в этаноле [123].

1.7. Синтез индоло[2,3-*c*]карбазолов

Информация по данному классу индолокарбазолов очень скудна. Например, циклизация 3,3'-бисиндола **L196** с малеоимидом в горячей уксусной кислоте дает гексациклическое соединение **L197** [126], нагревание которого в запаянной трубке с метиламином приводит к *N*-метильному производному **L198** (Схема 1.64). Гликозилирование согласно методике Мицунобу с последующим удалением бензильных групп дает индоло[2,3-*b*]карбазольное производное **L199** (аналогичным путем можно приготовить ди-*N*-замещенное производное).

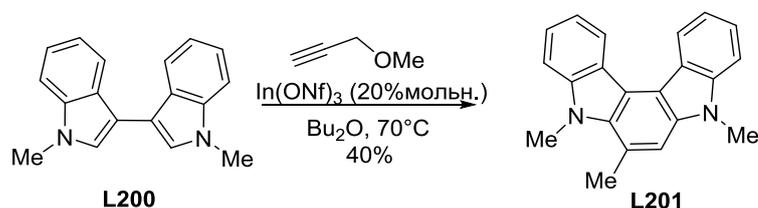
Схема 1.64



Соединение **L198** оказалось активно в качестве ингибитора топоизомеразы- I [127].

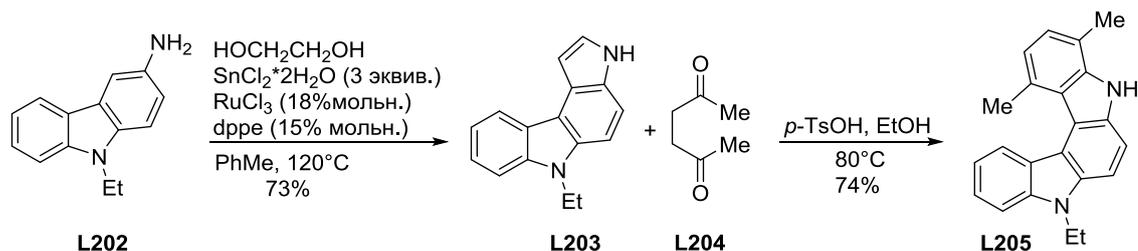
Другой подход, также заключающийся в образовании центрального бензольного кольца, базируется на 3,3'-бисиндоле, и включает в себя присоединение (метоксиметил)ацетилена под действием мягкой кислоты Льюиса (Схема 1.65) [128].

Схема 1.65



Показана возможность последовательного аннелирования индольного фрагмента к карбазольному исходя из 9-этил-3-аминокарбазола **L202**. На первой стадии **L202** обрабатывают этиленгликолем и каталитической парой хлоридов Ru (III) и Sn (II), при этом формируется пиррольный цикл соединения **L203**, которое далее вводят в циклоконденсацию с 2,5-гександионом **L204** в кислой среде и получают производное **L205** (Схема 1.66) [129].

Схема 1.66



В дополнение следует отметить, что индоло[2,3-*c*]карбазольная система образуется в качестве побочного продукта при синтезе индоло[3,2-*b*]карбазолов по Фишеру из бис(фенилгидразонов) циклогександиона-1,4 [129].

Таким образом, наиболее изученными являются производные индоло[3,2-*b*]карбазола (И[3,2-*b*]КЗ), а также индоло[3,2-*a*]карбазола (И[3,2-*a*]КЗ). Это обстоятельство связано с востребованностью производных этих двух классов ИКЗ в качестве активных компонентов устройств органической электроники благодаря их высокой физико-химической стабильности. Остальные три класса ИКЗ изучены слабо, а их производные представляют интерес, главным образом, для медицинской химии. Кроме того, проведенный анализ литературы показал, что авторы большинства работ ограничиваются сборкой каркаса ИКЗ из синтонов, несущих в своей структуре необходимые функциональные группы.

В целом, можно заключить, что химические свойства индоло[3,2-*b*]карбазолов, и, особенно, индоло[3,2-*a*]карбазолов, изучены не достаточно. Поэтому требуется разработка общих синтетических подходов к модификации уже готовых каркасов двух этих классов ИКЗ с целью увеличения синтетической доступности получаемых производных.

Глава 2. Результаты и обсуждения

В ходе изучения литературных данных, касающихся приемов построения пяти классов изомерных индолокарбазолов (ИКЗ), мы остановили свое внимание на двух из них, а именно на классе индоло[3,2-*b*]карбазолов (И[3,2-*b*]КЗ) и индоло[3,2-*a*]карбазолов (И[3,2-*a*]КЗ), представители которых нашли применение в качестве фото- и электроактивных материалов для устройств органической электроники и фотовольтаики. Однако, несмотря на огромное разнообразие описанных на сегодняшний день производных обоих классов ИКЗ, в подавляющем большинстве случаев применяющиеся синтетические стратегии подразумевают предварительную модификацию исходных субстратов, из которых затем происходит сборка остова индолокарбазола. Так, в литературном обзоре подробно рассмотрены существующие пути построения различных производных ИКЗ. При этом работы, направленные на систематическое изучение химических свойств индолокарбазолов, фактически отсутствуют. В этом свете, настоящая диссертационная работа посвящена изучению реакционной способности представителей двух типов ИКЗ. При этом, с учетом π -избыточного характера ИКЗ систем, наиболее удобными и эффективными для их модификации оказались реакции электрофильного ароматического замещения ($S_{Ar}E$). Кроме этого, полученные нами производные ИКЗ были использованы в качестве функциональных строительных блоков для синтеза соединений, имеющих π -расширенную структуру и представляющих интерес для материаловедения.

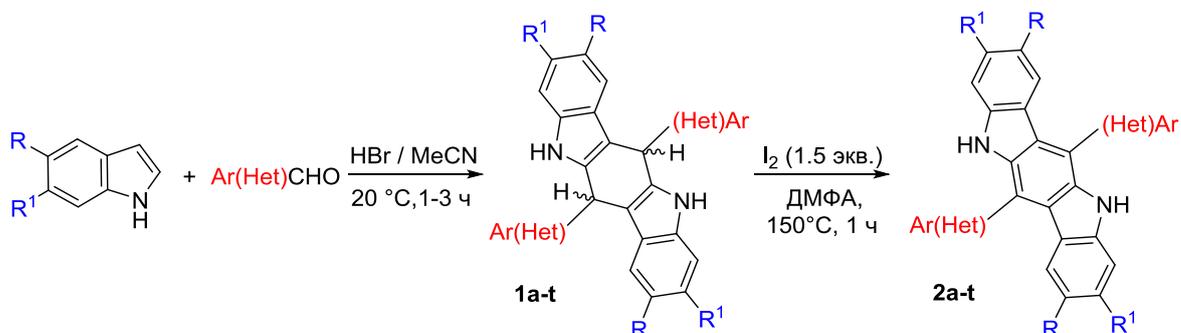
2.1. Синтез исходных субстратов: 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов и их 5,11-диалкилпроизводных

В рамках выполнения настоящей работы было проведено систематическое изучение химических свойств системы 5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазола. При этом в качестве ключевых объектов данного исследования были выбраны синтетически доступные 5,11-диалкил-6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолы, получение которых было выполнено в три стадии исходя из доступных реагентов.

Так, известно, что конденсация индола с (гетеро)ароматическими альдегидами в присутствии 57%-ной водной HI приводит к 6,12-ди(гет)арилзамещенным 5,6,11,12-тетрагидроиндоло[3,2-*b*]карбазолам. Однако нами было установлено, что указанная реакция хорошо протекает при катализе и другими сильными минеральными кислотами. В частности, лучшие выходы соединений **1** были получены при катализе 48%-ной водной HBr . Реакция проводилась при комнатной температуре. В результате полное осаждение продуктов **1a-t** из реакционных смесей происходило в течение трех часов. Дальнейшее

увеличение времени реакции не приводило к повышению выходов (Схема 2.1). Многократные попытки воспроизведения той части оригинальной методики [13], касающейся ароматизации прекрасно получающегося 5,6,11,12-тетрагидропроизводного **1a** путем многочасового кипячения его суспензии в ацетонитриле с небольшим избытком элементарного йода, оказались безуспешны.

Схема 2.1. Реакции формирования индоло[3,2-*b*]карбазольного каркаса



$R=R^1=H$: **1a**(85%)/**2a**(46%): Ar = Ph; **1b**(90%)/**2b**(72%): Ar = 4-MeO-C₆H₄; **1c**(45%)/**2c**(48%): Ar = тиен-2-ил; **1d**(48%)/**2d**(81%): Het = 5-CH₃-тиен-2-ил; **1e**(67%)/**2e**(63%): Ar = 4-F-C₆H₄; **1f**(59%)/**2f**(64%): Ar = 4-Cl-C₆H₄; **1g**(57%)/**2g**(66%): Ar = 4-Br-C₆H₄; **1h**(64%)/**2h**(72%): Ar = 4-*i*-Pr-C₆H₄; **1i**(78%)/**2i**(68%): Het = бензо[*b*]тиен-2-ил; **1j**(81%)/**2j**(65%): Ar = 3,4-(MeO)₂-C₆H₃; **1k**(85%)/**2k**(80%): Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **1l**(63%)/**2l**(55%): Ar = 4-(OC₆H₁₃)-C₆H₄; **1m**(86%)/**2m**(74%): Ar = 4-CH₃-C₆H₄; **1n**(44%)/**2n**(33%): Ar = 4-(C₈H₁₇)-C₆H₄; **1o**(64%)/**2o**(54%): Ar = 4-(MeO)-C₆H₄, R = Br; **1p**(58%)/**2p**(69%): Ar = 4-Me-C₆H₄, R=R¹ = MeO; **1q**(54%)/**2q**(68%): Ar = 4-MeO-C₆H₄, R¹ = Me; **1r**(87%)/**2r**(81%): Ar = 4-MeO-C₆H₄, R¹ = F; **1s**(53%)/**2s**(66%): Ar = 4-MeO-C₆H₄, R¹ = Cl; **1t**(41%)/**2t**(47%): Ar = 4-MeO-C₆H₄, R¹ = Br;

В лучшем случае, полностью ароматического продукта **2** в получаемых образцах оказывалось не более 30% мольных (**1a**, Ar = Ph), а в худшем – менее 10% (**1k**, Ar = 3,4,5-(MeO)₃C₆H₄) (согласно данным ¹H ЯМР), причем наблюдалась прямая зависимость степени конверсии производных **1** в ароматические продукты **2** от их растворимости в ацетонитриле (чем ниже растворимость, тем хуже конверсия). Поэтому нами был проведен поиск более универсальных условий для ароматизации соединений **1**. В результате было найдено, что ароматизация 5,6,11,12-тетрагидропроизводных **1** протекает гладко при действии йода (1.5 экв) в растворе ДМФА при кипячении в течение 1 часа. Выходы соединений **2** при этом составляют от 33 до 81% в зависимости от природы арильного заместителя в С-6,12-положениях И[3,2-*b*]КЗ (Схема 2.1).

Структура промежуточных продуктов **1a-t** установлена с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. Характерной чертой их ¹H ЯМР спектров в растворе ДМСО-*d*₆ является наличие синглета при δ 5.70-5.60 м.д. для Н-6 и Н-12 протонов неароматического центрального ядра индоло[3,2-*b*]карбазола. При окислении центрального циклогексадиенового ядра в бензольное под действием йода на ¹H ЯМР спектрах соединений **2a-t** исчезают сигналы от Н-6 и Н-12 протонов. Кроме того, в силу симметричности молекулы 6,12-диарилиндоло[3,2-

b]карбазола, на спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР наблюдается уменьшенное вдвое (относительно действительного) количество сигналов как от водородных, так и от углеродных атомов. Структура полученных NH-производных **2** на примере тетраметоксипроизводного **2p** однозначно установлена методом РСА (**Рис. 1**).

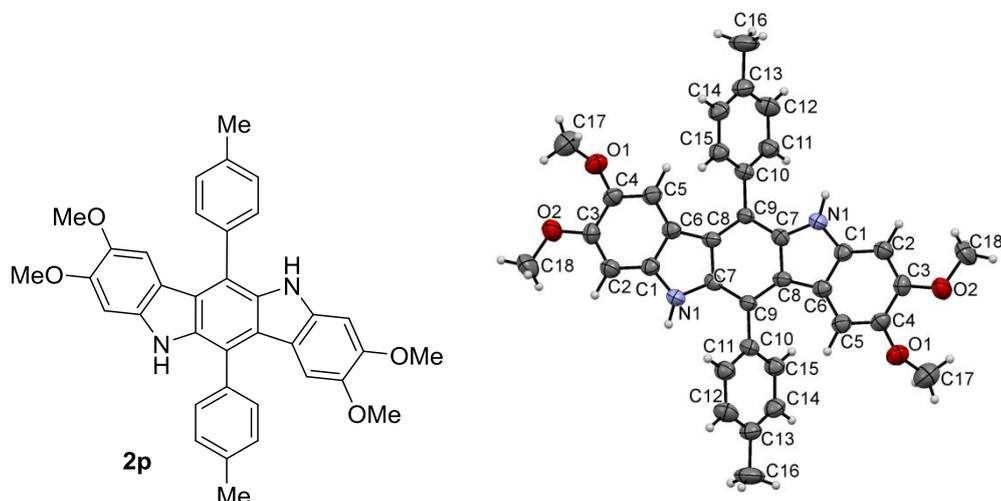


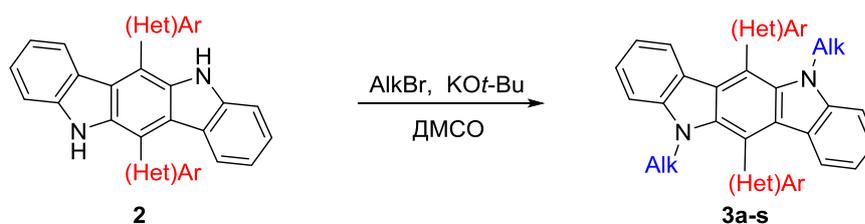
Рисунок 1. Кристаллическая структура соединения **2p** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

В ходе исследования возможности введения в реакцию циклоконденсации гетеро- и полициклических альдегидов было обнаружено, что 1-формилнафталин, 9-формилантрацен, фуран-2-карбальдегид, 9-алкил-3-формилкарбазолы не дают желаемого продукта конденсации с индолом. В случае тиофен-2-карбальдегида и 5-метил-2-тиофенкарбальдегида продукты конденсации **1** получены с выходами 45% и 48%, при этом наблюдалось образование значительного количества темноокрашенных продуктов осмоления субстратов.

В отношении положения и природы заместителей в индолах также были обнаружены серьезные ограничения. Установлено, что электроноакцепторные заместители в бензольном фрагменте индола (на примере 6-цианоиндола и индол-6-карбоновой кислоты, а также ее *N,N*-диэтиламида) препятствуют прохождению циклоконденсации, представленной на *Схеме 2.1* (образование структур **1**). Наличие активированного метоксигруппами (6-метокси- и 4-метоксииндолы) положения С-5 индола также приводит к отрицательному результату. При этом образуются нерастворимые в органических растворителях темноокрашенные продукты, вероятно, полимерного строения. При этом 5,6-диметоксииндол прекрасно вступает в данную конденсацию и дает ожидаемый продукт **1p** с хорошим выходом. Также неплохие результаты демонстрируют индолы, имеющие в бензольном кольце слабо акцепторные (6- и 5-галогениндолы) и слабо донорные (6-метилиндол) заместители (*Схема 2.1*).

Алкилирование 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов проводилось в сухом ДМСО в атмосфере аргона. Из соединений **2** и калия третбулата готовился раствор К-соли соответствующего индоло[3,2-*b*]карбазола, и к ней малыми порциями добавлялся алкилирующий агент. Перемешивание реакционной смеси при комнатной температуре производилось до исчезновения фиолетовой (или, в некоторых случаях, зеленой) окраски анионов индолокарбазольного фрагмента. При завершении реакции наблюдалось сильное загустение реакционной массы за счет образования твердой фазы продуктов алкилирования **3**. При использовании длинноцепных алкилирующих (например, *n*-додецилбромид) агентов реакцию целесообразно проводить в системе ТГФ-ДМСО (2:1), так как все реагенты и продукты в ней растворимы, за исключением КВr, что обеспечивает хорошее перемешивание и требует применения меньших объемов растворителей (Схема 2.2).

Схема 2.2. Алкилирование соединений **2**.



Alk = C₆H₁₃: **3a**(84%): Ar= Ph; **3b**(76%): Ar= 4-MeO-C₆H₄; **3c**(71%): Het= тиен-2-ил; **3d**(81%): Het= 5-CH₃-тиен-2-ил; **3e**(66%): Ar= 4-F-C₆H₄; **3f**(57%): Ar= 4-Cl-C₆H₄; **3g**(77%): Ar= 4-Br-C₆H₄; **3h**(53%): Ar= 4-*i*-Pr-C₆H₄; **3i**(82%): Het= бензо[*b*]тиен-2-ил; **3j**(69%): Ar= 3,4-(MeO)₂-C₆H₃; **3k**(62%): Ar= 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **3l**(88%): Ar= 4-(OC₆H₁₃)-C₆H₄
 Alk = C₇H₁₅: **3m**(71%): Het= тиен-2-ил
 Alk = C₁₂H₂₅: **3n**(87%): Ar= Ph; **3o**(84%): Ar= 4-(MeO)-C₆H₄; **3p**(82%): Het= тиен-2-ил; **3q**(50%): Ar= 4-Cl-C₆H₄; **3r**(66%): Ar= 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂
 Alk = C₁₅H₃₁: **3s**(74%): Het= тиен-2-ил

Структуры алкилпроизводных **3a-s** были установлены с помощью ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Исчезновение слабополюного сигнала при δ 11.00-10.47 м.д. от Н-5 и Н-11, находящихся при атомах азота гетероциклического каркаса соединений **2**, а также появление сигналов в сильном поле от протонов, связанных с sp³-гибридными атомами углерода алкильной цепи, свидетельствуют о вхождении алкильного остатка в молекулу. В случае длинноцепных алкильных заместителей в соединениях **3** возникает характеристичный сигнал от N-CH₂ протонов в области δ 4.00-3.60 м.д. Сигналы от остальных протонов алкильной цепи, по причине их высокой химической идентичности, очень часто накладываются друг на друга, и приобретают вид псевдо-мультиплетов, проявляющихся в области δ 1.70-0.73 м.д. В случае ¹³C ЯМР спектров сигналы от углеродных атомов, находящихся в середине алкильной цепи, очень часто перекрывают друг друга. Кроме того, в силу симметричности молекулы 6,12-диарилиндоло[3,2-*b*]карбазола, на спектрах ¹H ЯМР и ¹³C

ЯМР наблюдается уменьшенное вдвое количество сигналов как от протонов, так и от углеродных атомов.

Весьма заманчивой выглядела идея получить производные, содержащие алкильные остатки разной длины при атомах азота в структурах **3**. Однако, на практике провести алкилирование только одного атома азота в соединениях **2** нам не удалось. Использование даже очень малых количеств алкилгалогенида (менее 0.1 экв) по сравнению с субстратами **2** при сильном охлаждении дает только диалкильное производное **3** в смеси с исходным неалкилированным **2**, что позволяет сделать вывод о превышении нуклеофильности моноалкилированного *N*-аниона 6,12-диарилиндоло[3,2-*b*]карбазола над нуклеофильностью *N,N'*-дианиона.

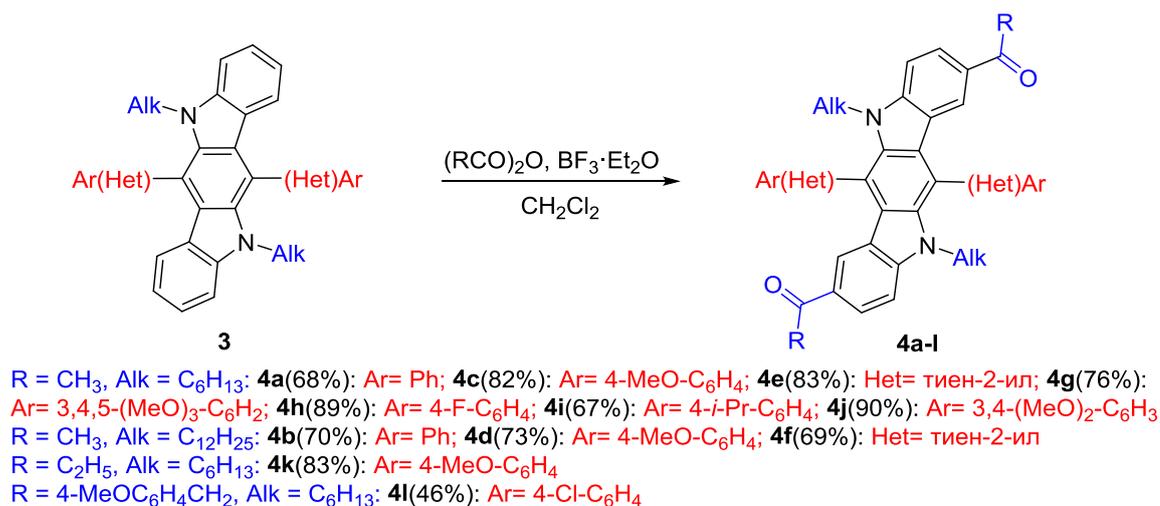
Выбор длинноцепных алкильных остатков (*n*-C₆H₁₃- и *n*-C₁₂H₂₅-) не является случайным. Введение коротких алкильных цепей (вплоть до *n*-C₃H₁₁-) значительно сказывается на растворимости в органических растворителях получаемых производных **3** и делает невозможными надлежащую очистку аналитических образцов получаемых производных и, как следствие, проведение полноценного комплекса их физико-химического анализа.

2.2. Синтез ацетильных производных

5,11-диалкил-6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов.

Введение формильной и ацетильной групп в структуру ароматического субстрата является классическим приемом префункционализации молекул такого рода. На базе полученных альдегидов и кетонов возможно затем формирование широкого круга новых производных. В литературе имеется единственный пример прямого ацилирования системы 6,12-диарилиндоло[3,2-*b*]карбазола [130]. Однако, было установлено, что наиболее универсальным приемом, позволяющим вводить ацильный фрагмент в положения С-2 и С-8 индоло[3,2-*b*]карбазолов **3**, является их обработка ангидридом алифатической карбоновой кислоты в присутствии эфира трифторида бора в дихлорметане. Реакция протекает гладко при комнатной температуре и дает хорошие выходы целевых 2,8-диацилпроизводных **4** (Схема 2.3).

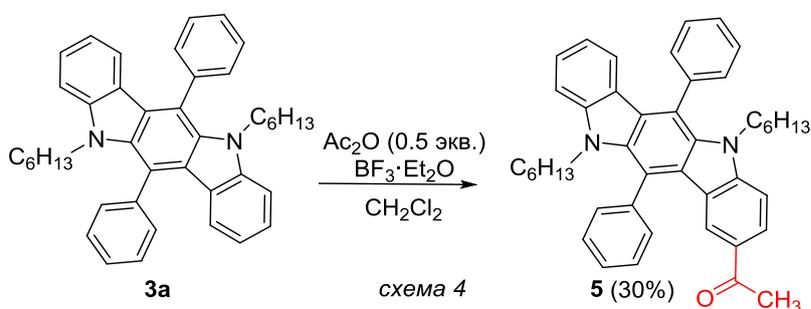
Важно отметить, что даже такие высокодонорные заместители в положениях С-6 и С-12, как 2-тиенил и 4-метоксифенил, в условиях проведения реакции не затрагиваются, и образование изомерных продуктов (в результате ацилирования ароматических заместителей) не наблюдается. Также не было обнаружено образования региоизомерных ацильных производных, которые могли бы получиться при атаке ацилиевого катиона по другим электроноизбыточным положениям индолокарбазольного остова (например, С-4 и С-10).

Схема 2.3. Синтез ацильных производных **4** из 5,11-диалкил-ИКЗ **3**

Замена эфирата трифторида бора другими кислотами, например метан- и трифторметансульфо кислотой, не приводит к целевым продуктам вообще, а использование хлорной кислоты дает сравнительно малый выход (соединение **4c**, 35%).

Также было изучено ацилирование хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса. Использование AlCl_3 и ацетилхлорида дает хороший выход ожидаемых 2,8-диацетилпроизводных в случае 4-метоксифенильного **4c** и 2-тиенильного **4e** заместителей в 6,12-положениях ИКЗ, в то время как наличие незамещенного фенила приводит к неоднозначному результату (ацелированию подвергается не только ИКЗ-система, но и фенильный заместитель соединения **4a**).

Для субстрата **3a** показана возможность получения его моноацетилпроизводного **5** путем обработки его Ac_2O (0.5 экв.) (Схема 2.4). В аналитически чистом виде соединение **5** выделено с помощью колоночной хроматографии (отделены непрореагировавший исходный субстрат и продукт двойного ацелирования **4c**).

Схема 2.4. Синтез моноацетильного производного **5**.

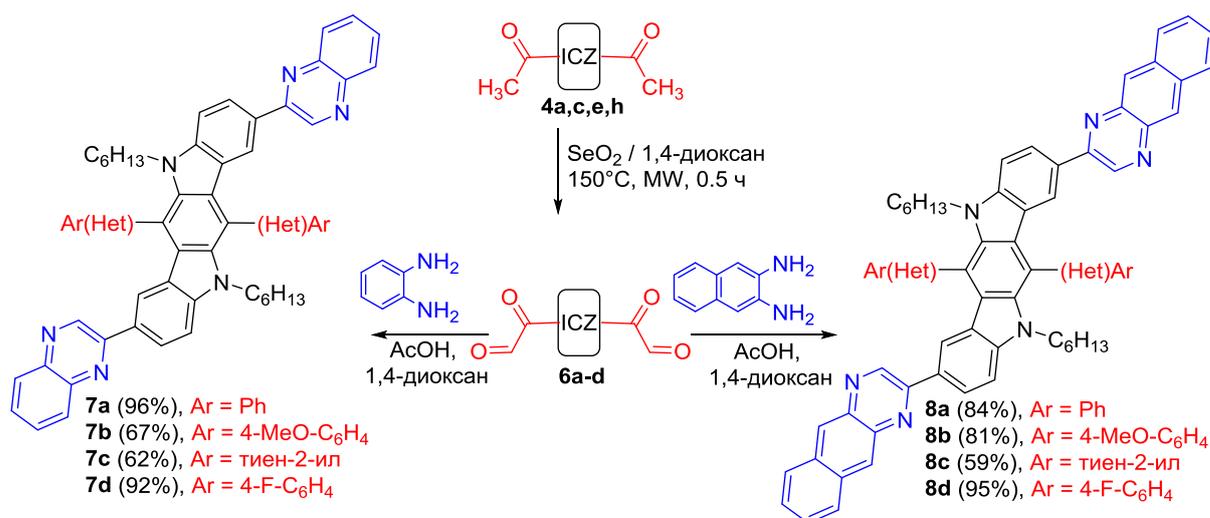
Структура ацетилпроизводных установлена с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Появление в ^1H ЯМР спектрах соединений **4** в растворе CDCl_3 синглета от трех протонов ме-

тильной группы ацетильного фрагмента в области δ 2.41-2.23 м.д., а также исчезновение сигналов от Н-2 и Н-8 в ароматической области (δ 8.20-7.00 м.д.) согласуется с предложенной структурой. Кроме того, в случае моноацетилпроизводного **5**, на спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР наблюдается действительное количество сигналов от протонов и углеродных атомов, а не уменьшенное вдвое. Это связано с несимметричностью структуры соединения **5**.

2.2.1. Трансформации ацетильных производных И[3,2-*b*]КЗ. Образование хиноксалинового и бензо[*g*]хиноксалинового фрагментов.

Ацетильный фрагмент является хорошим структурным блоком для формирования на его основе гетеро- и карбоциклических систем. Так, нами было показано, что окисление соединений **4a-d** диоксидом селена приводит к образованию соответствующих производных глиоксаля **6a-d**. При этом оказалось, что формирование полупродуктов **6** протекает наиболее быстро и гладко при проведении синтеза в условиях микроволнового облучения. Реакция завершается в течение 30 минут при температуре 150°C, при этом элементарный селен оформляется в виде крупнозернистого осадка, от которого легко освободиться декантацией, а раствор имеет светло-желтый цвет, присущий самим арилглиоксалям **6** (Схема 2.5). В случае проведения окисления по стандартной методике (длительное кипячение в 1,4-диоксане) требуется экспозиция не менее 10 часов, реакционная масса приобретает темный цвет, а конверсия исходных соединений зачастую оказывается неполной. Попытки получить арилглиоксали **6a-d** в аналитически чистом виде оказались безуспешны. В неочищенном виде эти соединения были получены путем разбавления диоксанового раствора смесью воды и этанола, и представляют собой темно-оранжевые мелкокристаллические порошки.

Последующая конденсация арилглиокселей **6** с ароматическими 1,2-диаминами проводилась при кипячении в системе 1,4-диоксан-уксусная кислота в течение 1 часа без их предварительного выделения и очистки. Образующиеся производные хиноксалина **7a-d** и бензо[*g*]хиноксалина **8a-d** при этом выпадают в осадок уже из горячих реакционных смесей (Схема 2.5).

Схема 2.5. Синтез производных **7** и **8** из ацетилпроизводных **4**.

Проведение реакции с 2,3-диаминопиридином привело к статистической смеси всех возможных продуктов конденсации (по ТСХ и данным ¹H ЯМР-спектроскопии). Это обстоятельство демонстрирует тот факт, что первичная конденсация формильных групп арилглиоксаля **6a** с 2,3-диаминопиридином протекает неизбирательно, несмотря на различную нуклеофильность его аминогрупп.

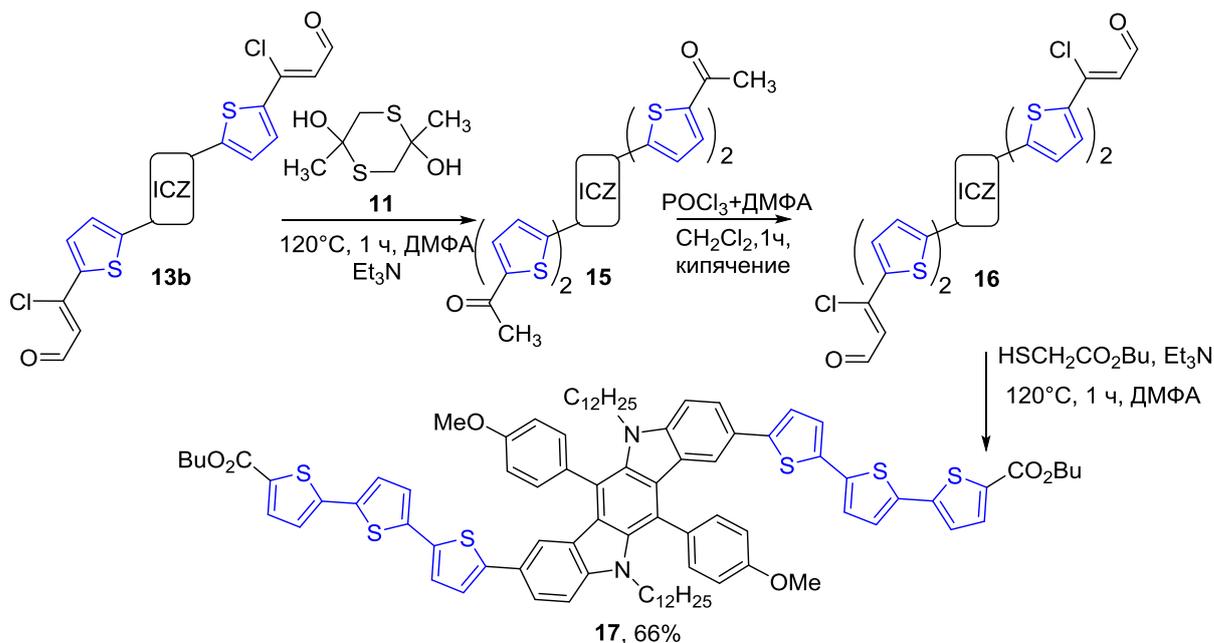
2.2.2. Трансформации ацетильных производных И[3,2-*b*]КЗ: формирование тиофенового цикла по реакции Фиссельмана.

Вторая примененная нами стратегия превращения ацетильного фрагмента в гетероциклический остаток включает в себя трансформацию ацетильной функции в остаток β-хлоракролеина путем обработки исходных 2,8-диацетилпроизводных **4** реагентом Вильсмейера при температуре не выше 50°C. Получаемые после щелочного гидролиза (водным раствором ацетата натрия) иминиевой соли И[3,2-*b*]КЗ-производные β-хлоракролеина **9a-c** представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, содержащихся в разных соотношениях в зависимости от структуры исходного ацетилпроизводного (согласно данным ¹H ЯМР) (Схема 2.6).

Фрагмент β-хлоракролеина, являясь 1,3-С,С-диэлектрофилом, выступает удобным субстратом для формирования тиофенового цикла по методу Фиссельмана. Обработка соединений **9** алкилтиогликолятами в ДМФА в присутствии триэтиламина ведет к последовательным реакциям нуклеофильного замещения хлора тиолат-анионом в фрагменте β-хлоракролеина и последующим формированием цикла тиофена. Замещение хлора протекает быстро при легком нагревании, при этом наблюдается растворение суспензии соединений **9**, а раствор приобретает насыщенную оранжево-красную окраску. Дальнейшее нагревание до 120°C вызывает внутримолекулярную циклизацию интермедиата, яркая

Кроме того, нами была показана возможность «наращивания» ещё одного фрагмента тиофена, с использованием данной синтетической стратегии. В частности, на примере производного **13b** был осуществлен синтез производного **17**, содержащего фрагменты тертиофена (Схема 2.8).

Схема 2.8. Нарращивание 2,2':5',2''-тертиофеновых фрагментов в соединении **17**.

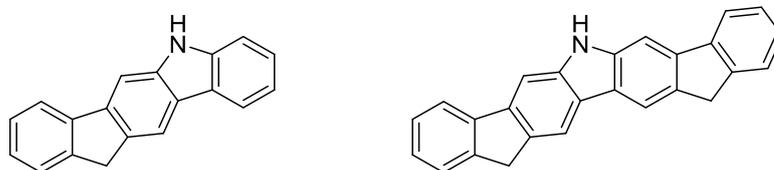


2.3. Синтез флуоренон- и флуорен-аннелированных производных ИКЗ.

Известно, что ароматические поликонденсированные системы, такие как пентацен и гексацен (5 и 6 конденсированных бензольных колец) представляют серьезный интерес в качестве полупроводниковых материалов благодаря высоким (среди органических веществ) значениям подвижности носителей заряда. Однако значительным недостатком указанных карбоциклических систем является их высокая реакционная способность по отношению к кислороду воздуха. Это обстоятельство предъявляет жесткие требования к условиям работы с данными веществами: необходима инертная атмосфера и высокая чистота материалов, соприкасающихся с образцами. С другой стороны известно, что введение гетероатомов в структуру полиаценов значительно увеличивает их химическую стабильность. Индоло[3,2-*b*]карбазольная система, будучи гетероаналогом пентацена, демонстрирует высокую химическую стабильность. В этом свете становится актуальна разработка синтетических подходов, позволяющих аннелировать дополнительные фрагменты к имеющемуся каркасу И[3,2-*b*]КЗ с целью расширения его π -сопряженной системы. Также описаны [131,132] соединения, объединяющие в своей структуре системы карбазола и флуорена, и демонстрирующие хорошие значения электролюминесцентных и зарядо-транспортных свойств (Рисунок 2). Принимая во внимание вышесказанное, нами был

предложен удобный способ построения молекул, комбинирующих в своей структуре систему ИКЗ и два фрагмента флуорен-2-она.

Рисунок 2. Структуры карбазолсодержащих производных флуорена.



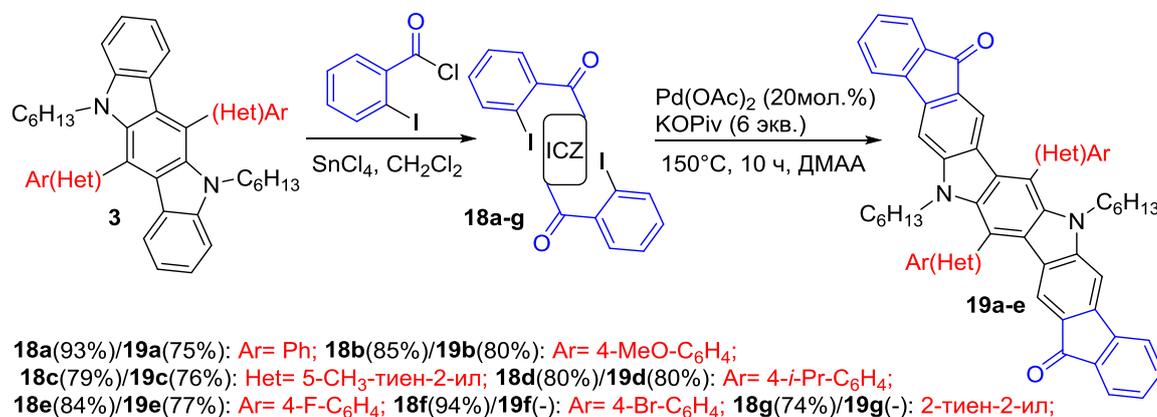
В работе [130] показана возможность бензоилирования 5,11-диалкил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов бензоилхлоридом в присутствии тетраоксида олова в дихлорметане при комнатной температуре. С учетом этого, был синтезирован ряд функциональных 2-иодбензоильных производных **18**, полученных путем обработки субстратов **3** 2-иодбензоилхлоридом в аналогичных условиях. Данная реакция протекала региоселективно, и бензоилирования ароматических и гетероароматических заместителей в положениях С-6 и С-12 при этом не наблюдалось. Также не было обнаружено продуктов региоизомерного бензоилирования концевых бензольных фрагментов остова соединений **3**, что наглядно указывает на наибольшее сродство положений С-2 и С-8 ИКЗ-каркаса, а также на их наибольшую стерическую доступность для атаки крупного ацилиевого комплекса кислоты Льюиса и хлорангидрида карбоновой кислоты (Схема 2.9).

Затем нами были подобраны оптимальные условия для проведения реакции палладий катализируемого внутримолекулярного С-Н арилирования в соединениях. Установлено, что наилучшие результаты получаются в случае использования 20 мол.% Pd(OAc)₂, ДМАА в качестве растворителя, а также растворимого в ДМАА пивалата калия взамен мало растворимого ацетата калия (Схема 2.9).

В ходе произведенного поиска обнаружено, что уменьшение количества катализатора ведет к неполной конверсии субстратов **18**, а увеличение до 30% уже не дает существенного повышения выхода продуктов циклизации. Также в случае применения ДМФА наблюдалось преждевременное образование металлического Pd на фоне низкой конверсии исходных иодбензоильных субстратов **18**. Заслуживает внимания тот факт, что использование трициклогексилфосфина в качестве лиганда привело к образованию смеси многочисленных легко растворимых продуктов, а целевое соединение **19a** было получено в следовых количествах. Дополнительно к этому было найдено, что соединения **18f,g** подвергаются нежелательным побочным трансформациям с образованием неидентифицированной смеси веществ (целевые продукты циклизации не были выделены), из чего можно

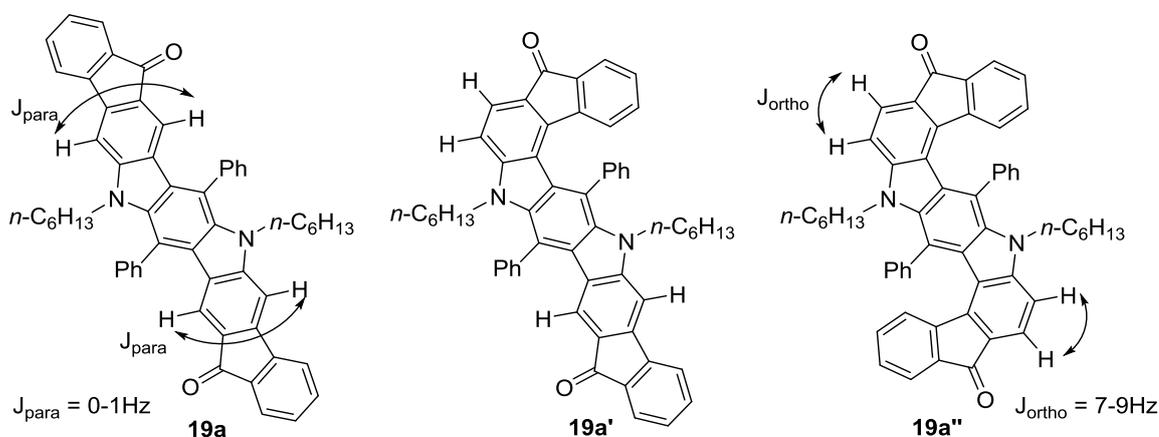
сделать вывод о неприемлемости присутствия в исходном субстрате **18** ароматических заместителей, содержащих Br или I, а также 5-незамещенный тиофеновый фрагмент в С-6 и С-12 положениях индолокарбазола.

Схема 2.9. Синтез производных флуоренона **18**.



Важно отметить, что данная циклизация протекает с высокой региоселективностью с образованием симметричной структуры **19**, а не возможных альтернативных (**Рисунок 3**). Наличие арильных заместителей, создающих значительные стерические препятствия, очевидно, является ключевым условием региоселективности этого процесса. Атака по положениям С-1 и С-7 (с возникновением вследствие этого альтернативных структур **21b'** и **21b''**) должна приводить к сильным искажениям валентных углов в жестком π -сопряженном каркасе индолокарбазола, что невыгодно с точки зрения возникновения избыточной внутренней энергии молекулы. Для доказательства строения получаемых соединений был проведен РСА монокристалла **19a** (**Рисунок 4**).

Рисунок 3. Возможные направления циклизации субстратов **18**.



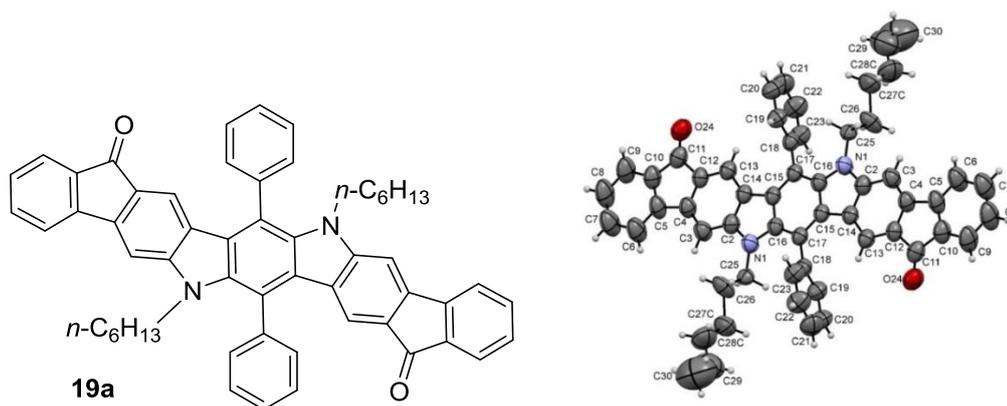
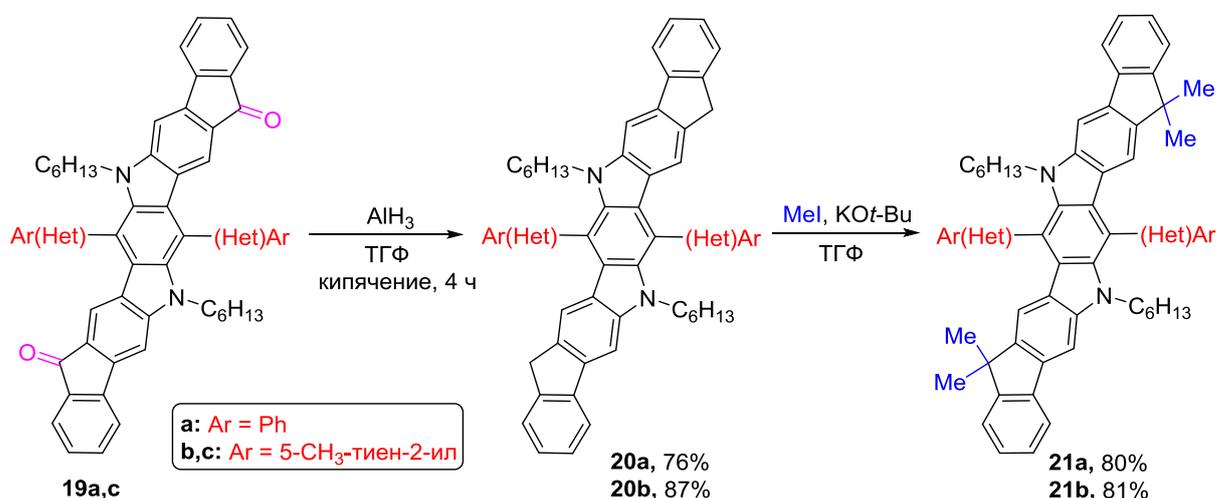


Рисунок 4. Кристаллическая структура соединения **19a** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

Также была показана возможность реализации дальнейших превращений полученных производных флуоренона **19a,c**. Например, проведено исчерпывающее восстановление обеих карбонильных фрагментов с помощью AlH_3 (генерируемого из LiAlH_4 и AlCl_3 в среде сухого ТГФ), приведшее к образованию производных флуорена **20a,c**, способных к дальнейшим структурным превращениям, свойственным химии флуорена. Например, получены производные **21a,c** посредством метилирования метилиодидом в присутствии трет-бутилата калия в среде ТГФ (Схема 2.10).

Схема 2.10. Восстановительные трансформации соединений **19a,c**.



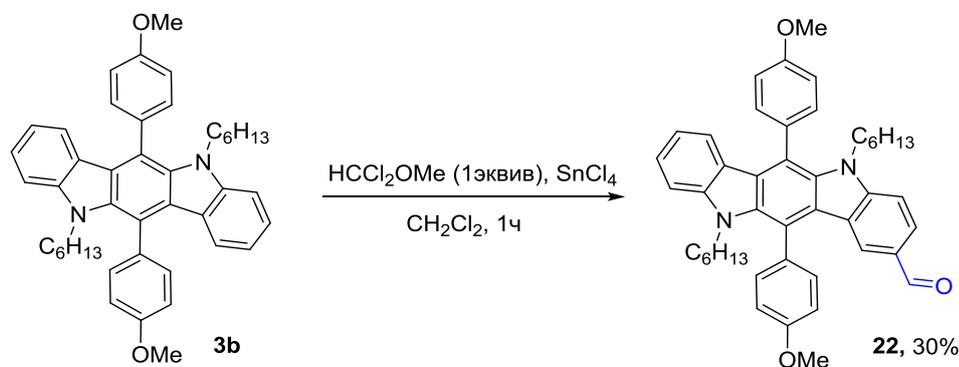
2.4. Синтез формилзамещенных И[3,2-*b*]КЗ

В [130] есть пример прямого формилирования ИКЗ системы с помощью 1,1-дихлорметиламилового эфира в присутствии TiCl_4 и SnCl_4 . Также имеется единственный пример [14] введения формильных функций в положения С-2 и С-8 путем реакции переметаллирования соответствующего 2,8-диброминдоло[3,2-*b*]карбазола с *n*-бутиллитием и

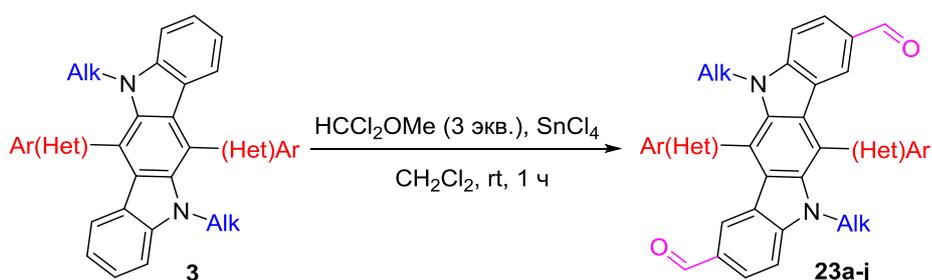
последующей обработкой 2,8-дилитиопроизводного ДМФА. Также описано получение моноформильных производных индоло[3,2-*b*]карбазола с помощью реагента Вильсмайера [11].

Обработка субстрата **3b** 1,1-дихлорметилметиловым эфиром в присутствии SnCl_4 (метод Рихе) в дихлорметане при охлаждении позволяет получить 2-формил-ИКЗ **3b** и 2,8-диформил И[3,2-*b*]КЗ. С целью получения монозамещенного продукта **22** смесь равных в мольном отношении количеств исходного **3b** и SnCl_4 охлаждается до -20°C и к ней добавляется 1 экв. 1,1-дихлорметилметилового эфира в дихлорметане малыми порциями (Схема 2.11). Получаемая смесь продуктов может быть препаративно разделена путем колоночной хроматографии на силикагеле и представлена непрореагировавшим исходным **3b** (30%) и примерно в равных соотношениях (по 30% каждый) продуктами моно- и дизамещения; дополнительно к этому наблюдаются продукты сильной деградации исходных субстратов, в силу высокой своей полярности остающиеся на старте хроматографической колонки. Эти данные свидетельствуют в пользу того, что введение первой формильной группы не дезактивирует должным образом всю И[3,2-*b*]КЗ систему, и дальнейшая электрофильная атака происходит с равной вероятностью как по уже монозамещенному интермедиату, так и по исходному субстрату.

Схема 2.11. Получение моноальдегида **22**.



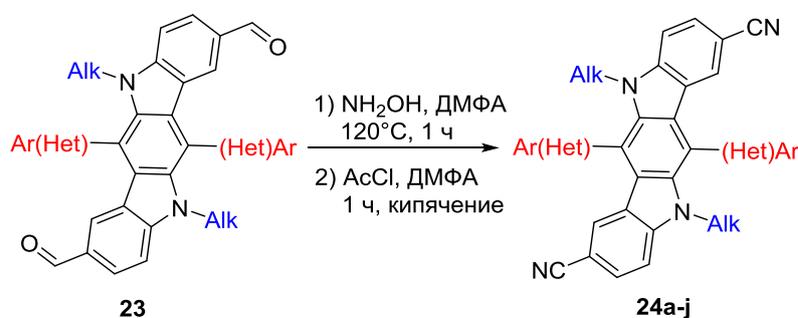
Получение 2,8-диформил-И[3,2-*b*]КЗ осуществляется в тех же условиях, что и моноформил-И[3,2-*b*]КЗ, только формилирующего агента берется 3 экв. Как и в случае двойного ацилирования, упомянутого ранее, не наблюдается затрагивания боковых ароматических заместителей в положениях С-6 и С-12 (Схема 2.12).

Схема 2.12. Получение диальдегидов **23**.

Alk = C₆H₁₃: **23a** (91%); **Ar** = Ph; **23c** (92%); **Ar** = 4-MeO-C₆H₄; **23e** (55%); **Ar** = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **23g** (76%); **Het** = тиен-2-ил; **23i** (89%); **Ar** = 4-Cl-C₆H₄;
Alk = C₁₂H₂₅: **23b** (84%); **Ar** = Ph; **23d** (72%); **Ar** = 4-MeO-C₆H₄; **23f** (51%); **Ar** = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **23h** (88%); **Het** = тиен-2-ил; **23j** (81%); **Ar** = 4-Cl-C₆H₄;

2.4.1. Синтетические трансформации диформильных производных ИКЗ: синтез карбонитрилов.

Показано, что альдегидная функция соединений **23** может быть легко трансформирована в нитрильную путем взаимодействия со свободным гидроксиламином и последующей дегидратацией получающегося альдоксима путем кипячения с ацетилхлоридом в ДМФА (Схема 2.13). Получаемые нитрилы имеют такую же слабо-желтую окраску, как и исходные диальдегиды, сохраняют способность к фотолюминесценции при облучении УФ. Эти обстоятельства указывают на отсутствие сильного внутримолекулярного переноса заряда от донорного π -избыточного остова ИКЗ к акцептору – цианогруппе. В литературных источниках нет информации о синтезе и свойствах ИКЗ, содержащих нитрильный фрагмент. Тем не менее, показана перспективность использования цианосодержащих производных карбазола в качестве материалов для различных типов органических светоизлучающих диодов (ОСИД), в том числе фосфоресцентных ОСИД синего свечения [133]. С учетом этого, соединения **24** также могут быть перспективны в качестве электролюминесцентных материалов.

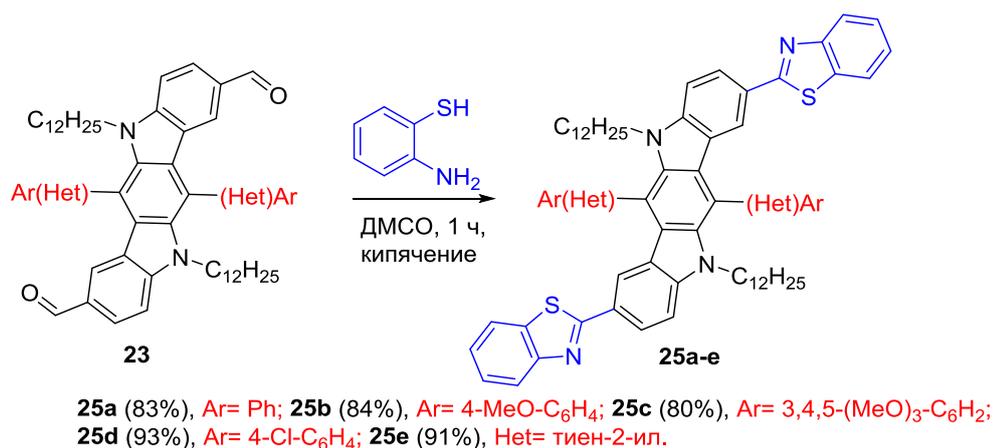
Схема 2.13. Синтез динитрилов **24**.

Alk = C₆H₁₃: **24a** (91%); **Ar** = Ph; **24c** (92%); **Ar** = 4-MeO-C₆H₄; **24e** (55%); **Ar** = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **24g** (76%); **Het** = тиен-2-ил; **24i** (89%); **Ar** = 4-Cl-C₆H₄;
Alk = C₁₂H₂₅: **24b** (84%); **Ar** = Ph; **24d** (72%); **Ar** = 4-MeO-C₆H₄; **24f** (51%); **Ar** = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **24h** (88%); **Het** = тиен-2-ил; **24j** (81%); **Ar** = 4-Cl-C₆H₄;

2.4.2. Синтетические трансформации диформильных производных ИКЗ: гетероциклизация с образованием бензо[*d*]тиазольного фрагмента.

Другим примером использования формильных производных ИКЗ в качестве синтонов для построения гетероциклических ансамблей может служить реакция конденсации их с 2-аминотиофенолом. При этом образующийся сперва 2,3-дигидробензо[*d*]тиазольный фрагмент окислительно ароматизуется самим ДМСО при кипячении в бензо[*d*]тиазольный. Получаемые продукты выпадают из реакционной системы при охлаждении ее ниже температуры кипения и представляют собой высокоплавкие желтые кристаллические вещества (Схема 2.14). Получаемые соединения перспективны в качестве фото- и электроактивных соединений благодаря умеренным электроноакцепторным свойствам бензо[*d*]тиазольного фрагмента. Структура, напоминающая **25**, описана в [64]. Однако в упоминаемом случае остов И[3,2-*b*]КЗ лишен ароматических заместителей в 6,12-положениях.

Схема 2.14. Получение бензо[*d*]тиазольных производных **25**



2.5. Нитрование ИКЗ.

Примеры нитрования И[3,2-*b*]КЗ в литературе отсутствуют. С другой стороны, описаны примеры [134] введения нитрогруппы в систему карбазола, как наиболее близкого структурного аналога И[3,2-*b*]КЗ. При этом, 9-алкилкарбазолы последовательно нитруются при комнатной температуре в среде уксусной кислоты в положения С-3 и С-6, в зависимости от количества взятой концентрированной азотной кислоты. Также необходимо заметить, что уже вошедшая нитрогруппа сильно дезактивирует по отношению к электрофильной атаке карбазольное ядро, вследствие чего получение моонитропроизводных карбазола не представляет собой проблемы. На основании этих фактов следует ожидать высокой склонности И[3,2-*b*]КЗ-каркаса к реакции нитрования в положения С-2 и С-8. Поскольку существует два синтетически доступных, и вместе с тем, принципиально раз-

ных в плане реакционной способности «варианта» индоло[3,2-*b*]карбазолов, далее будет последовательно рассмотрено нитрование (и реакции полученных нитропроизводных) систем И[3,2-*b*]КЗ, содержащих ароматические заместители в положениях С-6 и С-12, и таковых не содержащих (6,12-дигидро-И[3,2-*b*]КЗ), соответственно.

2.5.1. Нитрование производных 6,12-диарил-И[3,2-*b*]КЗ.

Поскольку исходные субстраты нерастворимы в уксусной кислоте, пилотные эксперименты проводились в системе дихлорметан-АсОН. К раствору субстрата при комнатной температуре, либо при охлаждении ледяной водой, по каплям прибавлялась 95-97%-ная HNO_3 в различных пропорциях (от 1 до 5 эквивалентов). Обнаружено, что в случае недостаточных количеств нитрующего агента в реакционной смеси оставалось большое количество исходного субстрата, а продукты нитрования представляли собой многокомпонентную смесь продуктов нерегиоселективного нитрования терминальных бензольных ядер И[3,2-*b*]КЗ-системы. Дальнейшим нашим шагом было уменьшение активности нитрующего агента (ацетилнитрат вместо азотной кислоты), понижение концентрации исходного субстрата и понижение температуры проведения реакции, то есть реализация требований кинетического контроля. В результате была выработана методика селективного нитрования С-2,8-положений И[3,2-*b*]КЗ, заключающаяся в обработке охлажденного до -20°C раствора субстратов **3** в дихлорметане заранее приготовленным раствором ацетилнитрата с последующей выдержкой при этой же температуре 15 минут. Применение 1.3 эквивалента AcONO_2 позволяет реализовать моонитрование, при этом в реакционной системе остается много исходного субстрата, отделение которого возможно с помощью препаративной колоночной хроматографии (Схема 2.15).

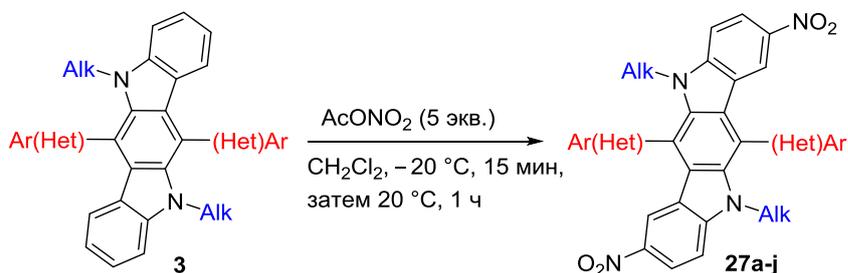
Схема 2.15. Получение моонитропроизводных **26**



Двойное нитрование реализуется за счет увеличения количества нитрующего агента до 5 эквивалентов. При этом достигаются высокие выходы целевого динитросоединения (78-88%). Также важным аспектом протекания данной реакции является полное отсут-

ствии продуктов нитрования донорных арильных заместителей, находящихся в С-6,12-положениях (Схема 2.16).

Схема 2.16. Получение 2,8-динитропроизводных **27**



Alk = C_6H_{13} : **27a** (88%): **Ar** = Ph; **27b** (80%): **Ar** = 4-MeO- C_6H_4 ; **27c** (87%): **Ar** = *i*-Pr- C_6H_4 ;
27d (89%): **Het** = 4-Br- C_6H_4 ; **27e** (87%): **Ar** = 4-F- C_6H_4 ; **27f** (81%): **Ar** = 4-($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ - C_6H_4);
27i (84%): **Het** = тиен-2-ил; **27j** (64%): **Het** = бензо[*b*]тиен-2-ил;
Alk = C_7H_{15} : **27h** (76%): **Het** = тиен-2-ил;
Alk = $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$: **27g** (72%): **Het** = тиен-2-ил;

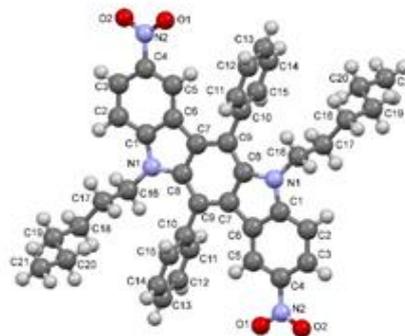
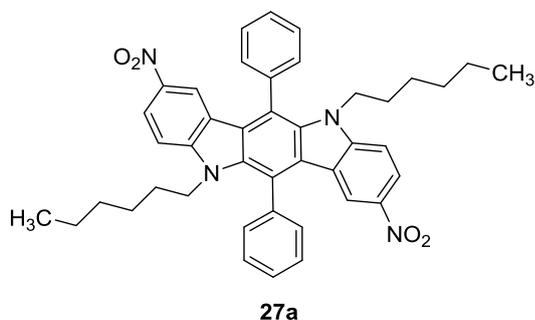
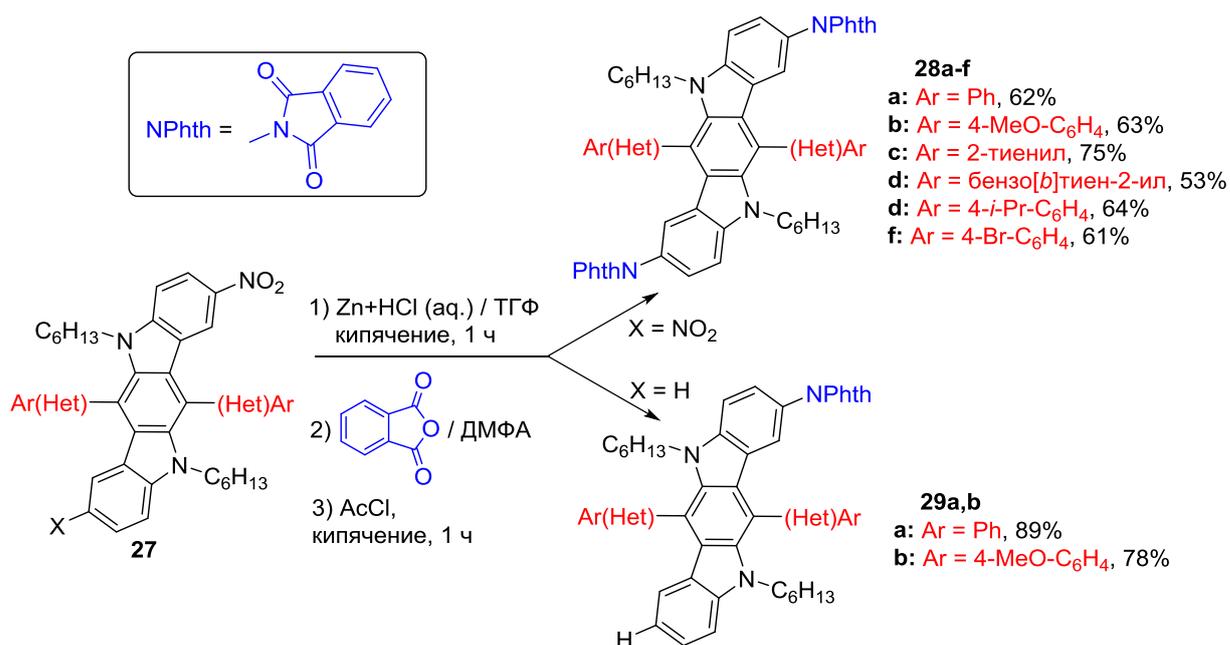


Рисунок 5. Кристаллическая структура соединения **27a** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

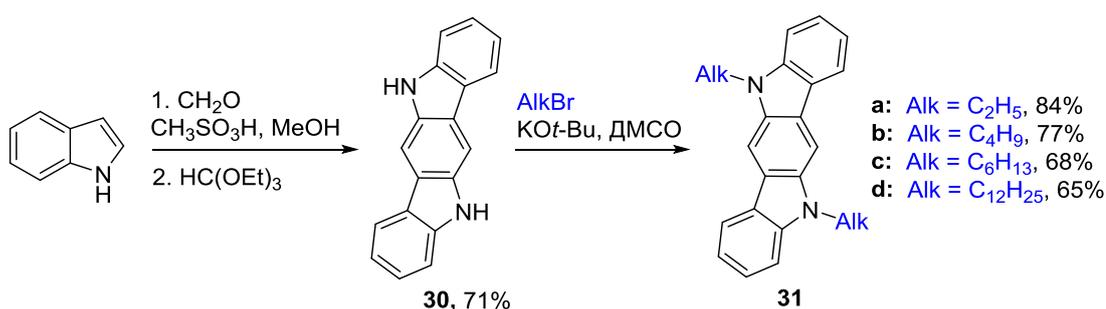
2.5.2. Трансформации нитропроизводных 6,12-диарил-ИКЗ.

Восстановление нитропроизводных **26a,b** и **27a-f** металлическим цинком в присутствии соляной кислоты в растворе ТГФ приводит к соответствующим ароматическим аминам. По причине низкой стабильности свободных оснований на воздухе (наблюдается быстрое потемнение как их растворов, так и порошкообразных образцов), их аналитически чистые образцы не были получены. Однако трансформация аминогруппы во фталидидную позволила решить данную проблему благодаря высокой химической стабильности получаемых фталильных производных.

Схема 2.17. Получение фталильных производных 28

2.5.3. Нитрование 6,12-незамещенных И[3,2-*b*]КЗ.

Для получения субстратов **30** была применена описанная в [42] двухстадийная методика. Конденсация индола и формальдегида в условиях кислого катализа с образованием 3,3'-дииндолилметана и последующая обработка его триэтилортоформиатом приводит к продукту циклизации **30**, имеющему полностью ароматическое центральное бензольное ядро. Дальнейшая обработка алкилбромидами в ДМСО в присутствии калия третбутилата дает алкилпроизводные **31** (Схема 2.18).

Схема 2.18. Получение 6,12-дигидро-5,11-диалкилпроизводных **31**

Разработанная методика нитрования была успешно применена для получения моно-, ди- и тетранитропроизводных 6,12-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов **31**. Весьма неожиданным оказалось первичное направление электрофильной атаки в положение С-6, а не по терминальным бензольным ядрам в С-2,8 положения (как это имеет место в случае 6,12-диарилиндоло[3,2-*b*]карбазолов). С другой стороны, если принимать во внимание то обстоятельство, что остов 6,12-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазола является изоэлектронным ге-

тероциклическим аналогом антрацена, электрофильная атака по центральному бензольному ядру И[3,2-*b*]КЗ вполне предсказуема (известно, что нитрование антрацена протекает в центральное бензольное ядро [135]). Поскольку получающиеся структуры мононитропроизводных несимметричны, на спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР наблюдалось действительное количество сигналов от протонов и углеродных атомов, а не уменьшенное вдвое (что характерно для спектров ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР симметричных 2,8-дизамещенных производных **33a-d**). Также можно считать характеристичным для мононитропроизводных синглетный сигнал от Н-6 при δ 8.16-8.15 м.д. в спектре ^1H ЯМР в растворе CDCl_3 . В дополнение к этому, структура соединения **32a** была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (**Рисунок 6**, *Схема 2.18*).

Схема 2.18. Получение мононитропроизводных **32**.

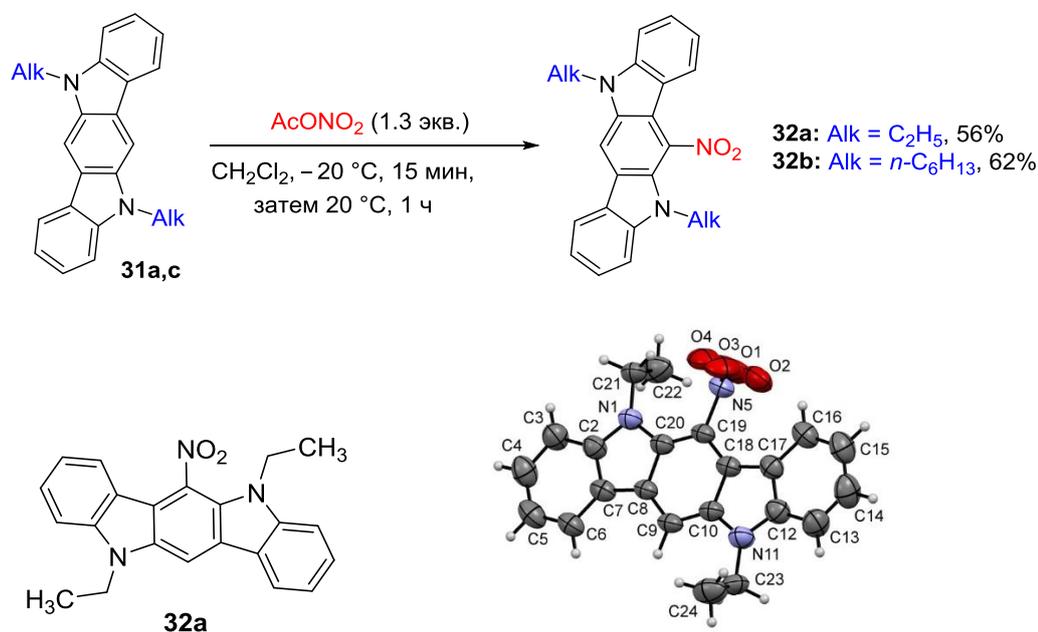


Рисунок 6. Кристаллическая структура соединения **32a** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

Увеличение количества нитрующего агента до 5 эквивалентов позволяет региоселективно ввести еще одну нитрогруппу в систему 6-нитроиндоло[3,2-*b*]карбазола. Наблюдаемое замещение в пара-положение (Н-12) к уже имеющейся нитрогруппе приводит к тому, что система становится симметричной. Об этом красноречиво свидетельствует исчезновение характерного синглетного сигнала от протонов при С-6 и С-12 при δ 8.01-8.04 м.д. в спектре ^1H ЯМР, а также сокращение вдвое количества сигналов в спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР 6,12-динитропроизводных **33a-d** (*Схема 2.18*, **Рисунок 7**).

Проведение реакции при комнатной температуре и применение избытка ацетилнитрата позволяет получить 2,6,8,12-тетранитропроизводное **34**. Однако, из-за наличия со-

путствующих примесей сходной химической природы, выделить тетранитропроизводное в аналитически чистом виде не удалось. При этом, для монокристалла производного **34** был получен РСА для демонстрации генерального направления нитрования 6,12-динитрозамещенных **33** (Рисунок 8).

Схема 2.18. Получение динитропроизводных **33**, а также тетранитропроизводного **34**

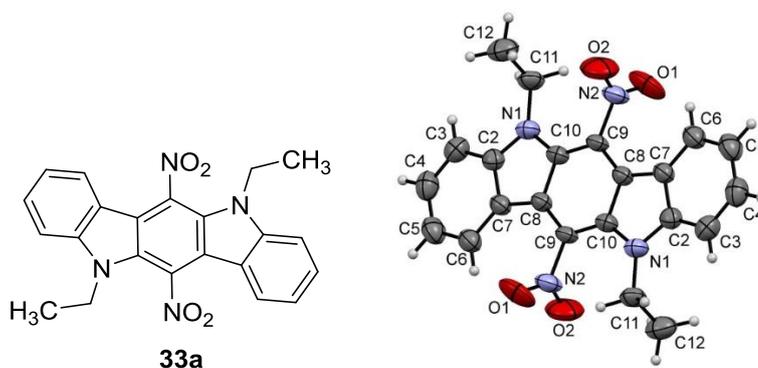
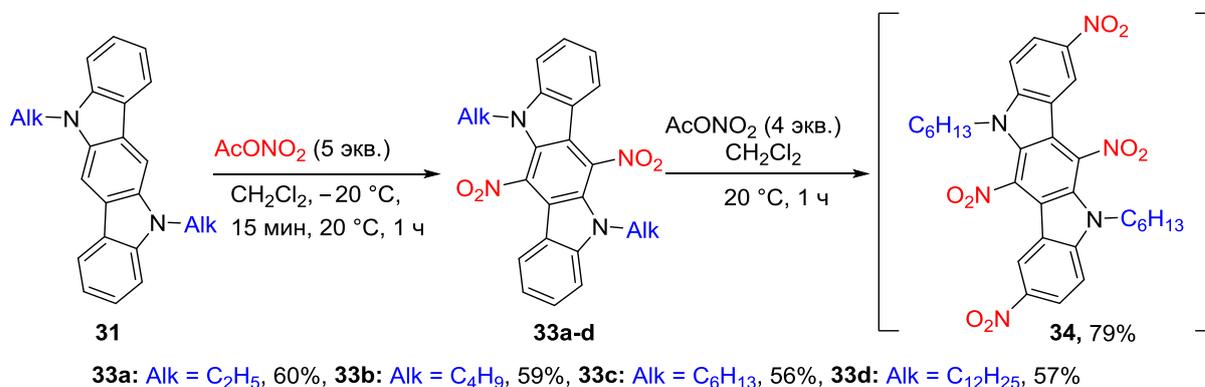


Рисунок 7. Кристаллическая структура соединения **33a** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

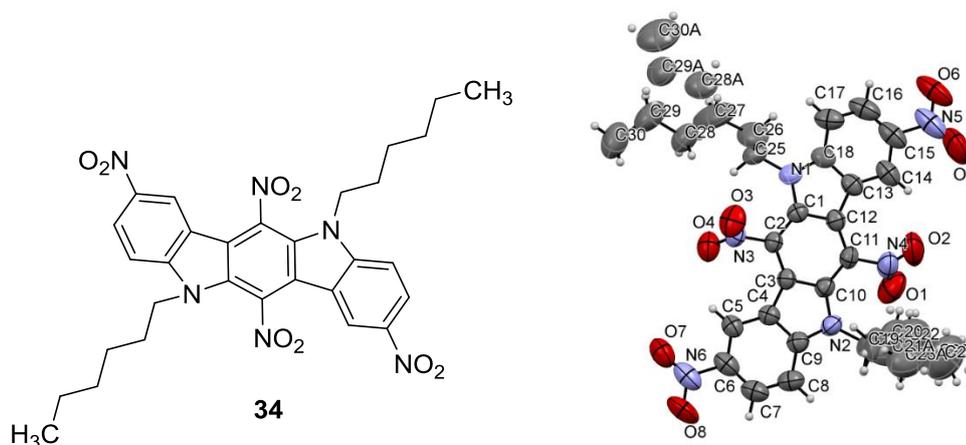


Рисунок 8. Кристаллическая структура соединения **34** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

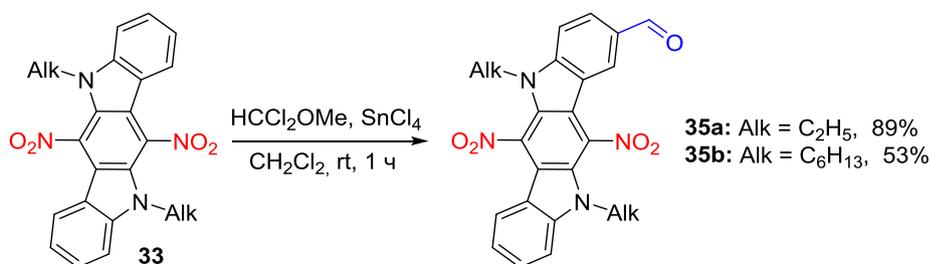
Таким образом, мы показали, что 6,12-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолы могут быть в условиях кинетического контроля последовательно пронитрованы по центральному кольцу гетероциклической системы. Дальнейшее нитрование до тетранитропроизводных (в силу дезактивирующего действия двух нитрогрупп) требует увеличения количества нитрующего реагента, а также повышения температуры проведения реакции. При этом региоселективность вхождения каждой последующей нитрогруппы теряется, и получаемое тетранитропроизводное оказывается загрязнено неотделимыми примесями изомерных полинитросоединений в количестве 1-2% по данным ^1H ЯМР).

2.5.4 Реакции электрофильного замещения в ряду 6,12-динитро-И[3,2-*b*]КЗ

Принимая во внимание высокую склонность к электрофильному замещению ИКЗ-остова по положениям С-2 и С-8, было интересно выяснить, насколько сильное дезактивирующее действие на систему окажут две нитрогруппы, находящиеся в С-6 и С-12 позициях. Ранее нами было показано, что нитрование боковых бензольных колец соединения **33c** происходит нерегиоселективно, о чем свидетельствует образование смеси изомерных тетранитропроизводных **34**, выделить которые в индивидуальном состоянии не получилось. Такое течение процесса можно объяснить жесткостью и малой стерической затрудненностью атакующей частицы – катиона нитрония. Поэтому нами были рассмотрены другие представители электрофильных частиц и изучено их отношение к динитропроизводным **33**.

Было показано, что обработка соединений **33a,c** избытком 1,1-дихлорметилметилового эфира в присутствии SnCl_4 при комнатной температуре позволяет вводить только одну формильную функцию в положение С-2 И[3,2-*b*]КЗ-системы (Схема 2.18).

Схема 2.18. Получение моноформильных производных **35a,b**



Поскольку получаемые формильные производные имеют несимметричную структуру молекул, на спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР наблюдаются сигналы от всех протонов и атомов углерода. Также появляется характерный сигнал от протона альдегидной

группы на спектрах ^1H ЯМР в растворе CDCl_3 при δ 10.12-10.10 м.д. Для однозначного доказательства структуры соединения **35a** был проведен РСА монокристалла (**Рисунок 9**).

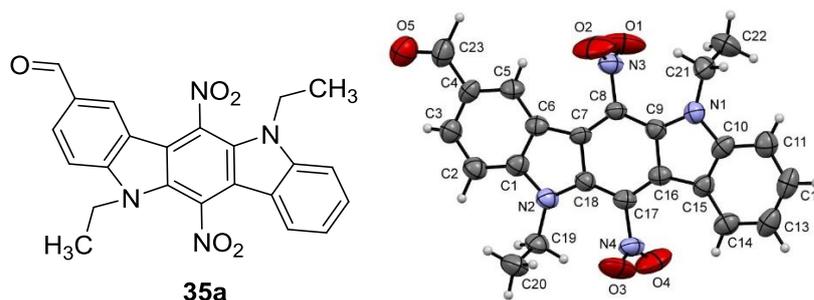


Рисунок 9. Кристаллическая структура соединения **35a** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

Применение более жесткого электрофильного агента – элементарного брома, позволяет гладко бромировать оба терминальных бензольных ядра в положения C-2 и C-8. Полученное дибромпроизводное **36b** далее было вовлечено в реакцию Pd-катализируемого кросс-сочетания с фенилборной кислотой для демонстрации возможности проведения дальнейших трансформаций индоло[3,2-*b*]карбазольного каркаса получаемых производных. Для однозначного доказательства структуры соединения **36a** был проведен РСА монокристалла (*Схема 2.19*, **Рисунок 10**).

Схема 2.19. Реакция бромирования соединений **33** и последующее кросс-сочетание **36b** с фенилборной кислотой

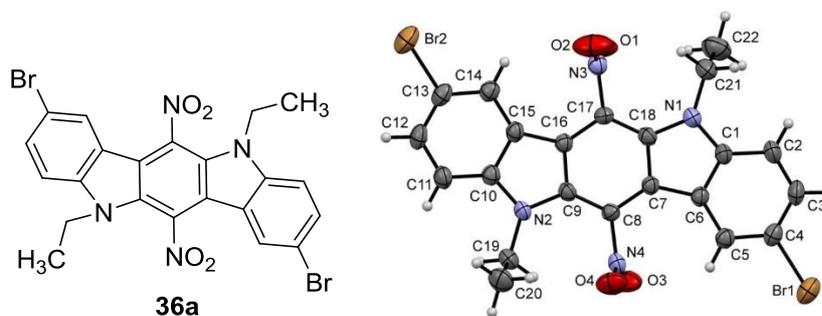
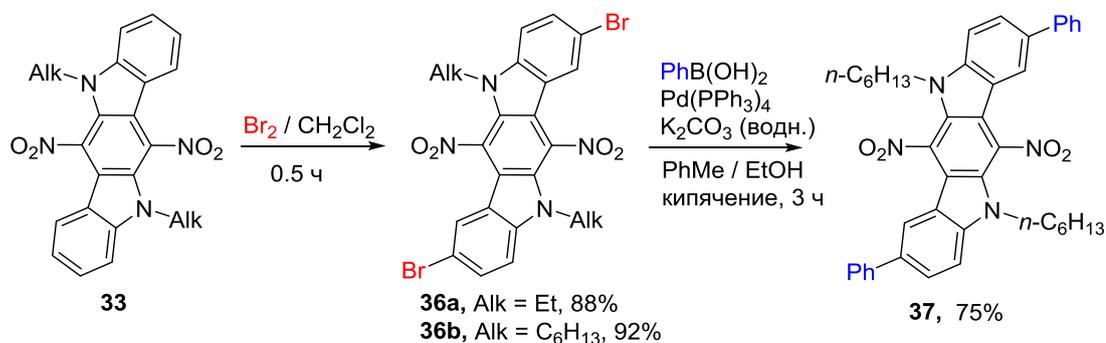


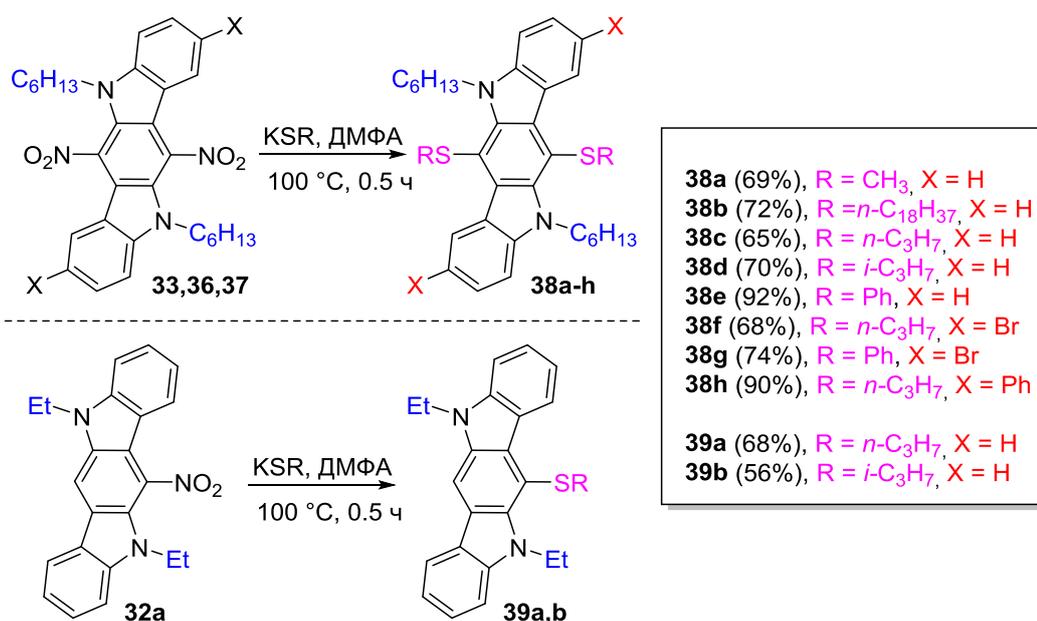
Рисунок 10. Кристаллическая структура соединения **36a** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

Таким образом показано, что получаемые 6,12-динитроиндоло[3,2-*b*]карбазолы могут быть подвергнуты дальнейшим трансформациям под действием электрофилов. Получаемые при этом дибромпроизводные могут служить хорошими субстратами для дальнейшего расширения π -сопряженной системы индолокарбазола, что было показано на примере палладий-катализируемого кросс-сочетания субстрата **36b** с фенилборной кислотой.

2.5.5. Реакции нуклеофильного замещения в ряду 6,12-динитро-И[3,2-*b*]КЗ

Поскольку вхождение двух нитрогрупп в систему индоло[3,2-*b*]карбазола сильно понижает ее электроноизбыточность, вполне ожидаемо появление у неё склонности к протеканию реакций нуклеофильного замещения. К тому же хорошо известно, что наличие мезомерных акцепторов в *para*- и *ortho*-положениях к заместителям в бензольном ядре, способным быть нуклеофугами, является важным условием для протекания нуклеофильного ароматического замещения. Из этих соображений нами было сделано предположение, что при обработке алкилтиолатами калия (KSR) в 6,12-динитросубстратах **33** будет происходить замещение лишь одной нитрогруппы. Однако, фактически наблюдалось замещение обеих нитрогрупп в соединениях **33**, а также происходило замещение не активированной единственной нитрогруппы в соединениях **32** (Схема 2.20, Рисунок 11). Примеры такого рода превращений единичны, и являются достаточно редкими артефактами. Для подобных реакций постулируется радикально-нуклеофильный (анион-радикальный) механизм замещения $S_{RN}1$ [136].

Схема 2.20. Реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в **33,36,37**



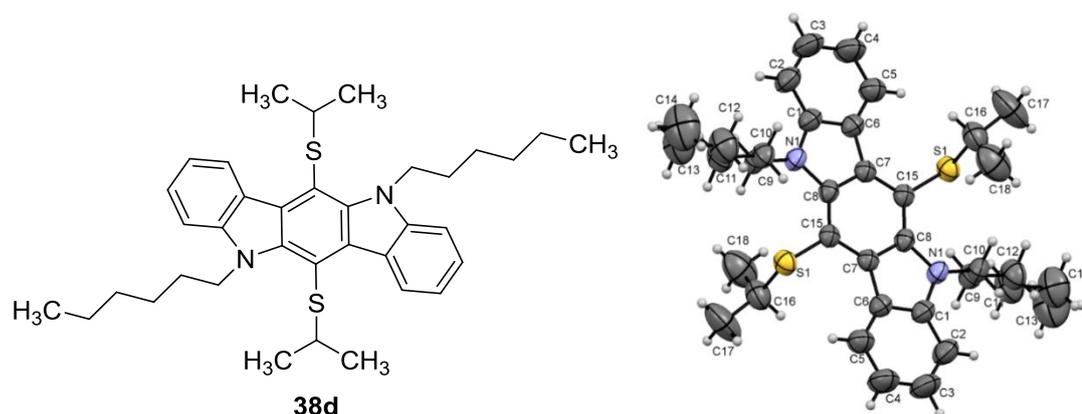
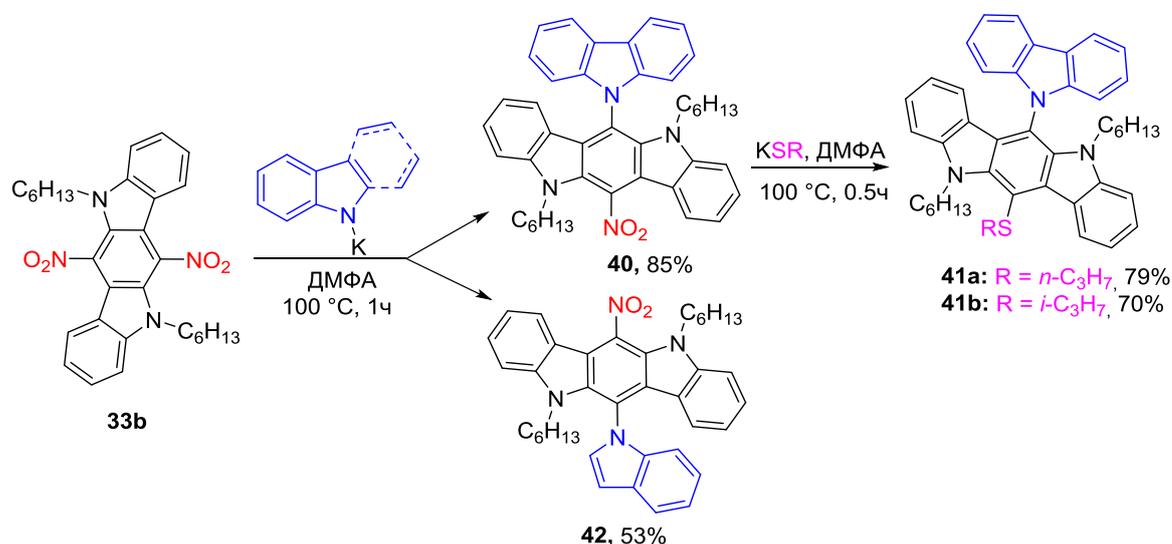


Рисунок 11. Кристаллическая структура соединения **38d** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

Применение N-нуклеофилов, в частности – анионов индола и карбазола, привело к изначально ожидаемым результатам, то есть к замещению одной нитрогруппы в соединении **33b**, что согласуется с механизмом S_NAr . И, наконец, образование структур **41a,b**, получающихся из соединений с дезактивированной донорным 9-карбазолильным фрагментом нитрогруппы, подчеркивает специфику тиолатных анионов в реакциях $S_{RN}1$ (Схема 2.21).

Схема 2.21. Реакции с N-нуклеофилами субстрата **33b**



Получаемые таким путем соединения могут содержать в своей структуре достаточно широкий набор комбинаций азот- и серусодержащих электронодонорных заместителей в положениях С-6 и С-12 индолокразазольного остова.

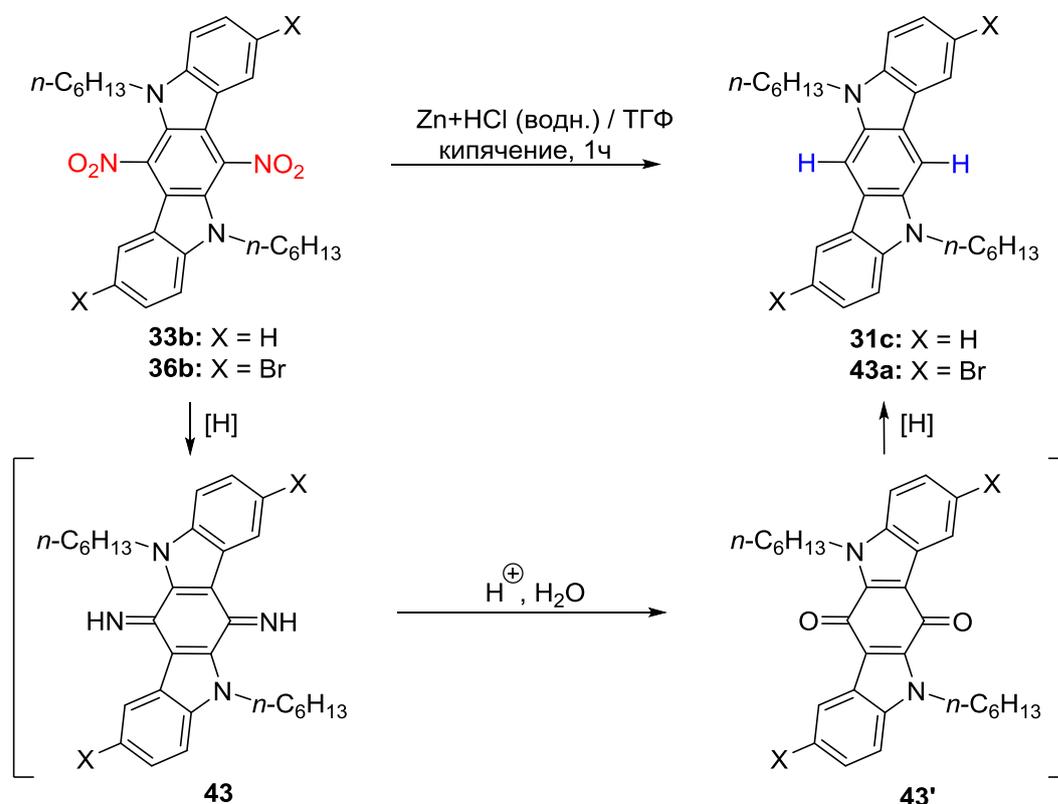
2.5.6. Восстановление 6,12-динитро-И[3,2-*b*]КЗ

К весьма неожиданным результатам привели попытки восстановления субстратов **33b** и **36b**. Так, обработка соединений **33b** и **36b** металлическим цинком в кислой среде с

целью получения 6,12-диамино И[3,2-*b*]КЗ привела к продукту «восстановительного денитрования», то есть к соединениям **31c** и **43a**. Соединение, полученное при восстановлении **33b**, имеет абсолютно идентичный соединению **31c** ^1H ЯМР спектр в растворе CDCl_3 . В частности, наблюдается уменьшенное вдвое количество сигналов от протонов, а также характеристичный для С-6,12-незамещенных индоло[3,2-*b*]карбазолов синглет от протонов в положениях С-6 и С-12 при δ 8.01-8.04 м.д. Вероятный механизм такой трансформации представлен на схеме **2.31**. Ключевой стадией можно считать образование хинондиимина **43**, гидролиз которого в кислой среде приводит к формированию структуры **43'**, напоминающей антрахинон (Схема 2.22). Известно, что антрахиноны способны к восстановлению в незамещенные антрацены под действием металлических восстановителей как в кислой, так и в щелочной средах.

Использование более мягких и селективных восстановителей не дало результата. Было найдено, что SnCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ никак не взаимодействуют с соединением **33c**, а H_2 на Pd/C при высоких давлениях (50 атм.) дает неидентифицируемую смесь веществ, лишенных основных свойств.

Схема 2.22. Реакции «восстановительного денитрования»



Таким образом, нитрогруппы в положениях 6,12- индолокарбазольного фрагмента могут выступать своеобразной защитой центрального бензольного ядра от электрофильной атаки. Последующее восстановительное удаление нитрогрупп в этих положениях от-

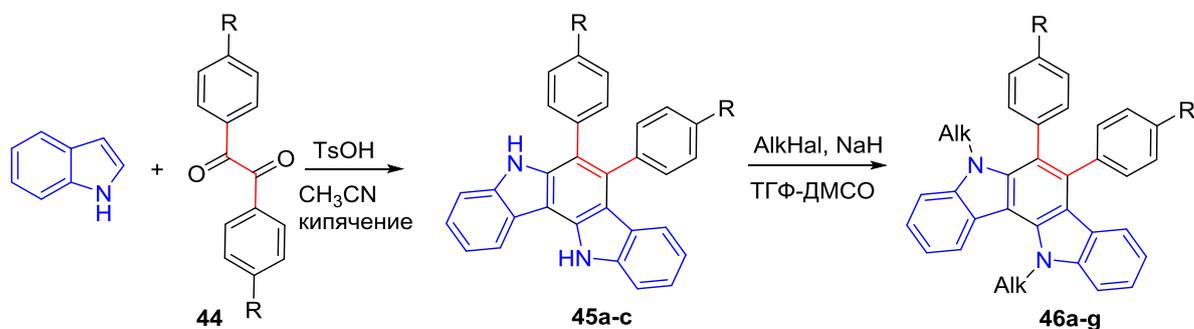
крывает перспективу синтеза новых малодоступных 2,8-дизамещенных индоло[3,2-*b*]карбазолов, например, 2,8-диарил-6,12-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов.

2.6. Реакции электрофильного замещения в ряду производных 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазола.

Соответствующая глава литературного обзора демонстрирует, что методы сборки каркаса индоло[3,2-*a*]карбазола, содержащего заместители в заданных положениях, достаточно подробно описаны. Однако исследования, акцентирующие свое внимание на изучении реакций самого гетероциклического каркаса, фактически отсутствуют.

Объектом нашего исследования стали 5,12-диалкил-6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазолы. Синтез каркаса 5,12-дигидро-6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола осуществлен согласно методике [82], в несколько модифицированном виде. Вместо PhMe для проведения конденсации был применен ацетонитрил, что позволило существенно уменьшить количество продуктов осмоления реагентов. Алкилирование субстратов **45** производилось в системе ТГФ-ДМСО 9:1 алкилгалогенидами в присутствии NaN при комнатной температуре. Благодаря отсутствию в растворах больших концентраций анионов И[3,2-*a*]КЗ и мягкости условий реакции, выходы получаемых алкилпроизводных достигают 98%. Последующая их перекристаллизация из ДМФА позволяет получить аналитически чистые образцы соединений **46** (Схема 2.23).

Схема 2.23. Реакция синтеза исходных соединений **46**



45a (74%), R = H; **45b** (81%), R = MeO; **45c** (76%), R = Br;

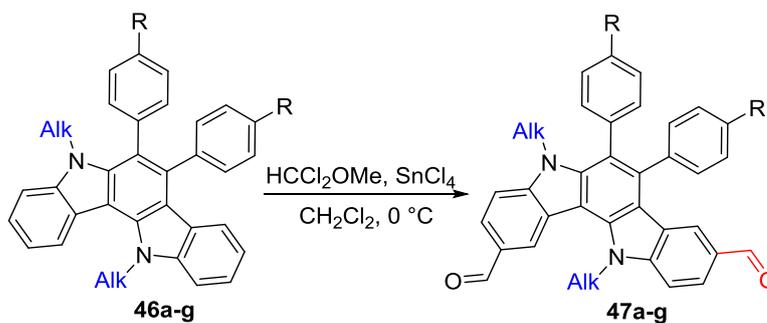
46a (88%), Alk = Me, R = H; **46b** (92%), Alk = Et, R = H; **46c** (89%), Alk = *n*-C₄H₉, R = H; **46d** (85%), Alk = *n*-C₆H₁₃, R = H; **46e** (81%), Alk = Bn, R = H; **46f** (96%), Alk = *n*-C₆H₁₃, R = MeO; **46g** (56%), Alk = *n*-C₆H₁₃, R = Br;

Приводимые далее реакции электрофильного замещения в каркасе И[3,2-*a*]КЗ носят демонстрационный характер, поскольку был изучен очень небольшой ряд 6,7-диарилзамещенных И[3,2-*a*]КЗ. Изначально были синтезированы три производных **45a-c** из коммерчески доступных бензолов **44** и незамещенного индола, алкилированием которых были получены соединения **46a-g**. Также между обоими рассматриваемыми в данной работе классами И[3,2-*a*]КЗ имеются значительные сходства в физических и, до некоторой степени, химических свойствах. Указываемое обстоятельство позволило нам применить

уже разработанные для И[3,2-*b*]КЗ методологии функционализации гетероциклического каркаса.

Так, обработка соединений **46** 1,1-дихлорметилметиловым эфиром при охлаждении в присутствии SnCl₄ приводит к 2,9-диформил-ИКЗ **47**. Направление электрофильной атаки определяется ориентирующим действием атомов азота пиррольного типа, входящих в структуру индольных остатков каркаса индоло[3,2-*a*]карбазола (Схема 2.24).

Схема 2.24. Синтез диформилпроизводных **47**



R = H:

47a (61%), Alk = Me; **47b** (59%), Alk = Et; **47c** (68%), Alk = *n*-Bu; **47d** (71%), Alk = *n*-C₆H₁₃; **47e** (55%), Alk = Bn;

R = MeO: **47f** (78%), Alk = *n*-C₆H₁₃ R = Br: **47g** (86%), Alk = *n*-C₆H₁₃

Поскольку молекулы исходных субстратов не являются симметричными, на спектрах ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР во всех случаях наблюдаются полные наборы сигналов от протонов и атомов углерода. Получаемые 2,9-диформильные производные имеют характерные сигналы от формильных групп на спектрах ¹H ЯМР в растворе CDCl₃ при δ 10.17-9.48 м.д. и в растворе ДМСО-*d*₆ при δ 10.12-9.56 м.д. Для однозначного доказательства структуры соединения **47b** был проведен РСА монокристалла (Рисунок 12).

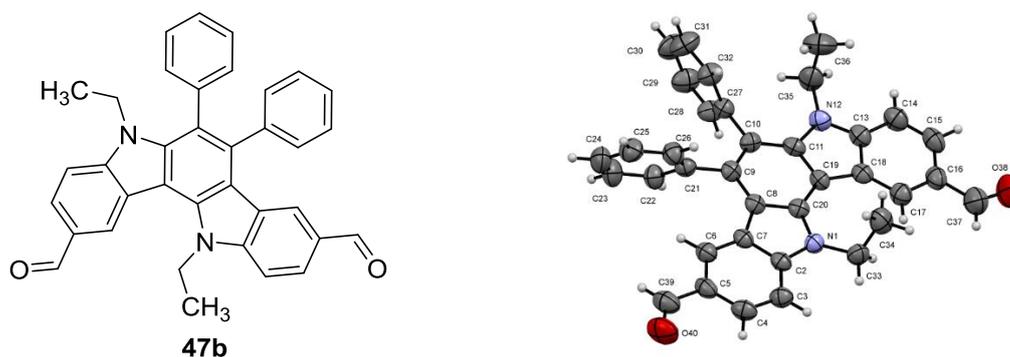
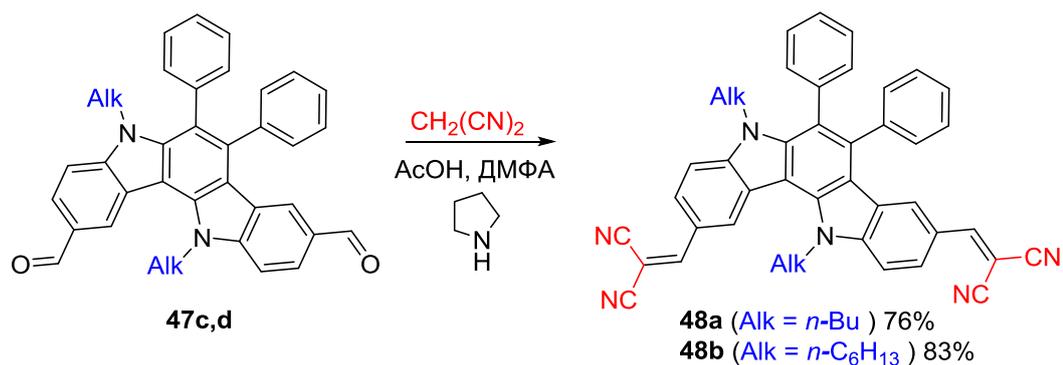
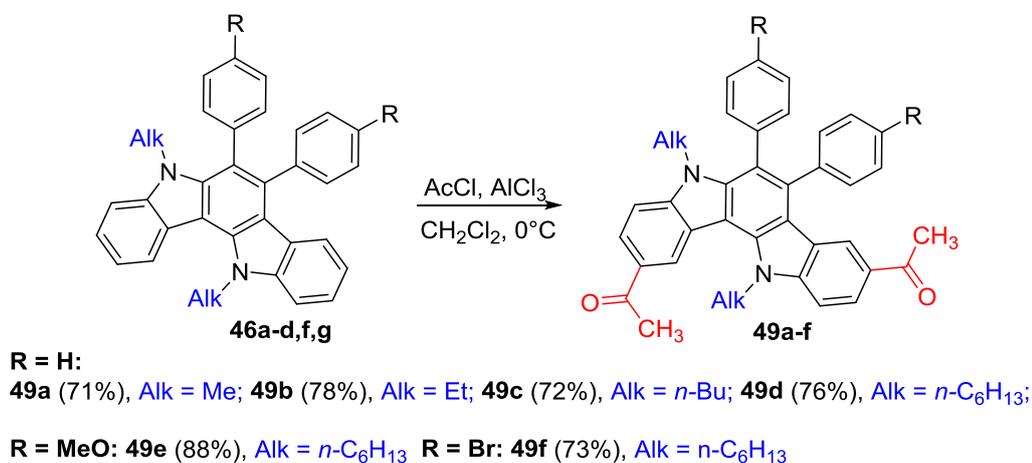


Рисунок 12. Кристаллическая структура соединения **47b** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%).

Также в качестве примера были синтезированы 2,2-дициановинильные производные **48a,b** для демонстрации активности альдегидных групп соединений **47** в реакциях конденсации по Кнёвенагелю (Схема 2.25).

Схема 2.25. Реакция конденсации диальдегидов **47c,d** с малондинитрилом

Обработка субстратов **46** ацетилхлоридом в присутствии AlCl₃ приводит к получению 2,9-диацетилпроизводных **49** (Схема 2.26). Методика же с эфиром трифторида бора и уксусным ангидридом, успешно примененная на широком ряду производных индо[3,2-*b*]карбазола, для субстратов **46** оказалась неприменима, поскольку в результате реакции получается многокомпонентная смесь продуктов нерегиоселективного ацетилирования индокарбазольного каркаса (и, вероятно, боковых ароматических заместителей).

Схема 2.26. Синтез диацетилпроизводных **49**

Получаемые 2,9-диацетильные производные имеют характеристичные сигналы от метильных групп ацетильного фрагмента на спектрах ¹H ЯМР в растворе CDCl₃ при δ 2.78-2.19 м.д. и в растворе ДМСО-*d*₆ при δ 2.71-2.14 м.д. Для однозначного доказательства структуры соединения **49a** был проведен РСА монокристалла (Рисунок 13).

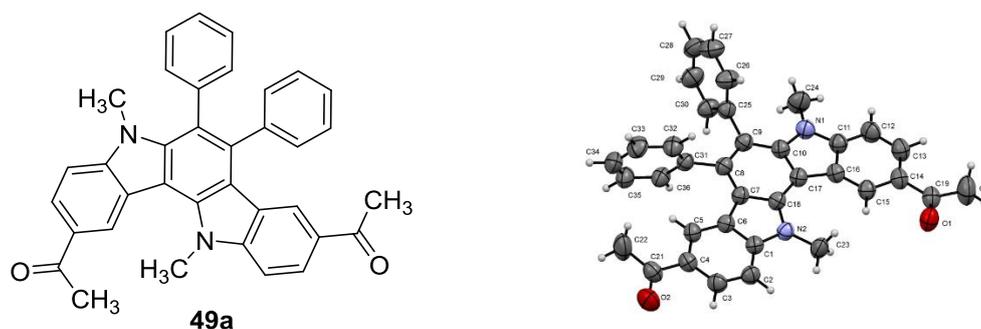
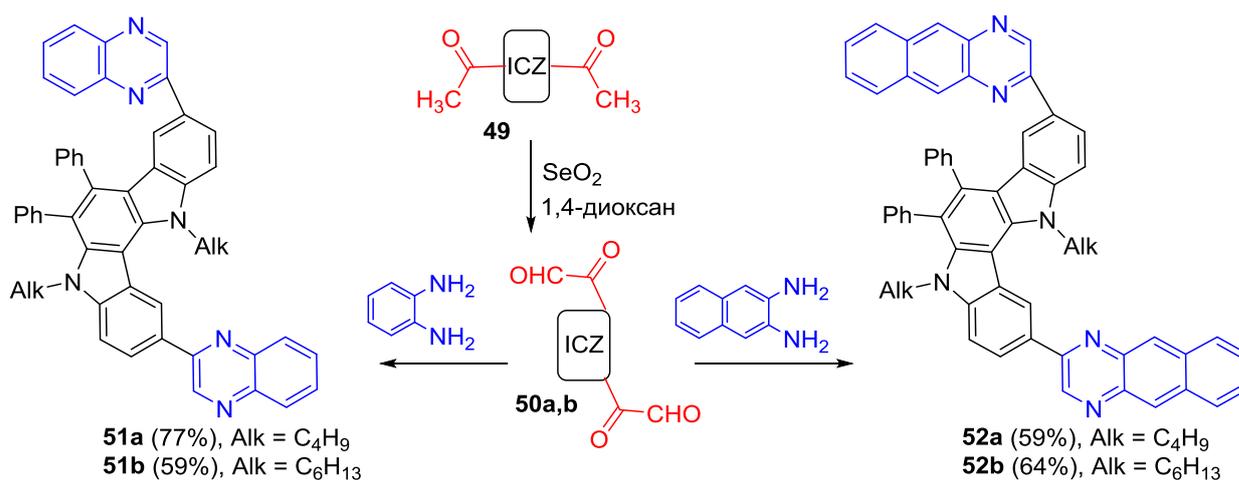


Рисунок 13. Кристаллическая структура соединения **49a** по результатам РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%)

Окисление ацетильного фрагмента соединения **49** SeO_2 в условиях микроволнового облучения приводит к образованию арилглиокселей **50**, конденсация которых с 1,2-фенилендиаминми даёт производные хиноксалина **51** и бензо[*g*]хиноксалина **52** (Схема 2.27).

Схема 2.27. Синтез пиразиновых производных **51** и **52**



2.7. Фотофизические свойства представителей полученных индолокарбазолов

Определение базовых фотофизических характеристик является первым шагом при поиске подходящих соединений для создания различных устройств органической фотовольтаики. Поэтому далее рассматриваются фотофизические и электрохимические свойства полученных производных в рамках следующей условной классификации:

1). Системы акцептор-донор-акцептор. Акцепторные фрагменты соединены с донорным через ординарную связь. Изучается влияние увеличения системы сопряжения в ароматическом заместителе на смещение максимумов поглощения и испускания, относительный квантовый выход флуоресценции и ширину оптической запрещенной зоны (**Раздел**

2.7.1). Объектами исследования являются хиноксалин- и бензо[g]хиноксалин-производные индоло[3,2-*b*]карбазола.

2). Системы акцептор-донор-акцептор. Акцепторные фрагменты аннелированы к донорному. При этом возникает расширенная π -электронная система. Изучается влияние исчезновения акцепторного фрагмента на смещение максимумов поглощения и испускания, изменение окислительно-восстановительных потенциалов и ширину оптической запрещенной зоны (**Раздел 2.7.2**). Объектами исследования являются флуоренон- и флуореновые производные индоло[3,2-*b*]карбазола.

3). Системы акцептор-донор-акцептор. Акцепторные фрагменты соединены с донорным через ординарную связь. Изучается влияние увеличения системы сопряжения в ароматическом заместителе на смещение максимумов поглощения и испускания, относительный квантовый выход флуоресценции и ширину оптической запрещенной зоны (**Раздел 2.7.3**). Объектами исследования являются незамещенные индоло[3,2-*a*]карбазолы и полученные из них 1,1-дициановинильное, хиноксалиновое и бензо[g]хиноксалиновое производное.

2.7.1. Фотофизические свойства хиноксалин- и бензо[g]хиноксалинсодержащих производных индоло[3,2-*b*]карбазола.

Для экспериментального исследования оптических свойств соединений **7a-d** и **8a-d** были записаны спектры поглощения электромагнитного излучения в УФ и видимой областях спектра, а также их спектры фотолуминесценции в растворах дихлорметана при комнатной температуре (**Таблица 1, Рисунок 14**).

Спектры соединений **7a-d** имеют четыре сходных волны поглощения, демонстрирующих π - π^* электронные переходы: 234-255, 320-325, 344-353, 402-415 нм. Соединение **7c** имеет в спектре дополнительную полосу поглощения при 332 нм. Аналогичным образом соединения **8a-d** имеют четыре основные сходные волны поглощения при 266-267, 330-332, 418-428, 456-466 нм и дополнительную при 340-351 нм, связанные с переходом молекул из основного в возбужденное состояние. Положение наблюдаемых максимумов поглощения слабо зависит от строения ароматического заместителя в С-6 и С-12 положениях индолокарбазольной части молекулы (**Рисунок 15**).

Таблица 1. Оптические свойства соединений **7a-d** и **8a-d**.

И[3,2- b]КЗ- субстрат	погл. λ (нм)	E_{\max} (нм)	E_g^{opt} (эВ)	Φ
7a	254, 325, 345, 415	582	2.75	0.062 ^a
7b	255, 325, 344, 415	583	2.74	0.043 ^a
7c	234, 320, 332, 353, 408	556	2.77	0.071 ^a
7d	252, 322, 345, 402	564	2.79	0.089 ^a
8a	266, 330, 423, 464	630	2.48	0.015 ^b
8b	267, 332, 418, 466	633	2.46	0.006 ^b
8c	266, 332, 351, 428, 456	610	2.54	0.048 ^b
8d	266, 330, 418, 461	619	2.50	0.026 ^b

E_m – длина волны в максимуме на фотолюминесцентном спектре. Квантовые выходы (Φ) были измерены: ^a раствор сульфата хирина в 0.1N H₂SO₄ в качестве стандарта, ^b раствор флуоресцеина в 0.1N KOH в качестве стандарта.

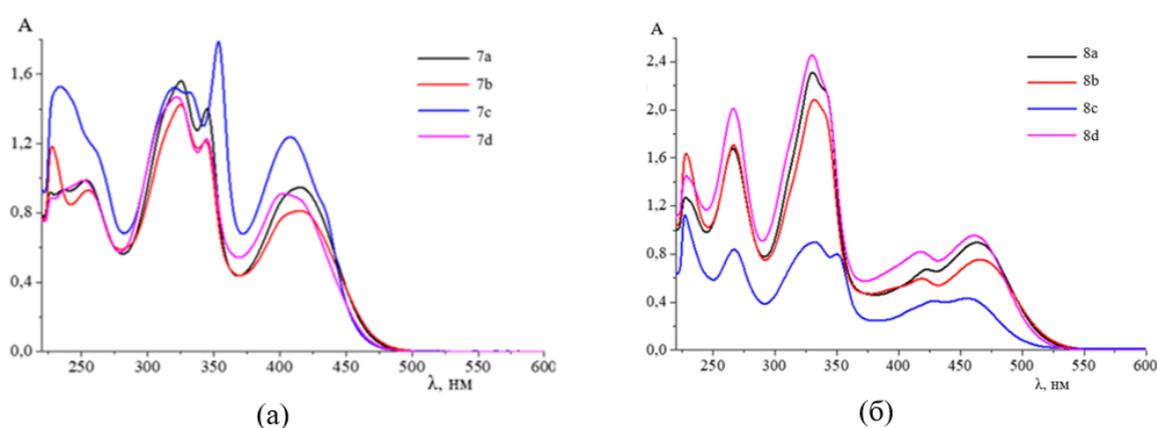


Рисунок 14. Спектры поглощения производных хиноксалина **7a-d** (а) и бензо[g]хиноксалина **8a-d** (б).

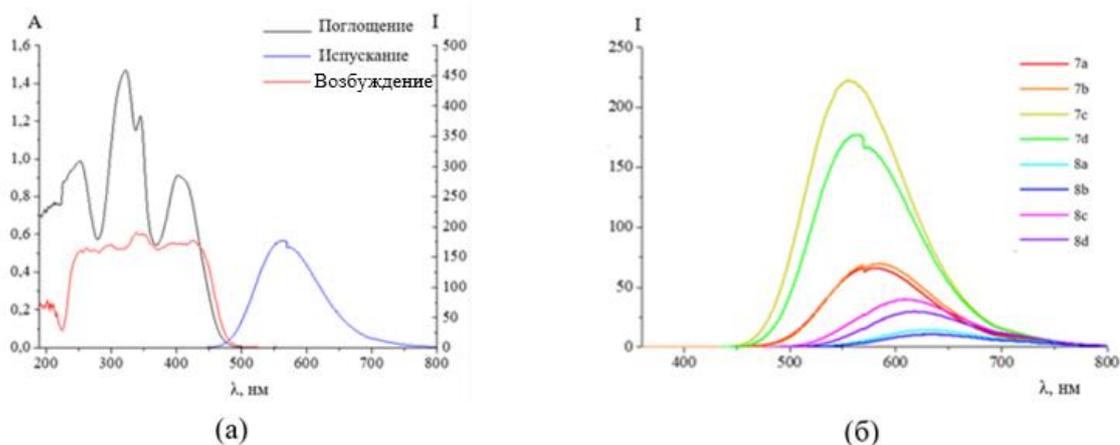


Рисунок 15. Спектры фотолюминесценции соединения **7d** (а) и спектры испускания соединений **7a-d** и **8a-d** (б).

Максимумы поглощения в электронных спектрах соединений **8a-d** смещены bathochromно относительно соединений **7a-d** (что, предположительно, может быть связано с бензаннелированием хиноксалинового фрагмента и расширением цепи сопряжения). Значения ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{opt}) систем **7a-d** и **8a-d** были вычислены из данных поглощения в длинноволновой области УФ-спектров. Известно, что для типичных органических полупроводниковых материалов значение $E_g^{opt} \sim 3$ эВ, а для диэлектриков больше 4 эВ. Экспериментально найденные значения E_g^{opt} находятся в пределах 2.46-2.79 эВ. При переходе от группы соединений **7a-d** ($E_g^{opt} = 2.74$ -2.79 эВ) к группе **8a-d** ($E_g^{opt} = 2.46$ -2.50 эВ), имеющих более расширенную цепь сопряжения, наблюдается тенденция к уменьшению значения E_g^{opt} . Полученные экспериментальные данные демонстрируют возможность наличия у обеих групп соединений полупроводниковых свойств, выраженность которых можно регулировать изменением длины цепи сопряжения.

Квантовые выходы флуоресценции (Φ) соединений **7a-d** в 2-4 раза выше, чем у соответствующих соединений **8a-d**. Это может быть вызвано расширением π -электронной системы бензаннелированных соединений **8a-d**. Поскольку возрастает степень делокализации заряда в возбужденном состоянии, снижается вероятность излучательных переходов (ответственных за явление флуоресценции) в основное состояние молекулы.

2.7.2. Фотофизические и электрохимические свойства поликонденсированных производных индоло[3,2-*b*]карбазола.

Спектры поглощения и фотолюминесценции индоло[3,2-*b*]карбазольных производных флуоренона **19a-e** и флуорена **21a,b** были записаны в растворе дихлорметана при комнатной температуре при концентрации соединений 2×10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$, полученные результаты представлены в **Таблице 2** и на **Рисунке 16**. Соединения **19a-d** имеют очень похожие спектры поглощения в УФ, с максимумом при 373-374 нм. Для соединения **19e** наблюдается слабый сдвиг максимума поглощения (378 нм) в красную область. Растворы соединений **19a-e** обладают слабой оранжевой люминесценцией и имеют максимумы испускания в области 562-578 нм, что связано с внутримолекулярным переносом заряда от донорного фрагмента (индолокарбазольный каркас) к акцепторным (карбонильные функции флуореноновых фрагментов). Рассчитанные из этих данных квантовые выходы флуоресценции соединений **19a-e** находятся в диапазоне от 4.4% до 4.7%.

С целью изучения влияния расширения индолокарбазольного каркаса π -сопряженными фрагментами, карбонильные функции соединений **19a** и **19e** были восстановлены в метиленовые и затем прометилены с целью защиты от возможного окисления кислородом воздуха. Таким образом, мезомерный электроноакцепторный фрагмент

флуоренона был трансформирован в электронодонорный без изменения общей архитектуры каркаса всей молекулы.

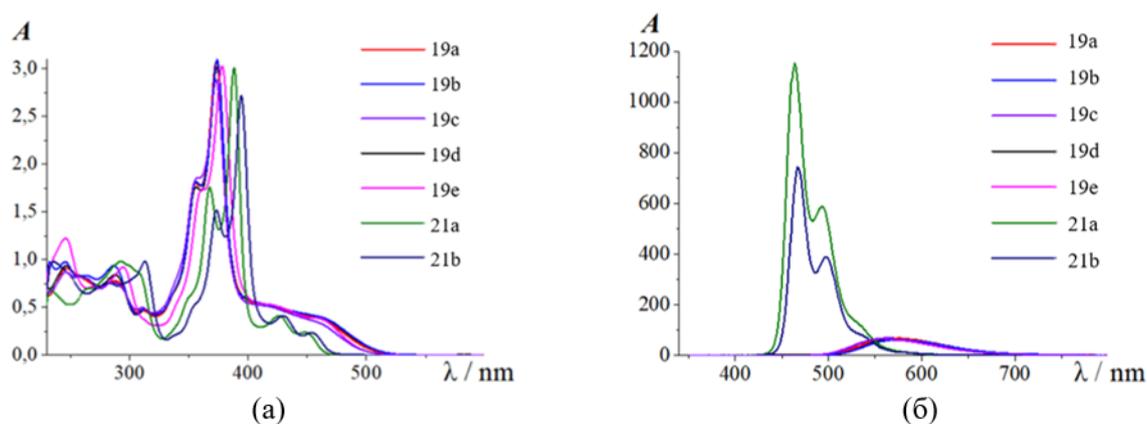


Рисунок 16. Спектры поглощения (а) и фотолюминесценции (б) соединений **19a-e** и **21a,b**.

Растворы соединений **21a** и **21b** в дихлорметане имеют максимумы поглощения 388 нм и 395 нм, а на спектрах испускания наблюдаются два максимума при 464-467 нм и 493-497 нм (интенсивная голубая люминесценция). Относительные квантовые выходы (Φ) составляют 40.6% (**21a**) и 26.3% (**21b**). Значения ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{opt}) нонациклических конденсированных систем **19a-e** и **21a,b** были вычислены из данных поглощения в длинноволновой области УФ-спектров и имеют значения $E_g^{\text{opt}} = 2.51$ - 2.69 , что демонстрирует возможность проявления полупроводниковых свойств соединениями **19a-e** и **21a,b**. Полученные данные сведены в **Таблицу 2**.

Также для соединений **19a-e** и **21a,b** были изучены электрохимические свойства с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Все ЦВА-эксперименты были проведены в атмосфере аргона в трёхэлектродной ячейке: электрод сравнения Ag/AgNO_3 , рабочие электроды – Pt, скорость сканирования – $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрация исследуемых соединений $2 \times 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{Л}^{-1}$, в качестве фонового электролита был использован $n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{BF}_4]$ (0.1 M) в CH_2Cl_2 . Для всех пяти соединений **19a-e** характерно два пика окисления, в то время как для обоих соединений **21a,b** наблюдается три пика окисления. В силу высокой π -избыточности ИКЗ-системы и, соответственно, малого сродства к электрону, катодное поведение указанных соединений не может быть изучено посредством ЦВА. Потенциалы восстановления, соответствующие уровням ВЗМО, были рассчитаны косвенным путем из эмпирически полученного уравнения:

$$E_{\text{ВЗМО}} = - [E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 5.1],$$

при допущении, что формальный окислительно-восстановительный потенциал пары Fc/Fc^+ находится в промежутке от -5.10 эВ (по шкале Ферми) до -4.8 эВ [139]. Потенциал полуволны пары ферроцен/ферроценил $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.22$ В (измеренный относительно серебряного электрода Ag/Ag^+). Значения энергии уровней ВЗМО ($E_{\text{ВЗМО}}$) исследуемых соединений были получены из соотношения:

$$E_{\text{НСМО}} = E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}$$

Данные, полученные в результате проведения электрохимических экспериментов, представлены в **Таблице 2**.

Таблица 2. Оптические, электрохимические и термические свойства соединений **19a-e** и **21a,b**.

ИКЗ- субстрат	погл. λ_{max} (нм)	исп. λ_{max} (нм)	$E_{\text{Ox}}^{\text{onset}}$ (В)	$E_{\text{ВЗМО}}$ (эВ)	$E_{\text{НСМО}}$ (эВ)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (эВ)	Φ^a (%)	$T_{\text{разл.}}^b$ (°С)
19a	373	573	0.67	-5.55	-3.02	2.53	4.7	468
19b	374	578	0.64	-5.52	-3.01	2.51	4.6	467
19c	373	564	0.70	-5.58	-3.03	2.55	4.5	449
19d	373	575	0.63	-5.51	-3.00	2.51	4.4	468
19e	378	562	0.71	-5.59	-3.03	2.56	4.6	448
21a	388	464	0.33	-5.21	-2.52	2.69	40.6	441
21b	394	467	0.39	-5.27	-2.61	2.66	27.3	432

^a Квантовые выходы (Φ) были измерены с использованием в качестве стандарта раствора сульфата хинина в 0.1 N H_2SO_4 , для которого $\Phi = 0.55$.

^b Температура начала разложения ($T_{\text{разл.}}$) определялась термогравиметрически.

Также была исследована термическая стабильность соединений **19a-e** и **21a,b** путем проведения термогравиметрического анализа (ТГ). Скорость сканирования составляла $10^\circ\text{C мин}^{-1}$, образцы нагревали в атмосфере аргона. Все исследованные образцы продемонстрировали очень высокую термическую стабильность, что является важным требованием для материалов органической электроники. Заметное разложение (при котором наблюдается потеря 5% массы образца) наступает при температурах только выше 400°C .

2.7.3. Фотофизические свойства производных индоло[3,2-*a*]карбазола (И[3,2-*a*]КЗ).

С целью изучения электрохимических свойств соединений **46d,f,g**, **48b**, **51b** и **52b** были проведены ЦВА-исследования растворов этих соединений. Значения энергий НСМО и ВЗМО (для соединений **51b** и **52b**) найдены из следующих уравнений:

$$E_{\text{ВЗМО}} = - [E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 5.1]$$

$$E_{\text{НСМО}} = - [E_{\text{red}}^{\text{onset}} - E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 5.1].$$

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что потенциалы окисления исследованных соединений весьма чувствительны к электронодонорным свойствам заместителей. Введение в индоло[3,2-*a*]карбазольное ядро сильно электроноак-

цепторного 2,2-дициановинильного фрагмента (соединение **48b**) значительно повысило потенциал окисления относительно не имеющего заместителей **46d** ($\Delta E_{\text{ox}}^{\text{onset}} = 370\text{мВ}$). Если же рассматривать влияние на $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ заместителей в фенильных ядрах (находящихся в положениях С-6 и С-7 индоло[3,2-а]карбазольного остова), то заметно, что 4-бром (-I-эффект) повышает окислительный потенциал на 60мВ, а электронодонорная 4-метоксигруппа (+M-эффект) незначительно понижает. В соединениях **51b** и **52b** за протекание восстановительного процесса ответственно π -дефицитное пиразиновое ядро в обоих случаях.

Таблица 3. Оптические и электрохимические свойства **46d,f,g, 48b, 51b, 52b**

Соединение	E_g^{opt} , эВ, ^a	$E_{[\text{onset, ox vs. Fe/Fc+}]}$, В	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{[\text{onset, red vs. Fe/Fc+}]}$, В	$E_{\text{НСМО}}$, эВ
46d	3.24	0.28	-5.38	-	-2.14
46f	3.24	0.25	-5.35	-	-2.11
46g	3.23	0.34	-5.44	-	-2.21
48b	2.54	0.65	-5.75	-	-3.21
51b	2.79 (2.63) ^b	0.39	-5.49	-2.24	-2.70 (-2.86) ^c
52b	2.53 (2.33) ^b	0.39	-5.49	-1.94	-2.96 (-3.16) ^c

^a Рассчитаны из спектров поглощения ($E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{edge}}$) [140].

^b Электрохимическая ширина запрещенной зоны получена из уравнения: $E_g = E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$

^c Определены из данных ЦВА.

Спектры поглощения и фотолюминесценции соединений **46d,f,g, 48b, 51b** и **52b** были записаны при комнатной температуре в растворах дихлорметана с концентрацией исследуемых соединений $5 \cdot 10^{-5}$ М. Результаты измерений даны в **Таблицах 3** и **4**.

Все шесть исследованных соединений являются полупроводниками с шириной оптической запрещенной зоны -3.24 эВ (для незамещенных исходных субстратов **46d,f,g**) и 2.50-2.80 эВ для производных (**48b, 51b, 52b**). Сокращение ширины запрещенной зоны для соединений **48b, 51b, 52b** связано, вероятно, с увеличением длины цепи сопряжения в молекуле благодаря введению конденсированных гетероциклических фрагментов в индокарбазольный остов.

Варьирование ароматических заместителей в положениях С-6 и С-7 не повлекло за собой принципиального смещения максимумов поглощения на абсорбционных спектрах соединений **46d,f,g** (**Рисунок 17**). Вероятной причиной такого феномена может служить непланарное (по причине стерических факторов) расположение ароматических заместителей. С другой стороны, батохромный сдвиг полос поглощения соединений **48b, 51b, 52b** вызван увеличением цепи сопряжения относительно исходного субстрата **46d** (**Рисунок 17**). Также найдено, что все исследованные соединения демонстрируют фотолюминесцентные свойства (**Таблица 4**).

Таблица 4. Спектральные свойства соединений **46d,f,g**, **48b**, **51b**, **52b**.

Соединение	Поглощение		Фотолюминесценция	
	λ_{\max} , нм (ϵ , $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Возбуждение λ_{\max} , нм	Испускание λ_{\max} , нм	Φ_F , (± 10) %
46d	370 (28.6),	370,	388	52 ^a
	354 (17.2),	354,		
	296 (89.9),	296,		
	252 (74.3)	252		
46f	370 (15.8),	370,	387	24 ^a
	354 (9.7),	354,		
	295 (50.2),	295,		
	280 (44.5),	280,		
46g	254 (39.1)	254	396	55 ^a
	371 (17.3),	371,		
	355 (10.6),	355,		
48b	296 (54.9),	296,	555	3 ^b
	250 (48.6)	250		
51b	429 (63.9),	429,	528	33 ^b
	345 (34.9),	345,		
52b	294 (49.3)	294	588	11 ^b
	397 (49.3),	397,		
	300 (81.4),	300,		
	238 (60.4)	238		
	423 (38.3),	423,		
	309 (101.1),	309,		
	267 (77.6),	267,		
	232 (57.9)	232		

^a В качестве стандарта-раствор сульфата хинина в 0.1 N H₂SO₄ ($\Phi_F = 52\%$, $\epsilon^{\lambda} = 300$ нм) [141]

^b В качестве стандарта-раствор 3-аминофталимида в этаноле ($\Phi_F = 60\%$, $\epsilon^{\lambda} = 400$ нм) [142]

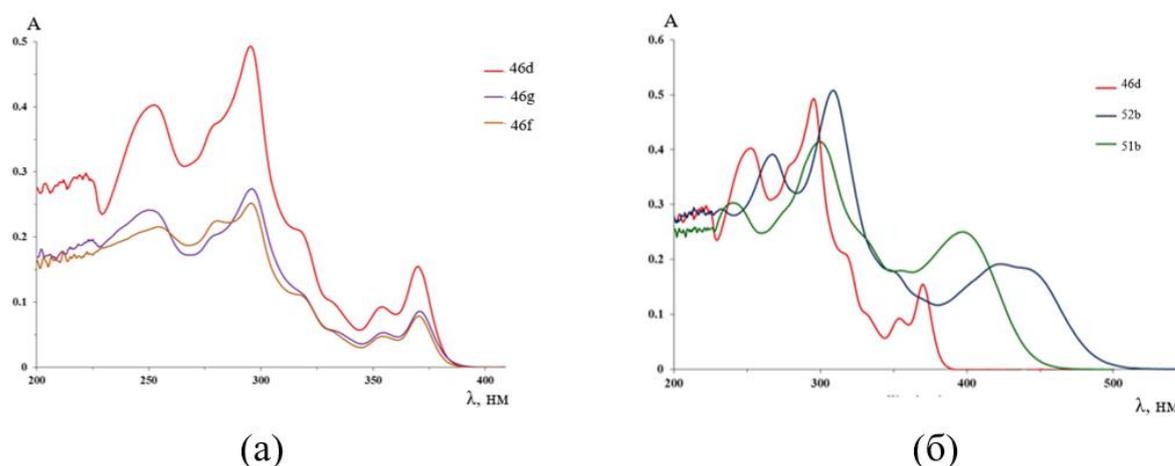


Рисунок 17. Спектры поглощения и фотолюминесценции соединений **46d,f,g** (а) и **48b**, **51b**, **52b** (б).

Максимумы в спектрах флуоресценции для исходных индоло[3,2-а]карбазолов (**46d,f,g**) находятся в интервале значений 380-400 нм, в то время как для соединений с расширенной цепью сопряжения (**48b**, **51b**, **52b**) наблюдается существенный батохромный сдвиг ($\lambda_{\max} = 520\text{-}590$ нм) относительно соединения **46d** ($\lambda_{\max} = 388$ нм).

Глава 3. Экспериментальная часть

Все исходные реагенты и растворители были получены из коммерческих источников, высушены и очищены согласно стандартным процедурам.

Анализ полученных соединений проводился на оборудовании Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза им. Постовского УрО РАН.

Регистрация ЯМР-спектров выполнялась на ЯМР-спектрометрах «AVANCE-400», «AVANCE-500», «AVANCE-600» при частотах 400 МГц, 500 МГц и 600 МГц для ^1H и 126 МГц для спектров ^{13}C в $[\text{D}_6]\text{DMCO}$ или CDCl_3 с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта.

Рентгеноструктурный анализ выполнялся по стандартной методике на автоматическом рентгеновском дифрактометре «Xcalibur E» с CCD-детектором ($T = 295(2)$ К, MoK/α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°). ИК-спектры (4000 – 400 cm^{-1}) соединений записаны на приборе «FT-IR Spectrometer Spectrum One (Perkin-Elmer)» в тонком слое с использованием приставок DRA и нарушенного полного внутреннего отражения. Элементный анализ проводился на автоматическом CHNS анализаторе «Perkin-Elmer PE-2400». Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы для положительно заряженных ионов на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре «Bruker maXis impact HD» в режиме ионизации электрораспылением для растворов в CH_3CN . Температуры плавления были определены на комбинированных столиках «Voetius» и не были скорректированы.

3.1 Общая методика синтеза

6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндола[3,2-*b*]карбазолов (2a-u).

К 15 мл ацетонитрила, содержащего смесь ароматического альдегида (10 ммоль) и индола (1.17 г, 10 ммоль), при интенсивном перемешивании добавляют 48%-ную бромистоводородную кислоту (0.115 мл, 1 ммоль). При этом наблюдается небольшой экзоэффект, а раствор приобретает ярко-красную окраску. Примерно через 15 минут интенсивность окраски спадает, и начинает выпадать белый кристаллический осадок. После двухчасового перемешивания при комнатной температуре осадок соединений **1** отфильтровывают, промывают ацетонитрилом (4×2 мл) и высушивают. Затем к суспензии **1** (2 ммоль) в 15 мл ДМФА малыми порциями присыпают I_2 (3 ммоль, 0.762 г) и кипятят 1ч. После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок **2** отфильтровывают, промывают ДМФА (2×2 мл), EtOH и высушивают. Для получения аналитических образцов **2** их

перекристаллизовывают из небольших количеств ДМФА, промывают EtOH и сушат при 120°C.

6,12-Дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2a). Желтоватый порошок. Выход 46%. $T_{пл} > 360$ °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.53 (с, 2H), 7.77 – 7.61 (м, 10H), 7.44 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.28 – 7.20 (м, 2H), 7.05 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 6.85 – 6.77 (м, 2H). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [43].

6,12-Бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2b). Желтоватый порошок. Выход 72%. $T_{пл} > 360$ °C. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.46 (с, 2H), 7.60 (д, 4H, $J = 7.7$ Гц), 7.43 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 7.30 – 7.21 (м, 6H), 7.15 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 6.83 (т, 2H, $J = 7.6$ Гц), 3.94 (с, 6H). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [43].

6,12-Ди(тиофен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2c). Белый порошок. Выход 48%. $T_{пл} > 360$ °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.77 (с, 1H), 7.96 (д, д, 2H, $J = 5.1, 1.1$ Гц), 7.52 – 7.45 (м, 4H), 7.42 (д, д, 2H, $J = 3.4, 1.1$ Гц), 7.30 (д, д, 2H, $J = 11.1, 4.1$ Гц), 7.15 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 6.95 – 6.87 (м, 2H). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [43].

6,12-Ди(5-метилтиофен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2d). Белый порошок. Выход 81%. $T_{пл} > 360$ °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.74 (с, 2H), 7.49 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 7.31 (т, 4H, $J = 7.6$ Гц), 7.18 (д, 2H, $J = 3.3$ Гц), 7.14 (м, 2H), 6.93 (т, 2H, $J = 7.5$ Гц), 2.67 (с, 6H). Вычислено, %: С, 74.97; Н, 4.49; N, 6.24. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$. Найдено, %: С, 75.31; Н, 4.11; N, 6.50.

6,12-Бис(4-фторфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2e). Желтоватый порошок. Выход 63%. $T_{пл} > 360$ °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.58 (с, 2H), 7.75 – 7.68 (м, 4H), 7.59 – 7.51 (м, 4H), 7.43 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.29 – 7.23 (м, 2H), 7.07 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 6.89 – 6.82 (м, 2H). Найдено, %: С, 81.28; Н, 4.20; N, 6.35. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: С, 81.07; Н, 4.08; N, 6.30.

6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2f). Желтоватый кристаллический порошок. Выход 64%. $T_{пл} > 360$ °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.63 (с, 2H), 7.78 (д, 4H, $J = 8.4$ Гц), 7.71 (д, 4H, $J = 8.4$ Гц), 7.43 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 7.31 – 7.24 (м, 2H), 7.12 (д, 2H, $J = 7.7$ Гц), 6.91 – 6.84 (м, 2H). Найдено, %: С 75.45; Н 3.87; N 6.03. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$: Вычислено, %: С 75.48; Н 3.80; N 5.87.

6,12-Бис(4-бромфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2g). Желтоватый кристаллический порошок. Выход 66%. $T_{пл} > 360$ °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.64 (с, 2H), 7.91 (д, 4H, $J = 8.3$ Гц), 7.65 (д, 4H, $J = 8.3$ Гц), 7.43 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц),

7.28 (т, 2Н, J = 7.5 Гц), 7.13 (д, 2Н, J = 8.0 Гц), 6.88 (т, 2Н, J = 7.5 Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [43].

6,12-Бис(4-изопропилфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2h). Желтоватый порошок. Выход 72%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.47 (с, 2Н), 7.64 – 7.56 (м, 8Н), 7.45 (д, 2Н, J = 8.0 Гц), 7.26 – 7.20 (м, 2Н), 7.08 (д, 2Н, J = 8.0 Гц), 6.83 – 6.77 (м, 2Н), 3.13 (гепт, 2Н, J = 6.9 Гц), 1.41 (д, 12Н, J = 6.9 Гц). Вычислено, %: С, 87.76; Н, 6.60; N, 5.75. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2$. Найдено: С, 87.77; Н, 6.55; N, 5.69.

6,12-Бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2i). Желтоватый кристаллический порошок. Выход 68%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 11.00 (с, 2Н), 8.19 (д, 2Н, J = 7.1 Гц), 8.09 (д, 2Н, J = 7.2 Гц), 7.81 (с, 2Н), 7.58 – 7.50 (м, 4Н), 7.46 (д, 2Н, J = 8.0 Гц), 7.34 – 7.27 (м, 4Н), 6.93 – 6.86 (м, 2Н). Найдено, %: С, 78.44; Н, 3.97; N, 5.54; S, 12.45. $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$: Вычислено С, 78.43; Н, 3.87; N, 5.38; S, 12.31.

6,12-Бис(3,4-диметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2j). Белый порошок. Выход 65%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.50 (с, 2Н), 7.44 (д, 2Н, J = 7.8 Гц), 7.32 – 7.26 (м, 2Н), 7.26 – 7.17 (м, 8Н), 6.85 (т, 2Н, J = 7.8 Гц), 3.94 (с, 6Н), 3.80 (с, 6Н). Вычислено, %: С, 77.25; Н, 5.34; N, 5.30. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$: Найдено, %: С, 77.39; Н, 5.41; N, 5.26.

6,12-Бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2k). Желтоватые чешуйки. Выход 80%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.60 (с, 2Н), 7.47 (д, 2Н, J = 7.9 Гц), 7.32 – 7.24 (м, 4Н), 6.94 (с, 4Н), 6.90 (т, 2Н, J = 7.4 Гц), 3.88 (с, 6Н), 3.82 (с, 12Н). Найдено, %: С, 73.35; Н, 5.53; N, 5.01. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С, 73.45; Н, 5.48; N, 4.76.

6,12-Бис(4-*n*-гексилоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2l). Желтоватый порошок. Выход 55%. $T_{пл} = 239$ -240 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.33 (с, 2Н), 7.58 (д, 4Н, J = 8.5 Гц), 7.45 (д, 2Н, J = 8.0 Гц), 7.30 – 7.22 (м, 6Н), 7.18 (д, 2Н, J = 7.9 Гц), 6.87 – 6.80 (м, 2Н), 4.17 (т, 4Н, J = 6.5 Гц), 1.90 – 1.81 (м, 4Н), 1.59 – 1.50 (м, 4Н), 1.46 – 1.36 (м, 8Н), 0.95 (т, 6Н, J = 7.0 Гц). Найдено: С, 82.95; Н, 7.30; N, 4.53. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С, 82.86; Н, 7.28; N, 4.60;

6,12-Бис(4-метилфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2m). Белый порошок. Выход 74%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.46 (с, 2Н), 7.55 (дд, 8Н, J = 24.8, 7.9 Гц), 7.43 (д, 2Н, J = 8.1 Гц), 7.23 (т, 2Н, J = 7.6 Гц), 7.13 (т, 2Н, J = 8.0 Гц), 6.82 (т, 2Н, J = 7.5 Гц), 2.54 (т, 6Н). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [45].

6,12-Бис(4-*n*-октилфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2n). Желтоватый порошок. Выход 33%. $T_{пл} = 196-197$ °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.35 (с, 2H), 7.60 (д, 4H, $J = 7.9$ Гц), 7.53 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.46 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 7.24 (т, 2H, $J = 7.6$ Гц), 7.09 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 6.79 (т, 2H, $J = 7.5$ Гц), 2.83 (т, 4H, $J = 7.5$ Гц), 1.86 – 1.74 (м, 4H), 1.54 – 1.25 (м, 20H), 1.00 – 0.80 (м, 6H). Найдено, %: С, 87.47; Н, 8.45; N, 4.43. $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_2$. Вычислено, %: С, 87.29; Н, 8.28; N, 4.43.

6,12-Бис(4-метоксифенил)-2,8-дибром-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2o). Желтый порошок. Выход 54%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.75 (с, 2H), 7.60 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.40 (м, 4H), 7.30 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.22 (с, 2H), 3.95 (с, 6H). Вычислено, %: С, 61.36; Н, 3.54; N, 4.47. $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: Найдено, %: С, 61.19; Н, 3.31; N, 4.70.

6,12-Бис(4-метилфенил)-2,3,8,9-тетраметокси-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2p). Желтоватый порошок. Выход 69%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.19 (с, 2H), 7.58 (д, 4H, $J = 7.9$ Гц), 7.76 – 7.29 (м, 4H), 7.52 (д, 4H, $J = 7.9$ Гц), 6.99 (с, 2H), 6.62(с, 2H), 3.77 (с, 6H), 3.47 (с, 6H), 2.51 (с, 6H). Вычислено, %: С, 77.68; Н, 5.79; N, 5.03. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$: Найдено, % : С, 77.91; Н, 6.17; N, 4.90.

Кристаллографические данные **2p**. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, сингония тригональная, $a = 27.976(4)$ Å, $b = 27.976(4)$ Å, $c = 9.5961(13)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$, $U = 6504.3(14)$ Å³, $T = 295(2)$ К, пространственная группа R-3, $Z = 9$, 5748 общее количество отражений, 3852 количество независимых отражений, $R_1 = 0.2166$, $wR_2 = 0.1819$ (для всех отражений).

6,12-Бис(4-метоксифенил)-3,9-диметил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2q). Желтоватый порошок. Выход 68%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.29 (с, 2H), 7.57 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.26 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.21 (с, 2H), 7.01 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 6.65 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 3.94 (с, 6H), 2.37 (с, 6H). Вычислено, %: С, 82.23; Н, 5.68; N, 5.64. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$: Найдено, %: С, 81.87; Н, 5.33; N, 5.42.

6,12-Бис(4-метоксифенил)-3,9-дифтор-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2r). Желтоватый порошок. Выход 81%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.63 (с, 2H), 7.59 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.28 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.17 – 7.05 (м, 4H), 6.70 (м, 2H), 3.94 (с, 6H). Вычислено, %: С, 76.18; Н, 4.40; N, 5.55. $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$: Найдено, %: С, 75.88; Н, 4.57; N, 5.30

6,12-Бис(4-метоксифенил)-3,9-дихлор-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2s). Желтоватый порошок. Выход 66%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.68 (с, 2H), 7.59 (д, 4H, $J = 8.4$ Гц), 7.43 (с, 2H), 7.28 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.11 (д, 2H,

$J = 8.3$ Гц), 6.89 (д, 2H, $J = 6.8$ Гц), 3.94 (с, 6H). Вычислено, %: С, 71.52; Н, 4.13; N, 5.21. $C_{32}H_{22}Cl_2N_2O_2$: Найдено, %: С, 71.83; Н, 4.22; N, 5.10.

6,12-Бис(4-метоксифенил)-3,9-дибром-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (2t). Желтоватый порошок. Выход 47%. $T_{пл} > 360$ °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $[D_6]DMCO$), δ , м.д.: 10.67 (с, 2H), 7.59 (м, 3H), 7.28 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.09 – 6.98 (м, 2H), 3.94 (с, 3H). Вычислено, %: С, 61.36; Н, 3.54; N, 4.47. $C_{32}H_{22}Br_2N_2O_2$: Найдено, %: С, 61.15; Н, 3.49; N, 4.69

3.2 Общая методика синтеза

5,11-диалкил-6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов (3a-s).

К суспензии субстрата **2** (25 ммоль) в сухом ДМСО (100 мл), находящейся под защитной атмосферой аргона, при охлаждении льдом в один прием добавляют калия *трет*-бутилат (8.4 г, 75 ммоль). При этом образуется зеленый раствор К-соли **2**, к которому затем прикапывают 1-бромалкан (75 ммоль) и полученную смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час. После этого оранжевую реакционную массу разбавляют водой (50 мл) и отфильтровывают осадок, промывают его *i*-PrOH либо *n*-BuOH (2×20 мл) для удаления низкомолекулярных примесей алифатической природы. Твердое вещество кристаллизуют из ДМФА (50-60 мл) и получают аналитически чистые образцы соединений **3a-s**, которые затем промывают EtOH (2×20 мл) и сушат при 120 °С.

5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3a). Желтые кристаллы. Выход 84%. $T_{пл} = 203-204$ °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.65 – 7.57 (м, 4H), 7.36 – 7.29 (м, 8H), 7.19 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 7.02 – 6.95 (м, 4H), 3.75 – 3.69 (м, 4H), 1.49 – 1.36 (м, 4H), 1.18 – 1.07 (м, 4H), 1.03 – 0.92 (м, 4H), 0.85 – 0.73 (м, 10H). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [44].

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3b).

Желтые кристаллы. Выход 76%. $T_{пл} = 199-200$ °С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.57 – 7.50 (м, 4H), 7.39 – 7.33 (м, 2H), 7.23 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.19 (д, 2H, $J = 7.8$ Гц), 7.04 – 7.00 (м, 2H), 6.99 – 6.94 (м, 4H), 3.88 – 3.77 (м, 4H), 3.42 (с, 6H), 1.53 – 1.41 (м, 4H), 1.18 – 1.09 (м, 4H), 1.04 – 0.95 (м, 2H), 0.92 – 0.77 (м, 5H). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [130].

5,11-Дигексил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3c).

Желтоватые кристаллы. Выход 71%. $T_{пл} = 216-217$ °С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 7.68 (дд, 2H, $J = 5.2, 1.1$ Гц), 7.40 – 7.29 (м, 8H), 6.96 – 6.89 (м, 2H), 6.65 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 1.70 – 1.59 (м, 4H), 1.31 – 1.16 (м, 8H), 1.13 – 1.03 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [130].

5,11-Дигексил-6,12-бис(5-метилтиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3d).

Желтоватый кристаллический порошок. Выход 81%. Тпл = 208–209°C. ИК спектр (DRA), ν , см⁻¹: 3047, 2926, 2853, 1681, 1607, 1517, 1475, 1387, 1366, 1347, 1322, 1285, 1229, 1158, 1129, 1090, 1028, 993, 958, 922, 794, 740, 602, 551. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 7.41–7.35 (м, 2H), 7.31 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 7.07 (д, 2H, J = 3.2 Гц), 6.99–6.93 (м, 4H), 6.87 (д, 2H, J = 7.7 Гц), 4.11–3.93 (м, 4H), 2.69 (с, 6H), 1.72–1.61 (м, 4H), 1.32–1.16 (м, 8H), 1.16–1.07 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 142.4, 141.5, 136.5, 133.7, 128.1, 125.6, 125.5, 124.0, 122.6, 122.5, 118.3, 110.9, 108.4, 44.5, 31.5, 29.1, 26.7, 22.7, 15.6, 14.0. Вычислено, %: C₄₀H₄₄N₂S₂: C, 77.88; H, 7.19; N, 4.54. Найдено, %: C, 77.49; H, 7.33; N, 4.99.

6,12-Бис(4-фторфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3e).

Желтоватый порошок. Выход 66%. Тпл = 244–245°C. ИК спектр (DRA), ν , см⁻¹: 3067, 2954, 2928, 2858, 1897, 1770, 1676, 1605, 1574, 1455, 1388, 1352, 1321, 1292, 1220, 1170, 1146, 1091, 1054, 960, 942, 925, 836, 820, 789, 740, 688, 675, 648, 604, 559, 524, 503. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, C₆D₆), δ , м.д.: 7.42–7.34 (м, 6H), 7.20 (д, 2H, J = 8.2 Гц), 7.05–7.01 (м, 2H), 7.00–6.95 (м, 6H), 3.77–3.56 (м, 4H), 1.43–1.34 (м, 4H), 1.16–1.06 (м, 4H), 1.01–0.92 (м, 4H), 0.85–0.75 (м, 10H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 162.9 (д, ²J_{CF} = 247.5 Гц), 142.5, 134.7 (д, ²J_{CF} = 3.4 Гц), 132.5, 132.2 (д, ²J_{CF} = 7.8 Гц), 125.5, 122.8, 122.2, 118.1, 116.9, 116.0 (д, ²J_{CF} = 21.1 Гц), 108.4, 44.5, 31.5, 28.7, 26.4, 22.5, 14.0. Вычислено, %: C₄₂H₄₂F₂N₂: C, 82.32; H, 6.91; N, 4.57. Найдено, %: C, 82.56; H, 7.10; N, 4.60.

6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3f).

Желтоватые кристаллы. Выход 57%. Тпл = 225–226 °C. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 7.66 – 7.57 (м, 8H), 7.39 – 7.31 (м, 2H), 7.30 – 7.26 (м, 2H), 6.92 – 6.83 (м, 2H), 6.59 (д, 2H, J = 7.9 Гц), 3.85 – 3.72 (м, 4H), 1.54 – 1.44 (м, 4H), 1.29 – 1.20 (м, 4H), 1.16 – 1.08 (м, 4H), 1.00 – 0.91 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, C₆D₆), δ , м.д.: 143.2, 137.9, 134.5, 133.0, 132.5, 129.4, 126.1, 123.6, 123.2, 122.8, 118.9, 117.4, 108.9, 44.7, 31.7, 28.9, 26.7, 22.9, 14.2. Вычислено, %: C₄₂H₄₂Cl₂N₂: C, 78.12; H, 6.56; N, 4.34; Найдено, %: C, 77.83; H, 6.73; N, 4.33.

6,12-Бис(4-бромфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3g).

Желтоватые иголки. Выход 78%. Тпл = 256–257°C. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 7.78 (д, 4H, J = 8.1 Гц), 7.55 (д, 4H, J = 8.1 Гц), 7.36 (т, 2H, J = 7.6 Гц), 7.30 – 7.26 (м, 2H), 6.88 (т, 2H, J = 7.6 Гц), 6.60 (д, 2H, J = 8.0 Гц), 3.83 – 3.73 (м, 4H), 1.49 (дд, 4H, J = 15.7, 8.0 Гц), 1.29 – 1.19 (м, 4H), 1.17 – 1.07 (м, 4H), 1.00 – 0.91 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 142.43, 137.75, 132.30, 132.28, 132.15, 125.56, 122.60, 122.37, 122.32, 122.18, 118.18, 116.64, 108.38, 44.54,

31.45, 28.71, 26.46, 22.61, 14.04. Вычислено, %: С, 68.67; Н, 5.76; N, 3.81. $C_{42}H_{42}Br_2N_2$:
Найдено, %: С, 68.95; Н, 5.43; N, 3.55.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-изопропилфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3h).

Желтоватые иголки. Выход 53%. Тпл = 186–187°C. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 2957, 2929, 2871, 1933, 1916, 1894, 1858, 1806, 1768, 1679, 1608, 1575, 1528, 1499, 1455, 1366, 1351, 1322, 1231, 1184, 1171, 1147, 1091, 1061, 1017, 952, 911, 831, 789, 747, 713, 675, 623, 604, 577. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.61 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.40–7.33 (м, 2H), 7.28–7.20 (м, 6H), 7.13 (д, 2H, $J = 7.7$ Гц), 7.06–6.97 (м, 2H), 3.86–3.60 (м, 4H), 2.87 (гепт, 2H, $J = 6.8$ Гц), 1.52–1.43 (м, 4H), 1.28 (д, 12H, $J = 6.9$ Гц), 1.21–1.13 (м, 4H), 1.06–0.98 (м, 4H), 0.85 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц), 0.83–0.76 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 148.9, 142.4, 136.1, 132.5, 130.4, 126.8, 125.1, 123.1, 122.6, 122.4, 117.8, 117.7, 108.0, 44.5, 34.1, 31.5, 28.7, 26.4, 24.3, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $C_{48}H_{56}N_2$: С, 87.22; Н, 8.54; N, 4.24. Найдено, %: С, 87.02; Н, 8.58; N, 4.26.

6,12-Бис(бензо[*b*]тиен-2-ил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3i) Тпл

= 335–336°C. Выход 82%. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.01 (м, 2H), 7.97–7.91 (м, 2H), 7.60 (д, 2H, $J = 5.2$ Гц), 7.55–7.45 (м, 4H), 7.36 (м, 2H), 7.30 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 6.92 (д, 2H, $J = 7.8$ Гц), 6.85 (т, 2H, $J = 7.5$ Гц), 4.08–3.86 (м, 4H), 1.68 (м, 4H), 1.18–0.67 (м, 18H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 142.50, 141.02, 140.13, 139.74, 133.50, 125.86, 125.15, 124.70, 123.98, 123.41, 122.60, 122.18, 118.61, 110.58, 108.54, 44.69, 31.36, 29.34, 26.51, 22.52, 13.9 (3 сигнала ($3C_{Ar}$) оказались перекрыты сигналами от соседних атомов углерода). Вычислено, %: $C_{46}H_{44}N_2S_2$: С, 80.19; Н, 6.44; N, 4.07. Найдено, %: С, 79.89; Н, 6.73; N, 4.11.

6,12-Бис(3,4-диметоксифенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3j)

Выход 69%. Тпл = 201–202°C. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3048, 2995, 2930, 2855, 2051, 1883, 1680, 1456, 1407, 1384, 1349, 1321, 1293, 1249, 1228, 1181, 1160, 1135, 1090, 1027, 931, 896, 857, 810, 762, 741, 688, 674, 636, 599, 558, 468. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.42–7.35 (м, 2H), 7.33–7.20 (м, 8H), 7.08–7.02 (м, 2H), 6.80 (дд, 2H, $J = 8.1, 2.7$ Гц), 3.98–3.84 (м, 4H), 3.53 (с, 6H), 3.38 (с, 3H), 3.37 (с, 3H), 1.66–1.45 (м, 4H), 1.22–1.09 (м, 4H), 1.06–0.97 (м, 4H), 0.95–0.87 (м, 4H), 0.83 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 150.7, 150.0, 143.3, 133.6, 131.7, 125.8, 124.2, 123.9, 123.2, 122.9, 122.8, 118.8, 114.3, 112.4, 108.9, 55.6, 55.50, 55.48, 44.7, 31.9, 29.3, 26.9, 23.0, 14.2. Вычислено, %: $C_{46}H_{52}N_2O_4$: С, 79.28; Н, 7.52; N, 4.02. Найдено, %: С, 79.06; Н, 7.64; N, 4.07.

5,11-Дигексил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол

(3k). Выход 62%. Желтоватый порошок. Тпл = 192–193°C. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3049, 2931, 2858, 1940, 1684, 1607, 1577, 1524, 1496, 1464, 1388, 1360, 1327, 1230, 1181, 1159,

1127, 1092, 1004, 935, 899, 832, 777, 741, 683, 650, 580, 528. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.42–7.35 (м, 2H), 7.30 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 6.95–6.86 (м, 6H), 6.78 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 4.06 (с, 6H), 3.90–3.83 (м, 16H), 1.66–1.58 (м, 4H), 1.29–1.21 (м, 4H), 1.21–1.14 (м, 4H), 1.08–0.99 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 153.7, 142.3, 137.9, 134.1, 132.2, 125.4, 122.7, 122.6, 122.3, 118.2, 117.8, 108.3, 107.2, 61.3, 56.1, 44.5, 31.7, 29.3, 26.7, 22.7, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6$: С, 76.16; Н, 7.46; N, 3.70. Найдено, %: С, 75.90; Н, 7.66; N, 3.81.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-гексилоксибензил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3l).

Желтые кристаллы. Выход 88%. Тпл = 183–184 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.58 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.36 (т, 2H, $J = 7.6$ Гц), 7.25 (т, 4H, $J = 8.2$ Гц), 7.10 – 7.00 (м, 6H), 3.91 – 3.82 (м, 4H), 3.77 (т, 4H, $J = 6.5$ Гц), 1.75 – 1.62 (м, 4H), 1.51 (т, 4H), 1.39 (м, 4H), 1.33 – 1.21 (м, 8H), 1.20 – 1.09 (м, 4H), 1.02 (м, 4H), 0.96 – 0.80 (м, 16H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 159.05, 142.41, 132.72, 131.45, 130.70, 125.08, 123.13, 122.93, 122.47, 117.75, 117.54, 114.90, 108.09, 68.24, 44.42, 31.69, 31.49, 29.35, 28.69, 26.52, 25.82, 22.66, 22.61, 14.08, 14.00. Вычислено, %: $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$: С, 83.46; Н, 8.82; N, 3.60. Найдено, %: С, 83.76; Н, 9.14; N, 3.29.

5,11-Дигептил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3m). Желтые кристаллы. Выход 71%. Тпл = 185–186 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.67 (д, 2H, $J = 4.3$ Гц), 7.41 – 7.28 (м, 8H), 6.95 – 6.91 (м, 2H), 6.65 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 4.07 – 3.81 (м, 4H), 1.70 – 1.58 (м, 4H), 1.34 – 1.17 (м, 12H), 1.15 – 1.00 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, 2CH_3 , $J = 7.0$ Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [130].

5,11-Дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3n). Светло-желтые кристаллы. Выход 87%. Тпл = 121–122 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.67 – 7.61 (м, 4H), 7.38 – 7.32 (м, 8H), 7.22 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 7.05 – 6.97 (м, 4H), 3.79 – 3.71 (м, 4H), 1.57 – 1.41 (м, 4H), 1.37 – 1.11 (м, 28H), 1.10 – 1.01 (м, 4H), 0.92 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц), 0.88 – 0.80 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.4, 138.9, 132.3, 130.5, 128.9, 128.1, 125.2, 122.9, 122.5, 122.4, 117.9, 117.8, 108.2, 44.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 28.7, 26.7, 22.7, 14.1 (1 сигнал (2C_{Alk}) оказался перекрыт сигналом от соседнего атома углерода). Вычислено, %: $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2$: С, 87.04; Н, 9.20; N, 3.76. Найдено, %: С, 86.88; Н, 9.46; N, 3.87.

5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3o).

Светло-желтые кристаллы. Выход 84%. Тпл = 136–137 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.57 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.40 – 7.34 (м, 2H), 7.28 – 7.18 (м, 4H), 7.06 – 7.01 (м, 2H), 6.99 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 3.97 – 3.75 (м, 4H), 3.44 (с, 6H), 1.52 (д.т, 4H, $J = 15.9$, 7.8 Гц),

1.37 – 1.13 (м, 28H), 1.12 – 1.02 (м, 4H), 0.97 – 0.86 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 160.0, 143.3, 133.6, 132.0, 131.6, 125.7, 124.2, 124.0, 123.2, 120.2, 118.6, 118.4, 114.7, 108.8, 54.9, 44.7, 32.3, 30.12, 30.11, 30.06, 30.0, 29.8, 29.7, 29.1, 27.2, 23.1, 14.4. Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2$: С, 83.53; Н, 9.01; N, 3.48. Найдено, %: С, 83.35; Н, 9.30; N, 3.55.

5,11-Дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3p). Желтые кристаллы. Выход 82%. Тпл = 119-120 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.67 (д, 2H, $J = 4.6$ Гц), 7.42 – 7.29 (м, 8H), 6.98 – 6.89 (м, 2H), 6.65 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 4.11 – 3.80 (м, 4H), 1.69 – 1.59 (м, 4H), 1.33 – 1.18 (м, 32H), 1.11 – 1.02 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.4, 139.1, 133.6, 128.2, 127.7, 127.1, 125.7, 124.1, 122.44, 122.35, 118.4, 110.4, 108.4, 83.8, 44.4, 31.9, 29.7, 29.61, 29.57, 29.56, 29.4, 29.3, 29.1, 26.9, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{S}_2$: С, 79.31; Н, 8.52; N, 3.70. Найдено, %: С, 79.53; Н, 8.80; N, 3.96.

6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дидодецил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3q). Желтые кристаллы. Выход 50%. Тпл = 148-149 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.39 – 7.27 (м, 10H), 7.19 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 7.02 – 6.94 (м, 4H), 3.72 – 3.59 (м, 4H), 1.44 – 1.26 (м, 28H), 1.22 – 1.13 (м, 4H), 1.07 – 0.99 (м, 4H), 0.93 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц), 0.87 – 0.78 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 143.2, 137.9, 134.5, 133.0, 132.4, 129.4, 126.1, 123.5, 123.2, 122.8, 118.9, 117.3, 108.9, 44.7, 32.3, 30.13, 30.11, 30.03, 30.0, 29.8, 29.6, 29.0, 27.1, 23.1, 14.4. Вычислено, %: $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_2$: С, 79.68; Н, 8.17; N, 3.44. Найдено, %: С, 79.69; Н, 8.24; N, 3.47.

5,11-Дидодецил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3r). Светло-желтые кристаллы. Выход 66%. Тпл = 126-127 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.42 – 7.36 (м, 4H), 7.29 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.04 (т, 2H, $J = 7.6$ Гц), 6.96 (с, 4H), 4.08 (с, 6H), 3.97 – 3.89 (м, 4H), 3.39 (с, 12H), 1.66 – 1.56 (м, 4H), 1.37 – 1.17 (м, 28H), 1.16 – 1.08 (м, 4H), 1.03 – 0.95 (м, 4H), 0.95 – 0.89 (м, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 154.8, 143.3, 139.3, 134.5, 133.2, 126.0, 123.9, 123.4, 123.2, 119.0, 118.8, 108.9, 107.9, 61.0, 55.8, 44.8, 32.3, 30.1, 30.1, 30.0, 29.9, 29.83, 29.76, 29.7, 27.4, 23.1, 14.3. Вычислено, %: $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_6$: С, 77.88; Н, 8.71; N, 3.03. Найдено, %: С, 77.53; Н, 8.78; N, 3.07.

5,11-Дипентадецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (3s) Светло-желтые кристаллы. Выход 74%. Тпл = 107-108 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.67 (дд, 2H, $J = 5.1, 1.0$ Гц), 7.40 – 7.28 (м, 8H), 6.95 – 6.90 (м, 2H), 6.65 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 4.07 – 3.81 (м, 4H), 1.69 – 1.58 (м, 4H), 1.33 – 1.16 (м, 44H), 1.12 – 1.02 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, 2CH_3 , $J = 6.8$ Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [130].

3.3 Общая методика синтеза диацетилпроизводных (4).

К раствору субстрата **3** (1 ммоль) и As_2O (1.9 мл, 20 ммоль) в 25 мл сухого дихлорметана при охлаждении льдом прикапывают эфират трифторида бора (1.3 мл, 10 ммоль) и реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 5 ч. Полученный красноватый раствор нейтрализуют 100 мл 5%-ного NaOH . Органическую фазу отделяют, упаривают и твердый остаток кристаллизуют из ДМФА (5 мл). Кристаллический осадок фильтруют, промывают EtOH (2×4 мл) и сушат при 120°C.

1,1'-(5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(этан-1-он) (4a). Слабозелтые кристаллы. Выход 68%. Тпл = 265–266 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3322, 3056, 2929, 2856, 1958, 1894, 1667, 1604, 1567, 1523, 1465, 1443, 1379, 1358, 1328, 1306, 1253, 1168, 1140, 1100, 1063, 1025, 953, 915, 892, 811, 773, 735, 703, 660, 623, 608, 575, 505. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.06 (д.д, 2H, $J = 8.7, 1.7$ Гц), 7.72 (с, 10H), 7.29 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.06 (д, 2H, $J = 1.7$ Гц), 4.03–3.80 (м, 4H), 2.25 (с, 6H), 1.62–1.46 (м, 4H), 1.27–1.18 (м, 4H), 1.16–1.07 (м, 4H), 0.95–0.88 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.5, 145.1, 138.1, 133, 130.3, 129.3, 128.7, 128.0, 125.7, 125.0, 123.2, 122.1, 118.7, 108.2, 44.7, 31.4, 28.9, 26.3, 26.0, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 83.60; H, 7.32; N, 4.24. Найдено, %: C, 83.66; H, 7.28; N, 4.26.

1,1'-(5,11-Дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(этан-1-он) (4b). Слабозелтые кристаллы. Выход 70%. Тпл = 188–189 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 8.06 (д.д, 2H, $J = 8.7, 1.6$ Гц), 7.72 (с, 10H), 7.29 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.06 (д, 2H, $J = 1.4$ Гц), 4.05 – 3.76 (м, 4H), 2.25 (с, 6H), 1.70 – 1.45 (м, 4H), 1.38 – 1.06 (м, 32H), 0.98 – 0.80 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.5, 145.1, 138.1, 133.0, 130.3, 129.3, 128.7, 128.0, 125.6, 125.0, 123.2, 122.1, 118.7, 108.2, 44.7, 31.9, 29.60, 29.59, 29.50, 29.47, 29.3, 29.1, 28.9, 26.6, 26.0, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 84.01; H, 8.75; N, 3.38. Найдено, %: C, 83.88; H, 8.91; N, 3.44.

1,1'-[5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил]бис(этан-1-он) (4c). Желтоватые кристаллы. Выход 82%. Тпл = 273–274 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3304, 3205, 3167, 2931, 2843, 2532, 2059, 1898, 1785, 1747, 1660, 1603, 1567, 1462, 1445, 1393, 1381, 1359, 1328, 1302, 1287, 1247, 1171, 1138, 1100, 1064, 1030, 953, 895, 839, 822, 807, 762, 689, 606, 574, 536. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.06 (д.д, 2H, $J = 8.7, 1.7$ Гц), 7.64–7.58 (м, 4H), 7.29 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.26–7.23 (м, 4H), 7.12 (д, 2H, $J = 1.6$ Гц), 4.20–3.86 (м, 10H), 2.29 (с, 6H), 1.72–1.47 (м, 4H), 1.28–1.19 (м, 4H), 1.17–1.10 (м, 4H), 1.02–0.95 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.4, 160.1, 145.1, 133.3, 131.4, 130.0, 128.0, 125.6, 125.1, 123.8,

122.2, 118.4, 114.7, 108.2, 55.6, 44.7, 31.4, 28.9, 26.4, 25.9, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $C_{48}H_{52}N_2O_4$: С, 79.97; Н, 7.27; N, 3.89. Найдено, %: С, 79.74; Н, 7.24; N, 3.89.

1,1'-(5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(этан-1-он) (4d). Желтые кристаллы. Выход 73%. Тпл = 187–188 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.06 (д.д, 2H, $J = 8.7, 1.5$ Гц), 7.61 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.29 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.27 – 7.22 (м, 4H), 7.12 (д, 2H, $J = 1.5$ Гц), 4.04 – 3.93 (м, 10H), 2.29 (с, 6H), 1.68 – 1.48 (м, 4H), 1.38 – 1.05 (м, 32H), 1.02 – 0.93 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 197.4, 160.1, 145.1, 133.3, 131.4, 129.9, 127.9, 125.5, 125.1, 123.8, 122.2, 118.3, 114.7, 108.2, 55.6, 44.6, 31.9, 29.63, 29.60, 29.57, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 26.7, 25.9, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $C_{60}H_{76}N_2O_4$: С, 81.04; Н, 8.61; N, 3.15. Найдено, %: С, 80.66; Н, 8.75; N, 3.23.

1,1'-[5,11-Дигексил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил]бис(этан-1-он) (4e). Желтые кристаллы. Выход 83%. Тпл = 258–259 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3315, 3072, 2955, 2930, 2857, 1912, 1666, 1607, 1569, 1499, 1464, 1360, 1338, 1304, 1290, 1255, 1220, 1099, 1064, 1045, 995, 952, 891, 848, 810, 775, 728, 699, 615, 589, 572, 563, 506. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.11 (д.д, 2H, $J = 8.7, 1.6$ Гц), 7.78 (д.д, 2H, $J = 5.2, 1.0$ Гц), 7.48–7.44 (м, 2H), 7.43–7.38 (м, 2H), 7.35 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.21 (д, 2H, $J = 1.1$ Гц), 4.25–3.92 (м, 4H), 2.41 (с, 6H), 1.73–1.64 (м, 4H), 1.32–1.17 (м, 8H), 1.14–1.05 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 197.5, 145.1, 138.1, 134.3, 128.5, 128.0, 127.7, 126.1, 124.9, 124.8, 121.6, 111.4, 108.5, 44.8, 31.4, 29.3, 26.5, 26.2, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $C_{42}H_{44}N_2O_2S_2$: С, 74.96; Н, 6.59; N, 4.16. Найдено, %: С, 75.01; Н, 6.57; N, 4.16.

1,1'-(5,11-Дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(этан-1-он) (4f). Желтые кристаллы. Выход 69%. Тпл = 140–141 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.11 (д.д, 2H, $J = 8.7, 1.3$ Гц), 7.78 (д, 2H, $J = 5.1$ Гц), 7.45 (д.д, 2H, $J = 5.1, 3.5$ Гц), 7.42 – 7.37 (м, 2H), 7.34 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.21 (д, 2H, $J = 1.3$ Гц), 4.20 – 3.85 (м, 4H), 2.41 (с, 6H), 1.74 – 1.61 (м, 4H), 1.30 – 1.18 (м, 32H), 1.15 – 1.02 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 197.5, 145.0, 138.1, 134.3, 128.51, 128.48, 128.0, 127.7, 126.1, 124.9, 124.8, 121.6, 111.4, 108.5, 44.7, 31.9, 29.7, 29.6, 29.50, 29.48, 29.4, 29.3, 29.2, 26.8, 26.2, 22.6, 14.1. Вычислено, %: $C_{54}H_{68}N_2O_2S_2$: С, 77.10; Н, 8.15; N, 3.33. Найдено, %: С, 77.15; Н, 8.14; N, 3.44.

1,1'-[5,11-Дигексил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил]бис(этан-1-он) (4g). Желтоватые кристаллы. Выход 76%. Тпл = 282–284 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 2931, 2857, 1668, 1604, 1574, 1526, 1498, 1449, 1408, 1358, 1305, 1253, 1232, 1177, 1125, 1100, 1063, 1006, 952, 915, 891, 824, 804, 781, 727, 697,

652, 627, 585, 565, 527. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.11 (д.д, 2H, $J = 8.7$, 1.6 Гц), 7.38 (д, 2H, $J = 1.3$ Гц), 7.35 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 6.94 (с, 4H), 4.07 (с, 6H), 4.02–3.97 (м, 4H), 3.88 (с, 12H), 2.37 (с, 6H), 1.69–1.60 (м, 4H), 1.30–1.21 (м, 4H), 1.20–1.13 (м, 4H), 1.10–1.01 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.2, 154.2, 145.1, 138.5, 133.1, 133.0, 128.3, 125.9, 125.0, 123.1, 121.9, 118.7, 108.5, 107.1, 61.3, 56.4, 44.7, 31.6, 29.5, 26.6, 26.1, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_8$: С, 74.26; Н, 7.19; N, 3.33. Найдено, %: С, 74.02; Н, 7.32; N, 3.20.

1,1'-[6,12-Бис(4-фторфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил]бис(этан-1-он) (4h). Желтые кристаллы. Выход 89%. Тпл = 329–330 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3302, 3069, 2933, 2857, 1892, 1777, 1659, 1603, 1567, 1530, 1501, 1465, 1448, 1392, 1359, 1258, 1222, 1169, 1153, 1141, 1099, 1090, 1064, 1015, 954, 891, 860, 842, 816, 780, 760, 727, 689, 646, 630, 606, 574, 528. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.08 (д.д, 2H, $J = 8.7$, 1.7 Гц), 7.73–7.65 (м, 4H), 7.48–7.41 (м, 4H), 7.31 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.09 (д, 2H, $J = 1.7$ Гц), 3.99–3.84 (м, 4H), 2.32 (с, 6H), 1.59–1.51 (м, 4H), 1.28–1.20 (м, 4H), 1.17–1.10 (м, 4H), 1.02–0.94 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.2, 163.1 (д, $J_{\text{CF}} = 249.4$ Гц), 145.1, 133.9 (д, $J_{\text{CF}} = 3.5$ Гц), 133.2, 132.1 (д, $J_{\text{CF}} = 7.8$ Гц), 128.2, 125.9, 124.6, 123.5, 122.0, 117.7, 116.3 (д, $J_{\text{CF}} = 21.3$ Гц), 108.4, 44.7, 31.4, 28.9, 26.4, 25.9, 22.5, 13.9. Вычислено, %: $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$: С, 79.28; Н, 6.65; N, 4.02. Найдено, %: С, 79.21; Н, 6.70; N, 3.99.

1,1'-[5,11-Дигексил-6,12-бис(4-изопропилфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил]бис(этан-1-он) (4i). Бесцветный порошок. Выход 67%. Тпл = 286–287 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3327, 3072, 2999, 2930, 2857, 2048, 1903, 1668, 1603, 1568, 1526, 1504, 1464, 1405, 1347, 1249, 1180, 1166, 1136, 1100, 1063, 1025, 972, 951, 904, 860, 810, 762, 726, 690, 639, 620, 600, 566. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.06 (д.д, 2H, $J = 8.7$, 1.7 Гц), 7.63 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.57 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.28 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.18 (д, 2H, $J = 1.7$ Гц), 3.94–3.85 (м, 4H), 3.15 (гепт, 2H, $J = 6.9$ Гц), 2.23 (с, 6H), 1.60–1.51 (м, 4H), 1.43 (д, 12H, $J = 6.9$ Гц), 1.26–1.10 (м, 8H), 0.92–0.80 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.4, 149.6, 145.1, 135.2, 133.2, 130.2, 127.9, 127.2, 125.5, 125.2, 123.2, 122.1, 118.7, 108.2, 44.8, 34.3, 31.4, 28.9, 26.4, 26.0, 24.2, 22.6. Вычислено, %: $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_2$: С, 83.83; Н, 8.12; N, 3.76. Найдено, %: С, 83.72; Н, 8.17; N, 3.74.

1,1'-[6,12-Бис(3,4-диметоксифенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил]бис(этан-1-он) (4j). Желтоватый порошок. Выход 90%. Тпл = 254–255 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3327, 3072, 2999, 2930, 2857, 2048, 1903, 1668, 1603, 1568, 1526, 1504, 1464, 1405, 1347, 1249, 1180, 1166, 1136, 1100, 1063, 1025, 972, 951, 904, 860, 810, 762, 726, 690, 639, 620, 600, 566. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.09 (д.д, 2H, J

= 8.7, 1.7 Гц), 7.34–7.27 (м, 4Н), 7.24–7.18 (м, 6Н), 4.08 (с, 6Н), 4.06–3.94 (м, 4Н), 3.89 (с, 3Н), 3.88 (с, 3Н), 2.30 (с, 6Н), 1.67–1.57 (м, 4Н), 1.28–1.10 (м, 8Н), 1.08–0.95 (м, 4Н), 0.86 (т, 6Н, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.4, 145.0, 149.5, 145.1, 133.2, 130.2, 128.1, 125.6, 125.1, 123.6, 122.5, 122.4, 122.1, 118.5, 113.3, 111.9, 108.4, 56.3, 56.2, 44.7, 31.5, 29.2, 26.5, 25.9, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6$: С, 76.89; Н, 7.23; N, 3.59. Найдено, %: С, 76.92; Н, 7.40; N, 3.54.

1,1'-(5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(пропан-1-он) (4к). Вместо Ac_2O использован пропионовый ангидрид (2.6 мл, 20 ммоль). Бесцветный порошок. Выход 83%. Тпл = 263–264 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3321, 2932, 2869, 1968, 1901, 1669, 1606, 1568, 1523, 1444, 1357, 1327, 1294, 1270, 1242, 1224, 1168, 1138, 1093, 1075, 1058, 967, 910, 897, 817, 794, 781, 755, 741, 704, 639, 600, 587. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.07 (д.д, 2Н, $J = 8.7, 1.5$ Гц), 7.76–7.68 (м, 10Н), 7.29 (д, 2Н, $J = 8.7$ Гц), 7.10 (д, 2Н, $J = 1.2$ Гц), 4.04–3.81 (м, 4 Н), 2.60 (к, 4Н, $J = 7.3$ Гц), 1.60–1.51 (м, 4Н), 1.27–1.18 (м, 4Н), 1.17–1.08 (м, 10Н), 0.96–0.89 (м, 4Н), 0.86 (т, 6Н, $J = 7.3$ Гц). ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 200.3, 145, 138.1, 133.0, 130.3, 129.3, 128.6, 127.4, 125.8, 124.3, 123.2, 122.1, 118.7, 108.2, 44.7, 31.4, 31.2, 28.9, 26.3, 22.5, 14.0, 9.2. Вычислено, %: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2$: С, 83.68; Н, 7.61; N, 4.07. Найдено, %: С, 83.35; Н, 7.69; N, 3.99.

1,1'-(5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис[2-(4-метоксифенил)этан-1-он] (4л). Смесь 2-(4-метоксифенил)уксусной кислоты (1.7 г, 10 ммоль) и 1,3-дициклогексилкарбодиимида (DCC) (1.25 г, 6 ммоль) в 25 мл сухого толуола перемешивают 1 час при комнатной температуре. Затем отфильтровывают осадок дициклогексилмочевины и раствор упаривают при пониженном давлении, получая соответствующий ангидрид в виде полужидкого вещества. Затем к раствору полученного 2-(4-метоксифенил)уксусного ангидрида и субстрата **3а** (290 мг, 0.5 ммоль) в сухом метилхлориде (20 мл) при охлаждении льдом добавляют $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.6 мл, 20 ммоль) и выдерживают 48 ч, после чего реакцию нейтрализуют 5% NaOH (300 мл), экстрагируют CH_2Cl_2 (2x25 мл), растворитель упаривают и оставшееся твердое вещество кристаллизуют из 4 мл смеси ДМФА-МеОН (3:1), фильтруют, промывают МеОН (5 мл) и высушивают при 115 °С.

Желтые кристаллы. Выход 46%. Тпл = 242–243 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3057, 2996, 2930, 2857, 1890, 1668, 1603, 1567, 1511, 1464, 1349, 1244, 1176, 1141, 1107, 1086, 1059, 1034, 997, 914, 883, 856, 817, 778, 737, 703, 685, 640, 600, 588, 456, 541. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.08 (д.д, 2Н, $J = 8.7, 1.6$ Гц), 7.78–7.68 (м, 10Н), 7.33–7.26 (м, 4Н), 7.08 (д, 4Н, $J = 8.6$ Гц), 6.84 (д, 4Н, $J = 8.6$ Гц), 3.91–3.85 (м, 4Н), 3.83 (с, 4Н), 3.79 (с, 6Н), 1.28–1.17 (м, 8Н), 1.16–1.07 (м, 4Н), 0.96–0.82 (м, 10Н). ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ ,

м.д.: 197.1, 158.3, 145.2, 138.1, 133.1, 130.6, 130.4, 129.4, 128.8, 127.4, 127.4, 126.5, 124.7, 123.2, 122.2, 118.8, 113.8, 108.5, 55.3, 44.7, 43.3, 31.4, 28.9, 26.3, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $C_{60}H_{60}N_2O_6$: С, 82.54; Н, 6.93; N, 3.21. Найдено, %: С, 82.43; Н, 6.99; N, 3.24.

3.4 Методика синтеза моноацетилпроизводного 5.

К раствору субстрата **3a** (577 мг, 1 ммоль) и As_2O (0.047 мл, 0.5 ммоль) в 10 мл сухого дихлорметана при охлаждении льдом прикапывают эфират трифторида бора (0.097 мл, 0.75 ммоль) и реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Полученный красно-бурый раствор нейтрализуют 10 мл 5%-ного NaOH. Органическую фазу отделяют, упаривают, и твердый остаток подвергают хроматографическому разделению на силикагеле (бензол-гексан / 1:1). Первым из колонки элюируется (УФ-контроль) непрореагировавшее исходное соединение **3a** (242 мг, 42%), затем моноацетилпроизводное **5** (186 мг, 30%) и диацетилпроизводное **4a** (79 мг, 12%). На старте остаются темноокрашенные высокополярные неидентифицированные соединения.

1,1'-(5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2-ил)-этан-1-он (5). Слабозелтые кристаллы. Выход 30%. $T_{пл} = 151-152$ °С.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.03 (д.д, 1H, $J = 8.7, 1.5$ Гц), 7.75-7.61 (м, 10H), 7.37-7.33 (м, 1H), 7.29-7.24 (м, 2H), 7.06 (д, 1H), 6.84 (т, 1H), 6.51 (д, 1H), 3.91-3.87 (м, 2H), 3.83-3.79 (м, 2H), 2.24 (с, 3H), 1.63-1.44 (м, 4H), 1.28-1.05 (м, 8H), 0.97-0.79 (м, 10H).

Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: δ 197.5, 145.1, 142.4, 138.7, 138.3, 132.7, 132.6, 130.43, 130.4, 129.1, 129.0, 128.4, 128.3, 127.8, 125.5, 125.3, 124.9, 123.0, 122.8, 122.7, 122.4, 122.2, 118.6, 118.1, 117.9, 108.3, 108.1, 44.6, 44.1, 31.4, 31.3, 28.8, 28.7, 26.0, 26.3, 26.2, 26.0, 22.51, 22.5, 13.97, 13.96. Вычислено, %: $C_{44}H_{46}N_2O$: С, 85.40; Н, 7.49; N, 4.53. Найдено, %: С, 85.31; Н, 7.65; N, 4.51.

3.5 Общая методика получения соединений 7a-d и 8a-d

В пробирку емкостью 10 мл, предназначенную для проведения реакций в условиях микроволнового облучения и повышенного давления, помещают навески диацетилпроизводного **4** (0.25 ммоль), SeO_2 (56 мг, 0.5 ммоль) и 5 мл 1,4-диоксана, а также 50 мкл H_2O для эффективного поглощения энергии микроволн. Полученную смесь облучают при перемешивании 0.5 ч при 150 °С (200 W). Затем черный компактный осадок элементарного Se отфильтровывают, и ярко-желтый фильтрат, содержащий арилглиоксали **6**, без проведения дополнительных операций очистки, используют на следующей стадии конденсации с ароматическими диаминами. К раствору арилглиоксали **6**, полученному из 0.25 ммоль диацетилпроизводного **4**, добавляют *o*-фенилендиамин (80 мг, 0.7 ммоль) либо 2,3-диаминонафталин (120 мг, 0.75 ммоль) и ледяную $AsOH$ (0.75 мл), кипятят 1 час. Продук-

ты конденсации **7a-d** и **8a-d** начинают выпадать уже в первые минуты от начала закипания смеси. После охлаждения растворов осадки продуктов отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из ДМФА (20 мл), промывают EtOH (20 мл) и сушат при 120°C.

5,11-Дигексил-6,12-дифенил-2,8-ди(хиноксалин-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (7a). Оранжевые кристаллы. Выход 96%. Тпл = 272–273 °С. ИК спектр (DRA), ν , см⁻¹: 3059, 2956, 2927, 2855, 1952, 1823, 1608, 1572, 1540, 1465, 1445, 1415, 1387, 1350, 1324, 1295, 1267, 1235, 1206, 1173, 1152, 1123, 1094, 1061, 1049, 1022, 963, 908, 862, 808, 759, 725, 700, 685, 597. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 8.86 (с, 2H), 8.41 (д.д, 2H, J = 8.6, 1.7 Гц), 8.07 (д, 4H, J = 8.7 Гц), 7.88–7.73 (м, 12H), 7.71–7.66 (м, 2H), 7.46 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.26 (д, 2H, J = 1.5 Гц), 4.00–3.95 (м, 4H), 1.67–1.57 (м, 4H), 1.30–1.21 (м, 4H), 1.19–1.12 (м, 4H), 1.02–0.93 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, J = 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 152.4, 143.8, 143.2, 142.4, 140.8, 138.4, 132.9, 130.5, 129.9, 129.4, 129.2, 128.9, 128.7, 128.5, 126.4, 125.2, 123.2, 123.1, 121.8, 118.6, 109.3, 44.7, 31.4, 28.9, 26.3, 22.5, 14.0. Вычислено, %: C₅₈H₅₂N₆: C, 83.62; H, 6.29; N, 10.09. Найдено, %: C, 83.90; H, 6.61; N, 10.05.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-2,8-ди(хиноксалин-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (7b). Оранжевые листочки. Выход 67%. Тпл = 294–295 °С. ИК спектр (DRA), ν , см⁻¹: 3063, 2956, 2931, 2855, 2045, 1895, 1716, 1608, 1572, 1543, 1528, 1502, 1466, 1411, 1350, 1283, 1269, 1242, 1206, 1174, 1150, 1124, 1094, 1062, 1028, 1009, 965, 925, 908, 889, 869, 830, 812, 791, 760, 718, 702, 670, 643, 623, 611, 593, 559, 544, 483. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 9.02 (с, 2H), 8.33 (д.д, 2H, J = 8.5, 1.8 Гц), 8.13–8.05 (м, 4H), 7.78–7.73 (м, 2H), 7.72–7.65 (м, 6H), 7.49–7.42 (м, 4H), 7.34–7.28 (м, 4H), 4.06 (с, 6H), 4.05–4.00 (м, 4H), 1.67–1.59 (м, 4H), 1.30–1.22 (м, 4H), 1.20–1.13 (м, 4H), 1.09–0.99 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 160.1, 152.5, 143.8, 143.3, 142.4, 141, 133.3, 131.5, 130.3, 129.8, 129.3, 129.0, 128.4, 126.4, 124.9, 123.7, 123.6, 122.2, 118.3, 114.8, 109.1, 55.7, 44.7, 31.5, 29.0, 26.5, 22.6, 14.0. Вычислено, %: C₆₀H₅₆N₆O₂: C, 80.69; H, 6.32; N, 9.41. Найдено, %: C, 80.35; H, 6.41; N, 9.16.

5,11-Дигексил-2,8-ди(хиноксалин-2-ил)-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (7c). Оранжевые кристаллы. Выход 62%. Тпл = 305–306 °С. ИК спектр (DRA), ν , см⁻¹: 3073, 2926, 2850, 1764, 1680, 1611, 1573, 1543, 1504, 1445, 1432, 1417, 1357, 1327, 1310, 1288, 1267, 1236, 1162, 1139, 1127, 1090, 1041, 995, 967, 950, 936, 918, 884, 873, 849, 839, 813, 775, 761, 723, 702, 677, 611, 589, 574, 538, 505, 491. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 9.07 (с, 2H), 8.49 (д.д, 2H, J = 8.6, 1.6 Гц), 8.12–8.08 (м, 4H), 7.87 (д, 2H, J = 5.2 Гц), 7.79–7.74 (м, 2H), 7.72–7.67 (м, 2H), 7.55–7.50 (м, 4H), 7.48–7.45 (м, 2H), 7.38 (с, 2H), 4.20–4.04 (м, 4H), 1.79–1.69 (м, 4H), 1.34–1.20 (м, 8H), 1.19–1.10 (м, 4H), 0.90 (т, 6H, J

= 7.1 Гц). Вычислено, %: $C_{54}H_{48}N_6C_2$: С, 76.74; Н, 5.72; N, 9.94. Найдено, %: С, 76.74; Н, 5.87; N, 9.80.

6,12-Бис(4-фторфенил)-5,11-Дигексил-2,8-ди(хиноксалин-2-ил)-5,11-

дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (7d). Желтые кристаллы. Выход 92%. Тпл = 323–324 °С.

ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3063, 2954, 2929, 2856, 1959, 1910, 1676, 1608, 1573, 1526, 1500, 1449, 1415, 1351, 1324, 1296, 1269, 1221, 1206, 1172, 1149, 1124, 1094, 1044, 1016, 964, 904, 870, 840, 807, 791, 757, 702, 674, 644, 615, 591, 554, 539, 526, 517, 477 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 9.05 (с, 2H), 8.32 (д.д, 2H, $J = 8.7, 1.6$ Гц), 8.10 (д.д, 2H, $J = 4.3, 1.1$ Гц), 8.08 (д.д, 2H, $J = 4.3, 1.1$ Гц), 7.80–7.76 (м, 6H), 7.72–7.68 (м, 2H), 7.52–7.48 (м, 4H), 7.47–7.44 (м, 4H), 4.00–3.94 (м, 4H), 1.65–1.58 (м, 4H), 1.32–1.23 (м, 4H), 1.21–1.12 (м, 4H), 1.09–0.98 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 163.3 (д, $J_{C,F} = 248.9$ Гц), 152.2, 143.9, 143.0, 142.5, 141.0, 134.2 (д, $J_{C,F} = 3.5$ Гц), 133.2, 132.2 (д, $J_{C,F} = 7.8$ Гц), 131.9, 130.1, 129.4, 129.0, 128.7, 126.8, 125.1, 123.5, 121.9, 117.8, 116.5 (д, $J_{C,F} = 21.2$ Гц), 109.1, 44.8, 31.5, 28.9, 26.5, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $C_{58}H_{50}F_2N_6$: С, 80.16; Н, 5.80; N, 9.67. Найдено, %: С, 80.06; Н, 6.02; N, 9.43.

2,8-Бис(бензо[*g*]хиноксалин-2-ил)-5,11-дигексил-6,12-дифенил-5,11-

дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (8a). Оранжевые кристаллы. Выход 84%. Тпл = 320–321

°С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3215, 3053, 2953, 2927, 2856, 2663, 2343, 1899, 1811, 1759, 1686, 1609, 1465, 1442, 1411, 1352, 1316, 1280, 1260, 1170, 1142, 1112, 1092, 1061, 1025, 974, 951, 913, 874, 838, 812, 784, 741, 701, 680, 644, 607, 593, 581, 563, 507, 488, 470.

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.91 (с, 2H), 8.63 (д, 4H, $J = 5.2$ Гц), 8.53 (д.д, 2H, $J = 8.6, 1.7$ Гц), 8.11 (д, 4H, $J = 9.2$ Гц), 7.92–7.87 (м, 2H), 7.85–7.79 (м, 8H), 7.60–7.53 (м, 4H), 7.49 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.31 (д, 2H, $J = 1.6$ Гц), 4.04–3.95 (м, 4H), 1.70–1.59 (м, 4H), 1.31–1.22 (м, 4H), 1.20–1.13 (м, 4H), 1.04–0.95 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 152.23, 144.72, 143.97, 139.06, 138.42, 137.82, 134.20, 133.15, 132.97, 130.56, 129.49, 128.79, 128.56, 128.35, 127.29, 127.17, 126.68, 126.51, 126.24, 125.43, 123.22, 123.17, 122.05, 118.70, 109.51, 44.73, 31.46, 29.02, 26.40, 22.56, 14.03. Вычислено, %: $C_{66}H_{56}N_6$: С, 84.95; Н, 6.05; N, 9.01. Найдено, %: С, 85.12; Н, 6.17; N, 9.01.

2,8-Бис(бензо[*g*]хиноксалин-2-ил)-5,11-дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-

дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (8b). Оранжевые кристаллы. Выход 81%. Тпл = 343–344 °С.

ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3057, 3003, 2958, 2928, 2855, 2531, 2029, 1948, 1883, 1828, 1765, 1678, 1611, 1563, 1552, 1530, 1502, 1451, 1405, 1388, 1345, 1326, 1284, 1263, 1246, 1173, 1147, 1111, 1097, 1061, 1043, 969, 953, 924, 908, 891, 875, 829, 811, 796, 783, 760, 746, 698, 659, 639, 612, 588, 577, 560, 530, 490, 470. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 9.11 (с, 2H), 8.64 (с, 4H), 8.42 (д.д, 2H, $J = 8.6, 1.8$ Гц), 8.17–8.07 (м, 4H), 7.72 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц),

7.62–7.52 (м, 6H), 7.47 (д, 2H, J = 7.9 Гц), 7.36 (д, 4H, J = 8.6 Гц), 4.12 (с, 6H), 4.08–4.03 (м, 4H), 1.70–1.62 (м, 4H), 1.31–1.23 (м, 4H), 1.22–1.14 (м, 4H), 1.10–1.02 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, J = 7.3 Гц). Вычислено, %: C₆₈H₆₀N₆O₂: C, 82.23; H, 6.09; N, 8.46. Найдено, %: C, 82.18; H, 6.25; N, 8.33.

2,8-Бис(бензо[*g*]хиноксалин-2-ил)-5,11-дигексил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (8с). Оранжевые кристаллы. Выход 59%. Тпл = 339–340 °С. ИК спектр (DRA), ν , см⁻¹: 3045, 2956, 2920, 2855, 1941, 1890, 1797, 1677, 1609, 1563, 1553, 1500, 1469, 1454, 1429, 1412, 1381, 1270, 1257, 1239, 1221, 1164, 1135, 1087, 1043, 1005, 969, 954, 924, 914, 879, 855, 833, 807, 787, 770, 740, 712, 704, 658, 643, 619, 609, 600, 578, 566, 491, 473. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 9.14 (с, 2H), 8.66 (с, 2H), 8.65 (с, 2H), 8.60 (д.д, 2H, J = 8.6, 1.6 Гц), 8.14–8.10 (м, 4H), 7.92 (д, 2H, J = 5.2 Гц), 7.59–7.53 (м, 8H), 7.51–7.48 (м, 2H), 7.44 (с, 2H), 4.25–4.02 (м, 4H), 1.86–1.66 (м, 4H), 1.38–1.23 (м, 4H), 1.22–1.06 (м, 4H), 0.96–0.74 (м, 10H). Вычислено, %: C₆₂H₅₂N₆C₂: C, 78.78; H, 5.55; N, 8.89. Найдено, %: C, 78.72; H, 5.66; N, 8.79.

2,8-Бис(бензо[*g*]хиноксалин-2-ил)-6,12-бис(4-фторфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (8d). Оранжевые кристаллы. Выход 95%. Тпл = >360 °С. ИК спектр (DRA), ν , см⁻¹: 3051, 2953, 2930, 2868, 2694, 2611, 2250, 2015, 1950, 1898, 1815, 1769, 1680, 1608, 1564, 1552, 1526, 1498, 1464, 1447, 1404, 1379, 1353, 1325, 1301, 1263, 1215, 1172, 1149, 1111, 1096, 1059, 969, 958, 935, 906, 878, 837, 804, 773, 745, 699, 658, 642, 613, 587, 578, 560, 525, 489, 471. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 9.12 (с, 2H), 8.64 (с, 4H), 8.41 (д.д, 2H, J = 8.6, 1.7 Гц), 8.15 (д, 2H, J = 7.9 Гц), 8.12 (д, 2H, J = 7.9 Гц), 7.83–7.79 (м, 4H), 7.61–7.52 (м, 10H), 7.48 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 4.03–3.97 (м, 4H), 1.67–1.60 (м, 4H), 1.31–1.23 (м, 4H), 1.23–1.16 (м, 4H), 1.09–1.01 (м, 4H), 0.90 (т, 6H, J = 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 163.3 (д, J_{C,F} = 249.2 Гц), 151.9, 144.4, 144.0, 139.1, 137.9, 134.3, 134.2 (д, J_{C,F} = 3.4 Гц), 133.2, 132.3 (д, J_{C,F} = 7.7 Гц), 129.7, 128.6, 128.5, 127.4, 127.3, 126.8, 126.7, 126.3, 125.2, 123.48, 123.46, 122.1, 117.8, 116.6 (д, J_{C,F} = 21.2 Гц), 109.2, 44.8, 31.5, 29.0, 26.5, 22.6, 14.0. Вычислено, %: C₆₆H₅₄F₂N₆: C, 81.79; H, 5.62; N, 8.67. Найдено, %: C, 81.76; H, 5.83; N, 8.62.

3.6 Общая методика формилирования

по Вильсмайеру-Хааку диацетилпроизводных 4

К раствору свежеперегнанного ДМФА (1.24 мл, 16 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (40 мл) при охлаждении льдом добавляют POCl₃ (1.12 мл, 12 ммоль) и выдерживают 0.5 ч при комнатной температуре. Затем к полученному реагенту Вильсмайера прикапывают раствор субстрата **4** (2 ммоль) в дихлорметане и полученную смесь кипятят 1 ч, после чего получившуюся зеленую иминиевую соль разрушают обработкой 10%-ным раствором аце-

тата натрия (40 мл) в течение 0.5ч при интенсивном перемешивании, при этом наблюдается переход зеленой окраски в оранжевую. Органический слой отделяют, промывают водой (2×25 мл) и упаривают при пониженном давлении. Твердый оранжевый остаток кристаллизуют из ДМФА (25 мл) и получают продукты **9**, представляющие собой смесь *цис*- и *транс*- изомеров с преобладанием одного из них.

3,3'-(5,11-Дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(3-хлоракрилальдегид) (9a). Темно-желтые кристаллы. Выход 85%. $T_{пл} = 169–170\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3294, 3046, 2955, 2920, 2850, 1657, 1575, 1562, 1522, 1487, 1464, 1443, 1380, 1348, 1328, 1306, 1244, 1218, 1169, 1131, 1082, 1059, 1027, 900, 880, 848, 805, 768, 725, 703, 672, 616, 586, 454. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 10.12 (д, 2H, $J = 6.9$ Гц), 7.78 (д.д, 2H, $J = 8.8, 1.9$ Гц), 7.75 – 7.66 (м, 10H), 7.29 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц), 6.94 (д, 2H, $J = 1.8$ Гц), 6.36 (д, 2H, $J = 6.9$ Гц), 4.12 – 3.64 (м, 4H), 1.66 – 1.47 (м, 4H), 1.39 – 1.05 (м, 32H), 0.96 – 0.81 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: δ 191.5, 153.7, 144.5, 137.6, 133.0, 130.2, 129.5, 128.9, 124.82, 124.75, 123.0, 122.9, 122.6, 121.5, 119.0, 108.5, 44.7, 31.9, 29.60, 29.55, 29.50, 29.46, 29.3, 29.1, 28.9, 26.6, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: С, 78.15; Н, 7.65; N, 3.04. Найдено, %: С, 78.00; Н, 7.83; N, 3.22. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ m/z 920.4809 $[\text{M}]^+$, найдено 920.4817 $[\text{M}]^+$.

3,3'-(5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(3-хлоракрилальдегид) (9b). Темно-желтые кристаллы. Выход 92%. $T_{пл} = 182–183\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 10.14 (д, 2H, $J = 6.9$ Гц), 7.78 (д.д, 2H, $J = 8.8, 1.9$ Гц), 7.57 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.29 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц), 7.25 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 6.98 (д, $J = 1.8$ Гц, 2H), 6.41 (д, 2H, $J = 6.9$ Гц), 4.03 (с, 6H), 4.01 – 3.93 (м, 4H), 1.66 – 1.47 (м, 4H), 1.34 – 1.10 (м, 32H), 1.04 – 0.92 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.4, 160.2, 153.7, 144.5, 133.3, 131.1, 129.4, 124.7, 124.6, 123.4, 123.1, 122.6, 121.4, 118.7, 114.9, 108.4, 55.7, 44.7, 31.9, 29.63, 29.60, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 26.7, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$: С, 75.82; Н, 7.59; N, 2.85. Найдено, %: С, 75.65; Н, 7.73; N, 2.96. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ m/z 980.5020 $[\text{M}]^+$, найдено 980.5010 $[\text{M}]^+$.

3,3'-(5,11-Дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(3-хлоракрилальдегид) (9c). Темно-желтые кристаллы. Выход 79%. $T_{пл} = 178–179\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 10.17 (д, 2H, $J = 6.9$ Гц), 7.84 (д.д, 2H, $J = 8.8, 1.9$ Гц), 7.78 (д.д, 2H, $J = 5.2, 1.0$ Гц), 7.44 (д.д, 2H, $J = 5.1, 3.4$ Гц), 7.38 – 7.33 (м, 4H), 7.08 (д, 2H $J = 1.7$ Гц), 6.49 (д, 2H, $J = 6.9$ Гц), 4.31 – 3.78 (м, 4H), 1.72 – 1.63 (м, 4H), 1.39 – 1.17 (м, 32H), 1.15 – 1.01 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.5, 153.7, 144.4, 137.5, 134.4, 128.5, 128.2, 128.0, 125.3, 125.2, 124.5,

122.5, 122.4, 121.8, 111.8, 108.7, 44.8, 31.9, 29.60, 29.51, 29.49, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.1 (2 сигнала ($4C_{Alk}$) не видны из-за перекрытия с другими сигналами). Вычислено, %: $C_{56}H_{66}Cl_2N_2O_2S_2$: C, 72.00; H, 7.12; N, 3.00. Найдено, %: C, 71.92; H, 7.22; N, 3.10. HRMS (ESI): Вычислено $C_{56}H_{67}Cl_2N_2O_2S_2$ m/z 933.4016 $[M+H]^+$, найдено 933.4012 $[M+H]^+$.

3.7 Общая методика синтеза соединений 10 и 12

К суспензии 3-хлоракриральдегида **9** (1.6 ммоль) в сухом ДМФА (35 мл) добавляют избыток триэтиламина (3.4 мл, 24 ммоль) и метилтиогликолят (0.86 мл, 1.02 г, 9.6 ммоль). Полученную смесь нагревают и перемешивают при 120 °С 1ч. При этом исходный субстрат быстро переходит в раствор, и примерно через 0.5 часа начинает выпадать продукт циклизации. Реакционную смесь охлаждают, осадок соединения **10** отфильтровывают, перекристаллизовывают из ДМФА (20 мл), промывают MeOH (2×10 мл) и высушивают.

Ацетильные производные **11** получают аналогичным образом, только вместо метилтиогликолята берут α -меркаптоацетон (866 мг, 4.8 ммоль) (существующего в виде димера, 2,5-диметил-2,5-дигидрокси-1,4-дитиана).

Диметил-5,5'-(5,11-дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(тиофен-2-карбоксилат) (10a). Светло-желтые кристаллы. Выход 83%. Тпл = 164–165 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3055, 2922, 2850, 1695, 1606, 1533, 1518, 1477, 1463, 1438, 1379, 1356, 1338, 1282, 1238, 1190, 1170, 1149, 1101, 1070, 1053, 1026, 934, 883, 823, 807, 776, 750, 735, 703, 693, 639, 590, 497. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 7.77 – 7.69 (м, 10H), 7.68 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 7.61 (д.д, 2H, $J = 8.5, 1.7$ Гц), 7.25 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 6.86 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 6.73 (д, 2H, $J = 1.7$ Гц), 3.90 (с, 6H), 3.88 – 3.84 (м, 4H), 1.60 – 1.49 (м, 4H), 1.38 – 1.09 (м, 32H), 0.99 – 0.83 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 162.9, 153.5, 142.7, 138.2, 134.5, 132.7, 130.3, 129.9, 129.3, 128.6, 123.7, 123.4, 123.2, 122.9, 121.5, 120.2, 118.5, 108.6, 52.0, 44.5, 31.9, 29.6, 29.53, 29.50, 29.3, 29.2, 28.9, 26.6, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $C_{66}H_{76}N_2O_4S_2$: C, 77.30; H, 7.47; N, 2.73. Найдено, %: C, 77.17; H, 7.46; N, 2.79. HRMS (ESI): Вычислено для $C_{66}H_{76}N_2O_4S_2$ m/z 1024.5241 $[M]^+$, найдено 1024.5221 $[M]^+$.

Диметил-5,5'-(5,11-дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(тиофен-2-карбоксилат) (10b). Светло-желтые кристаллы. Выход 85%. Тпл = 189–190 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.80 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 7.67 (д.д, 2H, $J = 8.5, 1.7$ Гц), 7.47 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.14 – 7.10 (м, 4H), 7.07 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 6.97 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 3.99 – 3.85 (м, 4H), 3.76 (с, 6H), 3.50 (с, 6H), 1.66 – 1.46 (м, 4H), 1.35 – 1.15 (м, 28H), 1.13 – 1.03 (м, 4H), 0.99 – 0.88 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 162.8, 160.0, 153.6, 142.7, 134.5, 133.0, 131.3, 130.1, 129.7, 123.53,

123.46, 123.3, 121.4, 120.5, 118.2, 115.3, 114.8, 108.6, 55.6, 51.9, 44.5, 31.9, 29.7, 29.63, 29.58, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 26.8, 22.7, 14.1. Вычислено, %: C₆₈H₈₀N₂O₆S₂: C, 75.24; H, 7.43; N, 2.58. Найдено, %: C, 75.25; H, 7.40; N, 2.62. HRMS (ESI): Вычислено C₆₈H₈₀N₂O₆S₂ m/z 1084.5452 [M]⁺, найдено 1084.5437 [M]⁺.

Диметил-5,5'-(5,11-дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(тиофен-2-карбоксилат) (10с). Желтые кристаллы. Выход 81%. Тпл = 171–172 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.80 (д.д, 2H, J = 5.1, 0.7 Гц), 7.71 (д, J = 3.9 Гц, 2H), 7.67 (д.д, 2H, J = 8.6, 1.6 Гц), 7.46 (д.д, 2H, J = 5.1, 3.4 Гц), 7.40 – 7.34 (м, 2H), 7.31 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.01 (д, 2H, J = 3.9 Гц), 6.87 (д, 2H, J = 1.6 Гц), 4.12 – 3.94 (м, 4H), 3.91 (с, 6H), 1.68 (д.д, 4H, J = 15.1, 7.6 Гц), 1.33 – 1.19 (м, 32H), 1.12 – 1.03 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 162.9, 153.4, 142.6, 138.3, 134.5, 134.0, 130.1, 128.5, 128.0, 127.7, 124.4, 124.2, 123.9, 122.8, 121.8, 120.2, 111.1, 108.9, 52.0, 44.6, 31.9, 29.62, 29.58, 29.54, 29.53, 29.34, 29.30, 29.2, 26.8, 22.7, 14.1. Вычислено, %: C₆₂H₇₂N₂O₄S₄: C, 71.78; H, 7.00; N, 2.70. Найдено, %: C, 71.63; H, 7.17; N, 2.86. HRMS (ESI): Вычислено C₆₂H₇₂N₂O₄S₄ m/z 1036.4369 [M]⁺, найдено 1036.4367 [M]⁺.

1,1'-((5,11-Дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(тиен-5,2-диил)бис(этан-1-он) (12а). Желтые кристаллы. Выход 71%. Тпл = 215–216 °С. ИК спектр (НПВО), ν, см⁻¹: 3280, 3210, 3076, 2950, 2919, 2851, 1646, 1605, 1530, 1518, 1462, 1434, 1377, 1355, 1338, 1281, 1239, 1169, 1149, 1105, 1079, 1028, 925, 886, 822, 799, 775, 760, 723, 703, 695, 647, 606, 582, 551, 493, 436. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.79 – 7.68 (м, 10H), 7.64 (д.д, 2H, J = 8.5, 1.7 Гц), 7.59 (д, 2H, J = 4.0 Гц), 7.26 (д, 2H, J = 8.5 Гц), 6.89 (д, 2H, J = 4.0 Гц), 6.76 (д, 2H, J = 1.7 Гц), 3.93 – 3.82 (м, 4H), 2.54 (с, 6H), 1.58 – 1.50 (м, 4H), 1.33 – 1.14 (м, 32H), 0.95 – 0.86 (м, 10H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 190.3, 155.1, 142.8, 141.1, 138.2, 133.8, 132.8, 130.3, 129.3, 128.6, 123.8, 123.3, 122.9, 121.8, 120.3, 118.6, 108.7, 44.6, 31.9, 29.6, 29.52, 29.50, 29.3, 29.2, 28.9, 26.6, 26.4, 22.7, 14.1 (2 сигнала (2C_{Ar}+2C_{Alk}) не видны из-за перекрытия с другими сигналами). Вычислено, %: C₆₆H₇₆N₂O₂S₂: C, 79.79; H, 7.71; N, 2.82. Найдено, %: C, 79.82; H, 7.85; N, 2.84. HRMS (ESI): Вычислено C₆₆H₇₇N₂O₂S₂ m/z 993.5421 [M+H]⁺, найдено 993.5414 [M+H]⁺.

1,1'-((5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(тиен-5,2-диил)бис(этан-1-он) (12b). Желтые кристаллы. Выход 84%. Тпл = 212–213 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.65 (д.д, 2H, J = 8.5, 1.7 Гц), 7.61 – 7.56 (м, 6H), 7.30 – 7.23 (м, 6H), 7.01 (д, 2H, J = 3.9 Гц), 6.75 (д, 2H, J = 1.6 Гц), 4.10 (с, 6H), 4.01 – 3.92 (м, 4H), 2.55 (с, 6H), 1.57 (д, 4H, J = 7.1 Гц), 1.29 – 1.13 (м, 32H), 1.04 – 0.93 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 190.2, 160.1, 155.2,

142.8, 141.1, 133.7, 133.0, 131.2, 130.0, 123.5, 123.4, 123.3, 123.1, 121.6, 120.6, 118.2, 114.8, 108.6, 55.7, 44.5, 31.9, 29.73, 29.66, 29.63, 29.56, 29.3, 29.2, 28.9, 26.7, 26.3, 22.6, 14.1. Вычислено, %: C₆₈H₈₀N₂O₄S₂: C, 77.53; H, 7.65; N, 2.66. Найдено, %: C, 77.51; H, 7.85; N, 2.58. HRMS (ESI): Вычислено C₆₈H₈₀N₂O₄S₂ м/z 1052.5554 [M]⁺, найдено 1052.5538 [M]⁺.

1,1'-((5,11-Дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(тиен-5,2-диил)бис(этан-1-он) (12с). Желтые кристаллы. Выход 86%. Тпл = 203–204 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.80 (д.д, 2H, J = 5.2, 1.0 Гц), 7.69 (д.д, 2H, J = 8.6, 1.6 Гц), 7.62 (д, 2H, J = 4.0 Гц), 7.46 (д.д, 2H, J = 5.1, 3.4 Гц), 7.39 – 7.34 (м, 2H), 7.31 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.05 (д, 2H, J = 4.0 Гц), 6.89 (д, 2H, J = 1.6 Гц), 4.12 – 3.91 (м, 4H), 2.55 (с, 6H), 1.71 – 1.62 (м, 4H), 1.32 – 1.19 (м, 32H), 1.14 – 1.04 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 190.3, 155.0, 142.7, 141.4, 138.2, 134.1, 133.8, 128.5, 128.0, 127.7, 124.4, 124.2, 123.8, 122.7, 122.1, 120.3, 111.2, 108.9, 44.6, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 26.8, 26.4, 22.7, 14.1 (3 сигнала (6C_{Alk}) не видны из-за перекрытия с другими сигналами). Вычислено, %: C₆₂H₇₂N₂O₂S₄: C, 74.06; H, 7.22; N, 2.79. Найдено, %: C, 74.05; H, 7.43; N, 2.78. HRMS (ESI): Вычислено C₆₂H₇₃N₂O₂S₄ м/z 1005.4549 [M+H]⁺, найдено 1005.4536 [M+H]⁺.

3.8 Общая методика синтеза производных 2,2'-битиофена 14 и 15

К реагенту Вильсмайера, приготовленному из POCl₃ (0.56 мл, 6 ммоль) и сухого ДМФА (0.62 мл, 8 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (20 мл), добавляют субстрат **12** (1 ммоль) и кипятят 1 ч, после чего фиолетовую иминиевую соль разлагают 10%-ным водным раствором ацетата натрия (20 мл) в течение 0.5 ч, органическую фазу отделяют, промывают водой (2×20 мл) и удаляют растворитель в вакууме. Полученное твердое вещество перекристаллизовывают из ДМФА (10 мл) и получают образцы соединений **13**, которые используют на следующей стадии.

В ДМФА (20 мл) помещают **13** (0.6 ммоль), триэтиламин (2.12 мл, 15 ммоль) и *n*-бутилтиогликолят (0.88 мл, 890 мг, 6 ммоль), после чего смесь нагревают до 120 °С 1ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА (20 мл), промывают MeOH и высушивают, получая продукты **14**.

2,2'-Битиофеновое ацетилпроизводное **15** получают согласно вышеописанной методике из **13b** (1.06 г, 1 ммоль) и 2,5-диметил-2,5-дигидрокси-1,4-дитиана (540 мг, 3 ммоль), применяемого вместо *n*-бутилтиогликолята.

Дибутил-5',5'''-(5,11-дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис([2,2'-битиофен]-5-карбоксилат)(14а). Желтые кристаллы. Выход 892 мг (70%). Тпл = 177–178 °С. ИК спектр (НПВО), ν, см⁻¹: 3060, 2956, 2920, 2851, 1695, 1609, 1521, 1454, 1438, 1378, 1346, 1322, 1304, 1286, 1263, 1233, 1149, 1090, 1068, 1027, 957, 876, 813,

786, 746, 700, 622, 603, 587, 478, 435. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.75 – 7.69 (м, 12H), 7.58 (дд, 2H, $J = 8.5, 1.6$ Гц), 7.24 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 7.18 (д, 2H, $J = 3.7$ Гц), 7.10 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 6.83 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 6.71 (д, 2H, $J = 1.5$ Гц), 4.32 (т, 4H, $J = 6.6$ Гц), 3.93 – 3.83 (м, 4H), 1.82 – 1.70 (м, 4H), 1.61 – 1.43 (м, 8H), 1.36 – 1.10 (м, 32H), 1.00 (т, 6H, $J = 7.4$ Гц), 0.94 – 0.85 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: δ 162.3, 147.0, 144.7, 142.2, 138.4, 134.1, 133.5, 132.7, 130.9, 130.4, 129.3, 129.2, 128.5, 126.1, 123.6, 123.3, 122.9, 122.8, 121.8, 119.7, 118.4, 108.5, 65.0, 44.5, 31.9, 30.8, 29.63, 29.58, 29.54, 29.52, 29.4, 29.2, 28.9, 26.6, 22.7, 19.2, 14.1, 13.8. Вычислено, %: $\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$: С, 75.43; Н, 7.28; N, 2.20. Найдено, %: С, 75.47; Н, 7.31; N, 2.30. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{80}\text{H}_{93}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ m/z 1273.6013 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 1273.5994 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Дибутил-5',5'''-(5,11-дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис([2,2'-битиофен]-5-карбоксилат)(14b). Темно-желтые кристаллы. Выход 1.146 г (86%). Тпл = 230–231 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.72 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 7.63 – 7.54 (м, 6H), 7.27 – 7.20 (м, 6H), 7.18 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 7.15 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 6.95 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 6.66 (д, 2H, $J = 1.4$ Гц), 4.32 (т, 4H, $J = 6.6$ Гц), 4.04 (с, 6H), 3.98 – 3.92 (м, 4H), 1.81 – 1.72 (м, 4H), 1.61 – 1.44 (м, 8H), 1.33 – 1.08 (м, 32H), 1.04 – 0.94 (м, 10H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 162.3, 160.0, 147.2, 144.8, 142.2, 134.1, 133.4, 133.0, 131.4, 130.9, 130.3, 126.0, 123.52, 123.50, 123.47, 122.9, 122.8, 121.7, 120.0, 118.0, 114.7, 108.5, 65.0, 55.6, 44.5, 31.9, 30.8, 29.7, 29.64, 29.60, 29.58, 29.3, 29.2, 29.0, 26.8, 22.7, 19.2, 14.1, 13.8. Вычислено, %: $\text{C}_{82}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$: С, 73.84; Н, 7.25; N, 2.10. Найдено, %: С, 73.79; Н, 7.41; N, 2.22. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{82}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$ m/z 1332.6146 $[\text{M}]^+$, найдено 1332.6130 $[\text{M}]^+$.

Дибутил-5',5'''-(5,11-дидодецил-6,12-ди(ттиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис([2,2'-битиофен]-5-карбоксилат)(14с). Оранжевые кристаллы. Выход 861 мг (67%). Тпл = 170–171 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.79 (дд, 2H, $J = 5.1, 0.6$ Гц), 7.70 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 7.61 (дд, 2H, $J = 8.5, 1.4$ Гц), 7.46 (дд, 2H, $J = 5.1, 3.5$ Гц), 7.40 – 7.34 (м, 2H), 7.28 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 7.20 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 7.11 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 6.96 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 6.83 (д, 2H, $J = 1.4$ Гц), 4.32 (т, 4H, $J = 6.6$ Гц), 4.13 – 3.85 (м, 4H), 1.81 – 1.72 (м, 4H), 1.71 – 1.61 (м, 4H), 1.54 – 1.43 (м, 4H), 1.36 – 1.17 (м, 32H), 1.15 – 1.03 (м, 4H), 1.00 (т, 6H, $J = 7.4$ Гц), 0.88 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 162.2, 146.9, 144.6, 142.2, 138.5, 134.1, 134.0, 133.7, 131.0, 128.5, 127.9, 127.5, 126.1, 124.3, 124.2, 123.8, 123.0, 122.8, 122.1, 119.7, 111.0, 108.8, 65.0, 44.6, 31.9, 30.8, 29.64, 29.56, 29.4, 29.2, 26.9, 22.7, 19.2, 14.1, 13.8 (3 сигнала (6C_{Alk}) не видны из-за перекрытия с соседними пиками). Вычислено, %: $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_6$: С, 70.99; Н, 6.90; N, 2.18.

Найдено, %: С, 70.72; Н, 7.01; N, 2.26. HRMS (ESI): Вычислено $C_{76}H_{89}N_2O_4S_6$ m/z 1285.5141 $[M+H]^+$, найдено 1285.5120 $[M+H]^+$.

1,1'-((5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис([2,2'-битиофен]-5',5-диил))бис(этан-1-он) (15). Темно-желтые кристаллы. Выход 683 мг (56%). Тпл = 218–219 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 7.62 – 7.56 (м, 8H), 7.29 – 7.23 (м, 6H), 7.22 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 7.17 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 6.96 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 6.67 (д, 2H, $J = 1.7$ Гц), 4.05 (с, 6H), 3.98 – 3.93 (м, 4H), 2.57 (с, 6H), 1.62 – 1.53 (м, 4H), 1.38 – 1.08 (м, 32H), 1.03 – 0.93 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 190.2, 160.0, 147.8, 146.5, 142.3, 141.6, 133.5, 133.3, 132.9, 131.4, 130.3, 126.5, 123.46, 123.45, 123.4, 123.1, 122.8, 121.8, 120.1, 118.1, 114.7, 108.5, 55.7, 44.5, 31.9, 29.69, 29.65, 29.61, 29.59, 29.4, 29.3, 28.9, 26.8, 26.5, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $C_{76}H_{84}N_2O_4S_4$: С, 74.96; Н, 6.95; N, 2.30. Найдено, %: С, 74.99; Н, 7.08; N, 2.21. HRMS (ESI): Вычислено $C_{76}H_{85}N_2O_4S_4$ m/z 1217.5387 $[M+H]^+$, найдено 1217.5369 $[M+H]^+$.

3.9 Методика синтеза соединения 17

Соединение **15** (610 мг, 0.5 ммоль) обрабатывают реагентом Вильсмайера, приготовленным из $POCl_3$ (0.28 мл, 3 ммоль) и сухого ДМФА (0.31 мл, 4 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (15 мл), при кипячении 1 ч. Образовавшуюся иминиевую соль гидролизуют 10%-ным раствором $AcONa$ (10 мл) в течение 0.5 ч. Органическую фазу отделяют, промывают водой (2×10 мл) и удаляют растворитель в вакууме. Полученное твердое вещество перекристаллизовывают из ДМФА (10 мл) и получают соединение **16**, которые используют на следующей стадии.

В ДМФА (15 мл) помещают полученное хлорпроизводное **16**, триэтиламин (1.06 мл, 7.5 ммоль) и *n*-бутилтиогликолят (0.44 мл, 445 мг, 3 ммоль), после чего смесь нагревают до 120 °С 1ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА (10 мл), промывают $MeOH$ и высушивают продукт **17**.

Дибутил5'',5''''-(5,11-дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис([2,2':5',2''-тертиофен]-5-карбоксилат) (17). Оранжевый порошок. Выход 494 мг (66%). Тпл = 191–192 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3064, 2955, 2922, 2851, 1704, 1608, 1570, 1528, 1500, 1454, 1434, 1381, 1348, 1282, 1239, 1171, 1148, 1090, 1058, 1029, 831, 791, 746, 613, 582, 533, 473, 434. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $tol-d_8$), δ , м.д.: 7.67 (дд, 2H, $J = 8.4, 1.7$ Гц), 7.62 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 7.46 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.19 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.13 – 7.07 (м, 6H), 7.05 – 7.01 (м, 2H), 6.99 (д, 2H, $J = 3.7$ Гц), 6.96 (д, 2H, $J = 3.7$ Гц), 6.93 (д, 2H, $J = 3.7$ Гц), 6.86 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 4.19 (т, 4H, $J = 6.6$ Гц), 4.04 – 3.93 (м, 4H), 3.76 (с, 6H), 1.66 – 1.51 (м, 8H), 1.38 – 1.22 (м, 32H), 1.22 – 1.10 (м, 4H), 1.07 – 0.98 (м,

4H), 0.95 (т, 6H, J = 6.8 Гц), 0.89 (т, 6H, J = 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, *tol-d*₈), δ , м.д.: 161.6, 160.6, 146.8, 144.0, 142.9, 139.1, 134.8, 134.4, 134.1, 133.7, 132.5, 132.0, 131.0, 126.0, 124.7, 124.5, 124.3, 123.9, 123.7, 123.2, 122.0, 120.7, 118.8, 115.1, 108.9, 100.3, 64.9, 55.4, 44.9, 32.3, 31.2, 30.2, 30.13, 30.07, 29.8, 29.7, 29.4, 27.3, 23.0, 19.5, 14.2, 13.7.

Вычислено, %: $\text{C}_{90}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_6$: С, 72.15; Н, 6.73; N, 1.87. Найдено, %: С, 72.20; Н, 6.85; N, 1.81. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{90}\text{H}_{101}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_6$ m/z 1497.5978 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 1497.5962 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3.10 Общая методика синтеза 2,8-бис(2-иодбензоил)-замещенных

5,11-дигексил-6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов (18a)

К охлаждаемому льдом раствору 2-иодбензоилхлорида (800 мг, 3 ммоль) и индоло[3,2-*b*]карбазола (1 ммоль) в дихлорметане (25 мл) добавляют по каплям SnCl_4 (790 мг, 3 ммоль) и оставляют на 12 часов при комнатной температуре. Затем темно-зеленую реакционную смесь обрабатывают при перемешивании 100 мл ледяной воды в течение 1 ч. При этом наблюдается полное исчезновение зеленой окраски. Органическую фазу отделяют и промывают водой (50 мл), 5%-ным NaOH (20 мл), упаривают, суспендируют в EtOH и фильтруют. Перекристаллизация из ДМФА (20 мл) с последующей сушкой при 120°C позволяет получить аналитически чистые образцы соединений **18**.

(5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис((2-иодфенил)метанон) (18a). Выход 673 мг (93%). Светло-желтый порошок. $T_{\text{пл}} = 330\text{--}331^\circ\text{C}$. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3062, 2931, 2854, 1651, 1602, 1565, 1524, 1463, 1444, 1382, 1351, 1311, 1275, 1252, 1172, 1141, 1082, 1059, 1015, 963, 921, 820, 765, 743, 728, 702, 670, 633. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.18 (дд, 2H J=8.7, 1.6 Гц), 7.90 (д, 2H J=7.9 Гц), 7.51–7.44 (м, 4H), 7.43–7.38 (м, 2H), 7.36–7.27 (м, 6H), 7.25–7.21 (м, 2H), 7.19–7.14 (м, 2H), 7.07 (дд, 2H, J=7.5, 1.4 Гц), 6.66 (д, 2H, J=1.4 Гц), 3.88–3.69 (м, 4H), 1.54–1.44 (м, 4H), 1.25–1.15 (м, 4H), 1.13–1.03 (м, 4H), 0.93–0.75 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 196.5, 145.4, 145.0, 138.9, 136.5, 132.6, 129.8, 129.0, 128.3, 128.0, 127.8, 127.5, 127.2, 126.6, 125.8, 122.7, 121.6, 118.5, 108.5, 91.9, 44.2, 30.9, 28.4, 25.8, 22.0, 13.5; Найдено, %: С, 64.66; Н, 4.66; N, 2.74. Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}_2$: С, 64.87; Н, 4.86; N, 2.70. HRMS (ESI): Вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}_2$ m/z 1037.2035 $[\text{M} + \text{H}]^+$, найдено m/z 1037.2022 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

(5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис((2-иодфенил)метанон) (18b). Желтоватые иголки. Выход 591 мг (85%). $T_{\text{пл}} = 309\text{--}310^\circ\text{C}$. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3073, 2949, 2922, 2854, 1650, 1601, 1566, 1531, 1502, 1468, 1382, 1352, 1332, 1314, 1278, 1252, 1175, 1145, 1080, 1028, 1016, 962, 839, 822, 777,

767, 746, 725, 633. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.19 (дд, 2H, $J = 8.7, 1.7$ Гц), 7.87(д, 2H, $J = 7.3$ Гц), 7.41-7.31(м, 8H), 7.19(тд, 2H, $J = 7.8, 1.7$ Гц), 7.08(дд, 2H, $J = 7.5, 1.5$ Гц), 6.98(д, 2H, $J = 1.5$ Гц), 6.85(д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 3.90 (с, 6H), 3.77–3.72 (м, 4H), 1.52–1.43 (м, 4H), 1.26–1.18 (м, 4H), 1.15–1.06 (м, 4H), 0.94–0.88 (м, 4H), 0.85 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Вычислено, %: $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}_2$: С, 63.51; Н, 4.96; N, 2.55. Найдено: С, 63.36; Н, 5.00; N, 2.18.

(6,12-Бис(4-фторфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис((2-иодфенил)метанон) (18с).

Желтоватые кристаллы. Выход 472 мг (84%). Тпл = 348–350 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3068, 2953, 2930, 2855, 1659, 1603, 1566, 1528, 1499, 1467, 1381, 1353, 1312, 1276, 1251, 1222, 1157, 1142, 1082, 1015, 964, 835, 823, 779, 762, 744, 729, 657, 634. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.25(дд, 2H, $J = 8.7, 1.7$ Гц), 7.90(д, 2H, $J = 7.8$ Гц), 7.45–7.40 (м, 6H), 7.37 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц), 7.30–7.27 (м, 2H), 7.08 (дд, 2H, $J = 7.5, 1.6$ Гц), 7.04–6.99 (м, 4H), 6.80 (д, 2H, $J = 1.5$ Гц), 3.76–3.70 (м, 4H), 1.52–1.43 (м, 4H), 1.26–1.18 (м, 4H), 1.14–1.07 (м, 4H), 0.94–0.88 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 196.9, 162.5 (д, $J_{\text{C,F}} = 249.4$ Гц), 145.6, 145.4, 139.4, 133.4, 132.9 (д, $J_{\text{C,F}} = 3.2$ Гц), 131.3 (д, $J_{\text{C,F}} = 7.6$ Гц), 130.8, 128.3, 127.74, 127.65, 127.1, 126.4, 123.2, 122.0, 118.0, 116.2 (д, $J_{\text{C,F}} = 21.0$ Гц), 109.2, 92.1, 44.8, 31.4, 28.9, 26.4, 22.5, 13.9. Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{I}_2$: С, 62.70; Н, 4.51; N, 2.61. Найдено: С, 62.49; Н, 4.50; N, 2.40.

(5,11-Дигексил-6,12-бис(4-изопропилфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис((2-иодфенил)метанон) (18d).

Желтоватый порошок. Выход 630 мг (80%). Тпл = 264–265 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3064, 2929, 2866, 1654, 1565, 1532, 1499, 1461, 1381, 1351, 1331, 1311, 1277, 1253, 1170, 1142, 1082, 1016, 964, 830, 776, 764, 744, 724, 673, 655, 633. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.90 (дд, 2H, $J = 8.7, 1.5$ Гц), 7.87 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.47 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.40–7.27 (м, 8H), 7.21 (д, 2H, $J = 1.4$ Гц), 7.17–7.11 (м, 4H), 3.77–3.64 (м, 4H), 3.09–2.97 (м, 2H), 1.56–1.44 (м, 4H), 1.39 (д, 12H, $J = 6.9$ Гц), 1.26–1.17 (м, 4H), 1.17–1.09 (м, 4H), 0.91–0.79 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 196.0, 148.7, 145.1, 145.0, 138.9, 133.8, 133.1, 130.0, 129.1, 128.1, 127.8, 127.0, 126.5, 126.5, 125.8, 122.6, 122.2, 118.7, 107.8, 92.2, 44.3, 33.1, 31.0, 28.4, 25.8, 23.6, 22.1, 13.6; HRMS (ESI): Вычислено: $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$ m/z 1120.2895 [M], найдено 1120.2899 [M].

(5,11-Дигексил-6,12-бис(5-метилтиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис((2-иодфенил)метанон)(18e).

Желтоватые иголки. Выход 559 мг (79%). Тпл = 301–302 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3070, 2952, 2924, 2858, 1650, 1601, 1565, 1516, 1447, 1427, 1386, 1350, 1315, 1254, 1158, 1139, 1079, 1049, 1016, 960, 934, 905, 794, 775, 742, 725, 676, 656, 634. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.23 (дд, 2H, $J = 8.7, 1.5$ Гц), 7.94 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 7.44 (тд, 2H, $J = 7.5, 0.9$ Гц), 7.40 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц), 7.25–7.18 (м, 4H),

7.14–7.12(м,2H), 6.91 (д, 2H, J = 3.2Гц), 6.49 (д, 2H, J = 3.1Гц), 4.11–3.88 (м, 4H), 2.47 (с, 6H), 1.70–1.59 (м, 4H), 1.29–1.23 (м, 4H), 1.22–1.14 (м, 4H), 1.12–1.03 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.0, 145.9, 145.5, 141.6, 139.3, 134.6, 134.5, 130.3, 129.0, 128.4, 128.3, 127.6, 127.4, 126.6, 125.5, 124.5, 121.8, 112.1, 109.2, 92.5, 44.8, 31.4, 29.4, 26.6, 22.6, 16.0, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_2$: С, 60.22; Н, 4.68; N, 2.60. Найдено: С, 60.29; Н, 4.91; N, 2.71. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{I}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_2$ m/z 1077.1476 [M + H]⁺, найдено 1077.1458 [M + H]⁺.

(6,12-Бис(4-бромфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис((2-иодфенил)метанон) (18f). Желтые кристаллы. Выход 711 мг (94%). Тпл = >370°C. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3061,2955, 2928, 2856, 1644, 1603, 1566, 1522, 1447, 1383, 1350, 1332, 1312, 1275, 1249, 1169, 1141, 1082, 1071, 1011, 964, 825, 761, 742, 678, 654, 633. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.22 (дд, 2H, J = 8.7, 1.6 Гц), 7.97 (д, 2H, J = 8.0 Гц), 7.49 (д, 4H, J = 8.2 Гц), 7.43 (т, 2H, J = 7.5Гц), 7.39–7.31 (м,8H), 7.11–7.06 (м,4H), 3.67–3.62 (м, 4H), 1.49–1.40 (м,4H), 1.27–1.21 (м, 4H), 1.15–1.08 (м,4H), 0.98–0.85 (м,10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 196.9, 145.6, 145.1, 139.6, 135.9, 133.4, 132.1, 131.5, 131.2, 128.0, 127.9, 127.7, 127.3, 126.5, 122.9, 122.6, 121.8, 117.8, 109.2, 92.1, 44.9, 31.4, 29.0, 26.4, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Br}_2\text{I}_2\text{O}_2$: С, 56.30; Н, 4.05; N, 2.34. Найдено: С, 56.22; Н, 4.00; N, 2.56.

(5,11-Дигексил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис((2-иодфенил)метанон) (18g). Желтые кристаллы. Выход 569 мг (74%). Тпл = 313–314°C. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3073, 2929, 2855, 1650, 1602, 1567, 1500, 1462, 1430, 1390, 1357, 1343, 1308, 1275, 1250, 1161, 1143, 1080, 1015, 961, 917, 820, 765, 743, 726, 696, 670, 657, 633. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.23 (дд, 2H, J = 8.7, 1.4 Гц), 7.93 (д, 2H, J = 7.9 Гц), 7.49–7.43 (м, 2H), 7.40 (д, 2H, J = 8.8 Гц), 7.27–7.23 (м, 2H), 7.19–7.15 (м, 4H), 7.13–7.11 (м, 2H), 6.86 (дд, 2H, J = 5.1, 3.5 Гц), 6.73 (с, 2H), 4.06–3.86 (м, 4H), 1.69–1.57 (м, 4H), 1.31–1.20 (м, 4H), 1.20–1.12 (м, 4H), 1.09–0.97 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, J = 7.2 Гц); Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.0, 146.0, 145.4, 139.3, 136.7, 134.3, 130.2, 128.4, 128.1, 127.9, 127.9, 127.4, 127.3, 127.1, 126.6, 124.7, 121.6, 111.7, 109.2, 92.5, 44.8, 31.4, 29.3, 26.5, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{S}_2\text{I}_2\text{O}_2$: С, 59.55; Н, 4.42; N, 2.67. Найдено: С, 59.47; Н, 4.51; N, 2.69.

3.11 Общая методика получения конденсированных соединений 19.

В колбу Шленка вместимостью 25 мл помещают соединение **18a-e** (0.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23 мг, 0.1 ммоль), обезвоженный пивалат калия (420 мг, 3 ммоль) и сухой ДМАА (8 мл). Полученная смесь подвергается дегазации под вакуумом с последующим

созданием защитной аргоновой атмосферы. Реакция циклизации проводится при 150°C в течение 10 ч. Затем к темно-оранжевой реакционной массе добавляют метанол (8 мл), и выпавший осадок отфильтровывают. Затем находящийся на фильтре осадок смывают горячим CHCl_3 (30 мл) для отделения порошка металлического палладия. Фильтрат упаривают, и твердый остаток кристаллизуют из ДМФА (15 мл), промывают EtOH (10 мл) и сушат при 120°C, получая таким образом аналитически чистые образцы соединений **19а-е**.

6,15-Дигексил-7,16-дифенил-6,15-дигидроиндено[1,2-*b*]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-*h*]карбазол-9,18-дион (19а). Оранжевые кристаллы. Выход 293 мг (75%). Тпл > 370°C. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3067, 2952, 2929, 2855, 1691, 1608, 1521, 1471, 1405, 1347, 1290, 1256, 1230, 1189, 1155, 1092, 1073, 1052, 1020, 985, 881, 809, 759, 742, 726, 702, 623. ^1H Спектр ЯМР (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.77–7.73 (м, 2H), 7.72–7.68 (м, 4H), 7.67–7.63 (м, 4H), 7.57–7.53 (м, 4H), 7.41 (тд, 2H, $J = 7.5, 1.0$ Гц), 7.26 (с, 2H), 7.22 (тд, 2H, $J = 7.4, 0.7$ Гц), 6.67 (с, 2H), 3.95–3.72 (м, 4H), 1.58 (дд, 4H, $J = 23.7, 8.5$ Гц), 1.29–1.21 (м, 4H), 1.19–1.11 (м, 4H), 0.97–0.90 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 192.5, 146.7, 144.4, 142.3, 137.3, 136.7, 133.8, 133.6, 130.0, 129.6, 129.0, 128.7, 125.8, 123.8, 123.5, 123.0, 120.0, 119.9, 118.9, 100.5, 44.8, 31.4, 29.0, 26.3, 22.6, 14.0. HRMS (ESI): Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_2$ m/z 781.3789 [M + H]⁺, найдено 781.3799 [M + H]⁺.

Кристаллографические данные **19а**. $\text{C}_{56}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_2$, сингония моноклинная, $a = 10.9788(8)$ Å, $b = 25.286(3)$ Å, $c = 16.0994(7)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 100.188(6)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $U = 4398.9(6)$ Å³, $T = 295(2)$ К, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, 19797 общее количество отражений, 8977 количество независимых отражений, $R_1 = 0.1733$, $wR_2 = 0.2204$ (для всех отражений). CCDC 1478325.

6,15-Дигексил-7,16-бис(4-метоксифенил)-6,15-дигидроиндено[1,2-*b*]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-*h*]карбазол-9,18-дион (19б). Оранжевые иголки. Выход 470 мг (80%). Тпл > 370 °C. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3069, 2955, 2930, 2851, 1702, 1609, 1529, 1504, 1466, 1445, 1404, 1346, 1306, 1287, 1245, 1178, 1154, 1092, 1026, 984, 917, 846, 834, 815, 765, 726, 621. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.61–7.50 (м, 8H), 7.45–7.39 (м, 2H), 7.27 (с, 2H), 7.25–7.20 (м, 6H), 6.83 (с, 2H), 4.04 (с, 6H), 3.98–3.80 (м, 4H), 1.63–1.53 (м, 4H), 1.32–1.21 (м, 4H), 1.16 (дт, 4H, $J = 14.0, 6.8$ Гц), 1.05–0.95 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 192.5, 160.2, 146.7, 144.4, 142.2, 136.7, 134.0, 133.0, 131.0, 129.1, 128.7, 125.7, 124.2, 123.5, 123.1, 120.1, 119.8, 118.6, 115.0, 100.5, 55.7, 44.7, 31.4, 29.0, 26.4, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 82.83; H, 6.23; N, 3.33. Найдено: C, 82.61; H, 5.99; N, 3.34.

6,15-Дигексил-7,16-бис(5-метилтиен-2-ил)-6,15-дигидроиндено[1,2-

b]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-h]карбазол-9,18-дион (19c). Выход 377 мг (76%). Тпл = 361–362 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3069, 2927, 2853, 1697, 1608, 1516, 1465, 1409, 1344, 1286, 1245, 1227, 1187, 1154, 1120, 1090, 982, 909, 847, 800, 777, 758, 723, 622. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.59 (д, 2H, $J = 3.8$ Гц), 7.57 (д, 2H, $J = 3.9$ Гц), 7.46–7.39 (м, 2H), 7.31 (с, 2H), 7.24–7.20 (м, 2H), 7.13–7.07 (м, 4H), 7.00 (с, 2H), 4.20–3.99 (м, 4H), 2.74 (с, 6H), 1.77–1.67 (м, 4H), 1.37–1.23 (м, 8H), 1.22–1.12 (м, 4H), 0.91 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 192.4, 146.8, 144.4, 142.6, 142.5, 136.8, 135.0, 134.7, 133.7, 128.7, 128.7, 126.3, 126.1, 125.5, 123.5, 122.7, 120.3, 119.8, 112.0, 100.6, 44.9, 31.4, 29.5, 26.6, 22.6, 15.4, 13.9. Вычислено, %: $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$: С, 78.99; Н, 5.89; N, 3.41. Найдено: С, 78.76; Н, 5.97; N, 3.78.

6,15-Дигексил-7,16-бис(4-изопропилфенил)-6,15-дигидроиндено[1,2-

b]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-h]карбазол-9,18-дион (19d). Оранжевые кристаллы. Выход 532 мг (95%). Тпл > 370 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3059, 2958, 2926, 2866, 1705, 1609, 1530, 1466, 1406, 1346, 1287, 1244, 1185, 1154, 1092, 1057, 1017, 984, 919, 839, 808, 758, 723, 623. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.61–7.50 (м, 12H), 7.41 (тд, 2H, $J = 7.4$, 0.8 Гц), 7.25 (с, 2H), 7.23–7.18 (м, 2H), 6.58 (с, 2H), 3.96–3.86 (м, 4H), 3.25–3.14 (м, 2H), 1.66–1.57 (м, 4H), 1.53 (д, 12H, $J = 6.9$ Гц), 1.28–1.20 (м, 4H), 1.19–1.11 (м, 4H), 0.97–0.83 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 192.6, 150.1, 146.6, 144.4, 142.2, 136.7, 134.5, 133.7, 133.5, 129.9, 128.7, 127.5, 125.7, 124.0, 123.5, 123.0, 120.2, 119.8, 118.8, 100.3, 44.8, 34.4, 31.3, 29.1, 26.3, 24.3, 22.6, 14.0. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$ m/z 1120.2895 [M], найдено 1120.2899 [M].

7,16-Бис(4-фторфенил)-6,15-дигексил-6,15-дигидроиндено[1,2-

b]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-h]карбазол-9,18-дион (19e). Оранжевые кристаллы. Выход 314 мг (77%). Тпл = 339–340 °С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3065, 2957, 2932, 2858, 1697, 1607, 1525, 1499, 1471, 1404, 1345, 1289, 1245, 1225, 1187, 1153, 1092, 1074, 1050, 1017, 985, 913, 849, 765, 758, 726, 622. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.65–7.60 (м, 4H), 7.59–7.54 (м, 4H), 7.46–7.39 (м, 6H), 7.28 (с, 2H), 7.25–7.22 (м, 2H), 6.78 (с, 2H), 3.88–3.79 (м, 4H), 1.62–1.53 (м, 4H), 1.32–1.23 (м, 4H), 1.21–1.13 (м, 4H), 1.03–0.96 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 192.4, 163.2 (д, $J_{\text{CF}} = 249.8$ Гц), 146.8, 144.2, 142.5, 136.6, 133.9, 133.8, 133.1 (д, $J_{\text{CF}} = 3.6$ Гц), 131.8 (д, $J_{\text{CF}} = 7.9$ Гц), 128.9, 126.0, 124.0, 123.7, 122.8, 119.9, 119.7, 117.9, 116.7 (д, $J_{\text{CF}} = 21.6$ Гц), 100.6, 44.8, 31.4, 29.0, 26.4, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$: С, 82.33; Н, 5.68; N, 3.43. Найдено: С, 82.23; Н, 5.55; N, 3.48. HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ m/z 817.3600 [M + H]⁺, найдено 817.3597 [M + H]⁺.

3.12 Общая методика восстановления соединений **19a,c**.

В охлаждаемую ледяной водой двугорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают LiAlH_4 (420 мг, 11 ммоль) и сухой ТГФ (30 мл). Поддерживая слабый ток аргона, при интенсивном перемешивании суспензии с помощью магнитной мешалки, присыпают малыми порциями безводный AlCl_3 (1.7 г, 12.8 ммоль). К полученному раствору алана прикапывают раствор субстрата **19a,c** (0.35 ммоль) в сухом ТГФ (30 мл), после чего реакционную смесь кипятят 4 часа в атмосфере аргона. Затем избыток AlH_3 разлагают метанолом (1 мл) и 15%-ным раствором NaOH (0.5 мл) и водой (0.5 мл). При этом все неорганические соединения собираются в виде мокрых гранул, от которых отделение органической фазы производится декантацией с последующей промывкой неорганического остатка ТГФ (10 мл). Объединенные ТГФ растворы упаривают и твердый остаток кристаллизуют из ДМФА (10 мл). Полученный кристаллический осадок фильтруют, промывают EtOH (10 мл) и сушат при 120°C , получая таким образом аналитически чистые образцы **20 a,b**.

6,15-Дигексил-7,16-дифенил-6,9,15,18-тетрагидроиндено[1,2-*b*]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-*h*]карбазол (20a). Светло-желтые кристаллы. Выход 480 мг (76%). Тпл = $345\text{--}346^\circ\text{C}$. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3055, 2959, 2926, 2853, 1620, 1520, 1448, 1402, 1348, 1329, 1311, 1238, 1224, 1134, 1084, 1056, 1024, 974, 951, 872, 836, 764, 756, 739, 721, 704. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.85 (с, 2H), 7.79 (д, 2H, $J = 7.5$ Гц), 7.76–7.72 (м, 4H), 7.45–7.39 (м, 6H), 7.28–7.22 (м, 4H), 7.14–7.12 (м, 2H), 7.05 (с, 2H), 3.97–3.88 (м, 4H), 3.59 (с, 4H), 1.66–1.56 (м, 4H), 1.22–1.13 (м, 4H), 1.09–1.00 (м, 4H), 0.97–0.88 (м, 4H), 0.85 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 144.4, 142.5, 142.3, 139.4, 139.1, 133.3, 133.0, 130.7, 129.0, 128.0, 126.5, 126.3, 124.9, 122.9, 122.4, 119.6, 118.4, 117.5, 99.0, 44.6, 36.4, 31.5, 28.6, 26.4, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_2$: C, 89.32; H, 6.96; N, 3.72. Найдено: C, 89.10; H, 7.02; N, 3.80.

6,15-Дигексил-7,16-бис(5-метилтиен-2-ил)-6,9,15,18-тетрагидроиндено[1,2-*b*]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-*h*]карбазол (20b). Светло-желтые кристаллы. Выход 610 мг (87%). Тпл = $315\text{--}316^\circ\text{C}$. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 3058, 2922, 2853, 1621, 1568, 1514, 1494, 1466, 1446, 1402, 1331, 1309, 1290, 1221, 1193, 1163, 1122, 1081, 1051, 1005, 975, 951, 837, 803, 765, 756, 723, 659, 518. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.88 (д, 2H, $J = 7.4$ Гц), 7.65 (с, 2H), 7.51 (д, 2H, $J = 7.3$ Гц), 7.38 (тд, 2H, $J = 7.5, 0.5$ Гц), 7.30–7.27 (м, 2H), 7.14 (д, 2H, $J = 3.3$ Гц), 7.06–7.02 (м, 2H), 6.93 (с, 2H), 4.20–3.98 (м, 4H), 3.88 (с, 4H), 2.74 (с, 6H), 1.78–1.67 (м, 4H), 1.39–1.13 (м, 12H), 0.91 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126

МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 144.5, 142.4, 142.3, 141.5, 139.8, 136.8, 134.4, 133.7, 128.2, 126.5, 126.4, 125.7, 125.0, 123.9, 122.5, 119.7, 118.5, 110.4, 99.2, 44.6, 36.6, 31.5, 29.0, 26.7, 22.7, 15.7, 14.1. HRMS (ESI): Вычислено C₅₄H₅₂N₂S₂ m/z 792.3566 [M], найдено 792.3566 [M].

3.13 Общая методика метилирования соединений **20a,b**.

В абсолютный ТГФ (10 мл) помещают **20a,b** (0,2 ммоль) и MeI (680 мг, 4.8 ммоль). К полученному раствору в атмосфере аргона прикапывают раствор KO^t-Bu (480 мг, 4.8 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл). Реакционную смесь перемешивают 1 ч, затем пропускают через тонкий слой силикагеля, упаривают ТГФ и остаток кристаллизуют из ДМФА (5 мл). Полученный кристаллический осадок промывают EtOH (3 мл) и сушат при 120°C, получая аналитически чистые образцы **21a,b**

6,15-Дигексил-9,9,18,18-тетраметил-7,16-дифенил-6,9,15,18-тетрагидроиндено[1,2-*b*]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-*h*]карбазол (21a). Светло-желтые кристаллы. Выход 130 мг (80%). Тпл = 308–309°C. ИК спектр (DRA), ν, см⁻¹: 3053, 2952, 2933, 2857, 1619, 1519, 1489, 1464, 1444, 1401, 1336, 1298, 1246, 1227, 1154, 1121, 1107, 1070, 1022, 973, 886, 842, 826, 777, 752, 740, 716, 701. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 7.77–7.72 (м, 4H), 7.68–7.64 (м, 4H), 7.42–7.37 (м, 6H), 7.32–7.20 (м, 6H), 6.72 (с, 2H), 3.99–3.94 (м, 4H), 1.65–1.56 (м, 4H), 1.48 (с, 12H), 1.21–1.11 (м, 4H), 1.08–0.99 (м, 4H), 0.95–0.86 (м, 4H), 0.84 (т, 6H, J = 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 154.6, 144.0, 142.4, 139.8, 139.3, 137.0, 132.8, 130.7, 128.9, 128.0, 126.8, 126.7, 122.9, 122.6, 122.6, 119.7, 117.4, 116.1, 99.0, 45.8, 44.6, 31.5, 28.8, 27.7, 26.4, 22.6, 14.1. HRMS (ESI): Вычислено C₆₀H₆₀N₂ m/z 808.4751 [M], найдено 808.4759 [M].

6,15-Дигексил-9,9,18,18-тетраметил-7,16-бис(5-метилтиен-2-ил)-6,9,15,18-тетрагидроиндено[1,2-*b*]индено[2',1':5,6]индоло[2,3-*h*]карбазол (21b). Желтоватые кристаллы. Выход 137 мг (81%). Тпл = 311–312 °C. ИК спектр (DRA), ν, см⁻¹: 3057, 2953, 2921, 2857, 1684, 1620, 1464, 1446, 1401, 1337, 1297, 1247, 1218, 1155, 1106, 1068, 1049, 1003, 973, 884, 843, 803, 775, 753, 717, 569, 522. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.82 (д, 2H, J = 7.0 Гц), 7.58 (с, 2H), 7.42 (д, 2H, J = 7.3 Гц), 7.37–7.27 (м, 4H), 7.13 (д, 2H, J = 2.8 Гц), 7.07 (дд, 2H, J = 3.2, 0.8 Гц), 6.64 (с, 2H), 4.28–4.10 (м, 4H), 2.75 (с, 6H), 1.83–1.71 (м, 4H), 1.40 (с, 12H), 1.35–1.16 (м, 12H), 0.92 (т, 6H, J = 7.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 154.6, 144.4, 142.3, 141.6, 139.9, 137.4, 137.0, 134.2, 128.3, 126.9, 126.8, 125.4, 124.1, 122.7, 122.5, 119.8, 116.3, 110.3, 99.1, 45.9, 44.6, 31.5, 29.2, 27.8, 26.7, 22.7, 15.5, 14.1. HRMS (ESI): Вычислено C₅₈H₆₀N₂S₂ m/z 848.4192 [M], найдено 848.4190 [M].

3.14 Методика получения моноальдегида **22**

Раствор соединения **3b** (1г, 1.57 ммоль) и SnCl₄ (0.55 мл, 4.7 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (100 мл) охлаждают до -20 °С и в течение 15 минут прикапывают раствор 1,1-дихлорметилметилового эфира (180 мг, 1.57 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (50 мл). Полученной смеси дают нагреться до комнатной температуры и выдерживают 1 час, после чего её обрабатывают водой (100 мл) при интенсивном перемешивании в течение 0.5 ч. Затем органический слой отделяют, промывают 5% КОН (2×15 мл), водой (25 мл), дихлорметан упаривают и твердый остаток подвергают хроматографическому разделению на силикагеле. Сначала бензолом элюируют непрореагировавший субстрат **3b** (345 мг, 0.54 ммоль), затем дихлорметаном разделяют моноальдегид **22** (205 мг, 0.31 ммоль, 30% в пересчете на вступивший в реакцию **3b**) и диальдегид **23c** (226 мг, 0.33 ммоль, 32% в пересчете на вступивший в реакцию **3b**).

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (22**)**. Желтые кристаллы. Выход 205 мг (30%). Тпл = 158-159 °С. ИК спектр (НПВО), ν , см⁻¹: 3069, 2998, 2953, 2927, 2854, 2735, 1683, 1605, 1572, 1529, 1500, 1453, 1440, 1409, 1378, 1367, 137,1350, 1321, 1303, 1284, 1243, 1173, 1139, 1104, 1087, 1057, 1030, 1010, 969, 933, 910, 831, 800, 739, 680, 614, 595, 567, 438. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, C₆D₆), δ , м.д.: 9.94 (с, 1H), 8.08 (дд, 1H, J = 8.5, 1.2 Гц), 7.51 – 7.47 (м, 5H), 7.38 – 7.34 (м, 1H), 7.22 (д, 1H, J = 8.2 Гц), 7.05 (д, 1H, J = 8.5 Гц), 7.04 – 6.94 (м, 6H), 3.89 – 3.82 (м, 2H), 3.74 – 3.68 (м, 2H), 3.47 (с, 3H), 3.41 (с, 3H), 1.51 – 1.44 (м, 2H), 1.43 – 1.35 (м, 2H), 1.18 – 1.08 (м, 4H), 1.01 – 0.95 (м, 4H), 0.89 – 0.78 (м, 10H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, C₆D₆), δ , м.д.: 190.4, 160.5, 160.2, 146.3, 143.3, 134.0, 133.6, 131.9, 131.7, 130.8, 130.7, 128.9, 127.5, 126.22, 126.16, 124.6, 123.91, 123.88, 123.7, 123.2, 119.0, 118.9, 118.8, 115.1, 114.7, 109.04, 108.96, 55.2, 54.9, 44.9, 44.7, 31.71, 31.69, 29.1, 29.0, 26.8, 26.7, 22.9, 14.2 (2 сигнала (4CAIк) оказались перекрыты соседними сигналами). Вычислено, %: C₄₅H₄₈N₂O₃: С, 81.29; Н, 7.28; N, 4.21. Найдено: С, 81.34; Н, 7.38; N, 4.01.

3.15 Общая методика формилирования производных **3**

Раствор соединения **3** (15 ммоль) и SnCl₄ (5.3 мл, 45 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (100 мл) охлаждают до -20 °С и в течение 15 минут прикапывают 1,1-дихлорметилметилового эфира (4.1 мл, 45 ммоль). Полученной смеси дают нагреться до комнатной температуры и выдерживают 1 час, после чего её обрабатывают водой (200 мл) при интенсивном перемешивании в течение 0.5 ч. Затем органический слой отделяют, промывают 5% КОН (2×25 мл), водой (25 мл), дихлорметан упаривают и твердый остаток перекристаллизовывают из

ДМФА (50 мл). Полученный кристаллический осадок **23** отфильтровывают, промывают EtOH (3×15 мл) и высушивают при 120 °С.

5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23a). Желтые кристаллы. Выход 91%. Тпл = 280-281 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.59 (с, 2H), 7.93 (дд, 2H, $J = 8.6, 1.4$ Гц), 7.76 – 7.66 (м, 10H), 7.35 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 6.86 (д, 2H, $J = 1.4$ Гц), 3.94 – 3.86 (м, 4H), 1.60 – 1.52 (м, 4H), 1.28 – 1.19 (м, 4H), 1.12 (дт, 4H, $J = 9.2, 7.1$ Гц), 0.96 – 0.88 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [44].

5,11-Дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23b). Желтые кристаллы. Выход 84%. Тпл = 176-177 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.59 (с, 2H), 7.93 (дд, 2H, $J = 8.6, 1.5$ Гц), 7.77 – 7.65 (м, 10H), 7.35 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 6.85 (д, 2H, $J = 1.5$ Гц), 3.99 – 3.83 (м, 4H), 1.63 – 1.51 (м, 4H), 1.36 – 1.07 (м, 32H), 0.96 – 0.85 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.5, 145.9, 137.6, 133.1, 130.1, 129.4, 128.8, 128.6, 127.9, 125.7, 123.2, 122.7, 119.0, 108.8, 44.8, 31.9, 29.6, 29.59, 29.48, 29.46, 29.3, 29.1, 28.9, 26.6, 22.7, 14.1. Вычислено, % $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$: С, 83.95; Н, 8.56; N, 3.50. Найдено: С, 83.93; Н, 8.75; N, 3.47.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23c). Желтые кристаллы. Выход 92%. Тпл = 257-258 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.64 (с, 2H), 7.95 (дд, 2H, $J = 8.6, 1.3$ Гц), 7.57 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.35 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.24 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 6.98 (д, 2H, $J = 1.3$ Гц), 4.02 (с, 6H), 3.98 – 3.90 (м, 4H), 1.62 – 1.52 (м, 4H), 1.28 – 1.19 (м, 4H), 1.18 – 1.08 (м, 4H), 1.03 – 0.92 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [130].

5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23d). Желтые кристаллы. Выход 72%. Тпл = 180-181 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.64 (с, 2H), 7.94 (дд, 2H, $J = 8.6, 1.5$ Гц), 7.57 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.35 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.23 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 6.98 (д, 2H, $J = 1.5$ Гц), 4.02 (с, 6H), 3.98 – 3.89 (м, 4H), 1.60 – 1.51 (м, 4H), 1.33 – 1.10 (м, 32H), 1.01 – 0.92 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.5, 160.2, 145.9, 133.5, 131.2, 129.4, 128.1, 127.8, 125.5, 123.6, 122.8, 118.7, 114.8, 108.8, 55.6, 44.7, 31.9, 29.62, 29.59, 29.54, 29.51, 29.3, 29.2, 29.0, 26.7, 22.7, 14.1. Вычислено, % $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_4$: С, 80.89; Н, 8.43; N, 3.25. Найдено: С, 80.96; Н, 8.43; N, 2.96.

5,11-Дигексил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23e). Желтые кристаллы. Выход 55%. Тпл = 266-267 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.71 (с, 2H), 7.99 (дд, 2H, $J = 8.6, 1.2$ Гц), 7.41 (д, 2H, $J =$

8.6 Гц), 7.10 (с, 2H), 6.90 (с, 4H), 4.10 (с, 6H), 4.05 – 3.98 (м, 4H), 3.87 (с, 12H), 1.71 – 1.62 (м, 4H), 1.29 – 1.22 (м, 4H), 1.21 – 1.14 (м, 4H), 1.11 – 1.02 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, J = 7.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.2, 154.2, 145.8, 138.8, 132.9, 132.6, 128.1, 127.7, 126.0, 123.1, 122.5, 118.9, 109.0, 107.0, 61.5, 56.3, 44.8, 31.5, 29.5, 26.5, 22.5, 13.9.

HRMS (ESI): Вычислено $\text{C}_{50}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_8$ m/z 813.4109 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено m/z 813.4107 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5,11-Дидодецил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23f). Желтые кристаллы. Выход 51%. Тпл = 182-183 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.71 (с, 2H), 7.99 (дд, 2H, J = 8.6, 1.4 Гц), 7.41 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.10 (д, 2H, J = 1.4 Гц), 6.90 (с, 4H), 4.10 (с, 6H), 4.04 – 3.97 (м, 4H), 3.87 (с, 12H), 1.71 – 1.61 (м, 4H), 1.32 – 1.16 (м, 32H), 1.10 – 1.00 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.3, 154.3, 145.9, 138.9, 133.0, 132.6, 128.1, 127.8, 126, 123.1, 122.5, 119.0, 109.0, 107.0, 61.5, 56.4, 44.8, 31.9, 29.7, 29.6, 29.53, 29.45, 29.34, 29.27, 26.9, 22.6, 14.1 (1 сигнал (2CAlk) не виден из-за перекрытия с соседним пиком). Вычислено, % $\text{C}_{62}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_8$: С, 75.89; Н, 8.22; N, 2.85. Найдено: С, 76.00; Н, 8.24; N, 3.08.

5,11-Дигексил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23g). Желтые кристаллы. Выход 76%. Тпл = 242-243 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.74 (с, 2H), 7.99 (дд, 2H, J = 8.6, 1.4 Гц), 7.79 (дд, 2H, J = 5.2, 0.9 Гц), 7.45 (дд, 2H, J = 5.2, 3.5 Гц), 7.41 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.38 (д, 2H, J = 2.7 Гц), 7.03 – 6.97 (м, 2H), 4.30 – 3.86 (м, 4H), 1.75 – 1.63 (м, 4H), 1.33 – 1.17 (м, 8H), 1.15 – 1.05 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, J = 7.0 Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [130].

5,11-Дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23h). Желтые кристаллы. Выход 88%. Тпл = 160-161 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3077, 2921, 2850, 2794, 2701, 1682, 1604, 1568, 1500, 1464, 1429, 1392, 1353, 1302, 1286, 1237, 1198, 1153, 1075, 995, 940, 909, 893, 846, 810, 750, 715, 679, 659, 597, 564. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.76 (с, 2H), 8.01 (дд, 2H, J = 8.6, 1.5 Гц), 7.81 (дд, 2H, J = 5.2, 1.0 Гц), 7.47 (дд, 2H, J = 5.2, 3.4 Гц), 7.43 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.41 – 7.38 (м, 2H), 7.03 (с, 2H), 4.22 – 3.94 (м, 4H), 1.76 – 1.66 (м, 4H), 1.35 – 1.23 (м, 32H), 1.18 – 1.06 (м, 4H), 0.90 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.5, 145.9, 137.4, 134.4, 128.5, 128.3, 128.1, 127.9, 127.7, 126.3, 124.7, 122.2, 111.8, 109.1, 44.8, 31.9, 29.6, 29.50, 29.48, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: С, 76.80; Н, 7.93; N, 3.44. Найдено: С, 76.75; Н, 7.78; N, 3.48.

6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23i). Желтые кристаллы. Выход 89%. Тпл = 300-301 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.66 (с, 2H), 7.97 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.72 (д, 4H, J = 8.2 Гц), 7.63

(д, 4Н, $J = 8.4$ Гц), 7.37 (д, 2Н, $J = 8.4$ Гц), 6.95 (с, 2Н), 3.99 – 3.77 (м, 4Н), 1.59 – 1.50 (м, 4Н), 1.29 – 1.21 (м, 4Н), 1.18 – 1.10 (м, 4Н), 1.03 – 0.94 (м, 4Н), 0.89 (т, 6Н, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.4, 146, 135.9, 135.2, 133.2, 131.6, 129.7, 128.1, 127.6, 126.0, 123.1, 122.4, 117.9, 109.1, 44.9, 31.4, 28.9, 26.4, 22.5, 14.0. Вычислено, % $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: С, 75.31; Н, 6.03; N, 3.99. Найдено: С, 75.14; Н, 5.98; N, 4.16.

6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дидодецил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбальдегид (23j). Желтые кристаллы. Выход 81%. Тпл = 237-238 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.66 (с, 2Н), 7.97 (дд, 2Н, $J = 8.6, 1.4$ Гц), 7.72 (д, 4Н, $J = 8.3$ Гц), 7.63 (д, 4Н, $J = 8.3$ Гц), 7.37 (д, 2Н, $J = 8.6$ Гц), 6.95 (д, 2Н, $J = 1.3$ Гц), 3.96 – 3.80 (м, 4Н), 1.63 – 1.48 (м, 4Н), 1.31 – 1.12 (м, 32Н), 1.02 – 0.92 (м, 4Н), 0.88 (т, 6Н, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.3, 145.9, 135.9, 135.2, 133.1, 131.6, 129.7, 128.1, 127.5, 126.0, 123.1, 122.4, 117.9, 109.1, 44.9, 31.9, 29.6, 29.6, 29.51, 29.49, 29.3, 29.2, 29.0, 26.7, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: С, 77.31; Н, 7.65; N, 3.22. Найдено: С, 77.39; Н, 7.52; N, 3.48.

3.16 Общая методика синтеза дицианопроизводных 24

К раствору основания гидросиламина, полученному из солянокислого гидросиламина (280 мг, 4 ммоль) и триэтиламина (0.7 мл, 5 ммоль) в сухом ДМФА (15 мл), добавляют диальдегид **23** (1 ммоль) и полученную смесь нагревают при 100 °С в течение 1 ч, при этом наблюдается постепенное растворение суспензии диальдегида (получающийся альдоксим хорошо растворим в ДМФА). Затем к реакционной массе добавляют As_2O и кипятят 1 ч, после чего добавляют EtOH (15 мл) и выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из малого количества ДМФА (5 мл). Получаемый продукт **24** отфильтровывают, промывают EtOH (2×5 мл) и высушивают при 120 °С.

5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбонитрил(24a). Светло-желтые кристаллы. Выход 71%. Тпл = 324-325 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3057, 2955, 2929, 2896, 2869, 2850, 2217, 1775, 1609, 1521, 1494, 1465, 1450, 1375, 1342, 1319, 1293, 1264, 1236, 1196, 1169, 1142, 1086, 1058, 1024, 951, 919, 890, 832, 798, 773, 737, 729, 701, 619, 592, 562, 536, 504, 429. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.39 – 7.35 (м, 4Н), 7.32 (дд, 2Н, $J = 8.5, 1.5$ Гц), 7.25 – 7.20 (м, 6Н), 6.98 (д, 2Н, $J = 1.5$ Гц), 6.75 (д, 2Н, $J = 8.5$ Гц), 3.59 – 3.47 (м, 4Н), 1.30 – 1.21 (м, 4Н), 1.15 – 1.07 (м, 4Н), 0.97 – 0.88 (м, 4Н), 0.82 (т, 6Н, $J = 7.3$ Гц), 0.71 – 0.63 (м, 4Н). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 144.1, 137.1, 133.0, 129.9, 129.6, 129.2, 129.0, 127.4, 122.8, 122.6, 120.7, 119.0, 109.0, 100.7, 44.7, 31.3, 28.8, 26.2, 22.5, 13.9. Вычислено, %: $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_4$: С, 84.31; Н, 6.75; N, 8.94. Найдено: С, 84.31; Н, 6.98; N, 9.05.

5,11-Дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбонитрил (24b). Светло-желтые кристаллы. Выход 80%. Тпл = 271-272 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.43 – 7.36 (м, 4H), 7.33 (дд, 2H, $J = 8.6, 1.3$ Гц), 7.28 – 7.20 (м, 6H), 6.99 (д, 2H, $J = 1.3$ Гц), 6.78 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 3.63 – 3.46 (м, 4H), 1.37 – 1.21 (м, 28H), 1.20 – 1.11 (м, 4H), 1.05 – 0.96 (м, 4H), 0.93 (т, 6H, $J = 6.7$ Гц), 0.78 – 0.68 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 144.4, 137.6, 133.3, 130.1, 129.7, 129.2, 129.1, 123.4, 123.3, 120.5, 119.6, 109.4, 102.2, 44.7, 32.3, 30.07, 30.05, 29.94, 29.88, 29.8, 29.5, 29.0, 26.8, 23.1, 14.3 (1 сигнал (2CAr) перекрыт соседним пиком). Вычислено, %: $\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{N}_4$: С, 84.59; Н, 8.37; N, 7.05. Найдено: С, 84.53; Н, 8.38; N, 7.10.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбонитрил(24c). Светло-желтые кристаллы. Выход 73%. Тпл = 293-294 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.61 (дд, 1H, $J = 8.5, 1.3$ Гц), 7.53 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 7.33 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.23 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 6.93 (д, 2H, $J = 1.3$ Гц), 4.03 (с, 6H), 3.94 – 3.82 (м, 4H), 1.59 – 1.47 (м, 4H), 1.32 – 1.21 (м, 4H), 1.20 – 1.11 (м, 4H), 1.05 – 0.93 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.37 – 7.34 (м, 2H), 7.32 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.10 (с, 2H), 6.90 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 6.79 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 3.68 – 3.57 (м, 4H), 3.39 (с, 6H), 1.36 – 1.25 (м, 4H), 1.16 – 1.07 (м, 4H), 0.98 – 0.89 (м, 4H), 0.83 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц), 0.79 – 0.69 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 160.2, 144.1, 133.4, 130.9, 128.9, 128.84, 128.77, 127.3, 122.9, 120.8, 118.7, 114.9, 108.9, 100.6, 55.5, 44.6, 31.3, 28.8, 26.3, 22.5, 13.9. Вычислено, %: $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3$: С, 81.29; Н, 7.28; N, 4.2. Найдено: С, 81.34; Н, 7.38; N, 4.01.

5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбонитрил(24d). Светло-желтые кристаллы. Выход 80%. Тпл = 218-219 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.37 – 7.31 (м, 6H), 7.22 (д, 2H, $J = 1.3$ Гц), 6.93 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 6.82 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 3.72 – 3.62 (м, 4H), 3.42 (с, 6H), 1.40 – 1.22 (м, 28H), 1.20 – 1.12 (м, 4H), 1.07 – 0.97 (м, 4H), 0.93 (т, 6H, $J = 6.7$ Гц), 0.85 – 0.76 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 160.8, 144.4, 133.9, 131.3, 129.3, 129.1, 123.8, 123.6, 120.6, 119.4, 115.3, 109.4, 102.1, 55.3, 44.8, 32.3, 30.11, 30.09, 30.01, 29.97, 29.8, 29.6, 29.1, 27.0, 23.1, 14.4 (1 сигнал (2CAr) перекрыт соседним пиком). Вычислено, %: $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2$: С, 81.46; Н, 8.25; N, 6.55. Найдено: С, 81.20; Н, 8.36; N, 6.39.

5,11-Дигексил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбонитрил (24e). Светло-желтые кристаллы. Выход 60%. Тпл = 276-277 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.38 – 7.33 (м, 4H), 6.85 (д, 2H, $J = 9.0$ Гц), 6.79 (с, 4H), 4.15 (с, 6H), 3.84 – 3.73 (м, 4H), 3.35 (с, 12H), 1.45 – 1.34 (м, 4H), 1.18 – 1.08 (м, 4H), 1.02 – 0.93 (м, 4H), 0.89 – 0.77 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 154.3,

144.0, 139.0, 132.9, 132.1, 129.1, 127.4, 122.6, 122.5, 120.5, 118.9, 109.2, 106.7, 101.1, 61.6, 56.3, 44.7, 31.5, 29.4, 26.5, 22.5, 13.9. Вычислено, %: C₅₀H₅₄N₄O₆: C, 74.42; H, 6.74; N, 6.94. Найдено: C, 74.19; H, 6.69; N, 6.98.

5,11-Дидодецил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-дикарбонитрил(24f). Светло-желтые кристаллы. Выход 83%. Тпл = 191-192 °С.

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 7.40 – 7.33 (м, 2H), 6.86 (д, 2H, J = 8.9 Гц), 6.81 (с, 4H), 4.16 (с, 6H), 3.86 – 3.77 (м, 4H), 3.37 (с, 12H), 1.49 – 1.41 (м, 4H), 1.37 – 1.23 (м, 24H), 1.21 – 1.13 (м, 4H), 1.10 – 1.00 (м, 4H), 0.95 – 0.84 (м, 10H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 155.4, 144.4, 140.7, 133.5, 132.4, 129.2, 123.5, 123.3, 120.4, 119.8, 109.7, 107.7, 102.5, 61.5, 56.2, 44.9, 32.3, 30.2, 30.04, 29.98, 29.92, 29.88, 29.8, 29.7, 27.1, 23.1, 14.3 (1 сигнал (2CAr) перекрыт соседним сигналом). HRMS (ESI): Вычислено: C₆₂H₈₂N₅O₆ м/z 992.6260 [M+NH₄]⁺, найдено м/z 992.6255 [M+NH₄]⁺.

5,11-Дигексил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-

дикарбонитрил (24g). Светло-желтые кристаллы. Выход 70%. Тпл = 281-282 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.76 (дд, 2H, J = 5.2, 1.1 Гц), 7.64 (дд, 2H, J = 8.6, 1.3 Гц), 7.42 (дд, 2H, J = 5.2, 3.4 Гц), 7.36 (д, 2H, J = 8.6 Гц), 7.34 – 7.30 (м, 2H), 6.84 (д, 2H, J = 1.3 Гц), 4.10 – 3.84 (м, 4H), 1.72 – 1.57 (м, 4H), 1.33 – 1.15 (м, 8H), 1.13 – 1.01 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 144.1, 136.9, 134.3, 129.3, 128.5, 128.3, 128.2, 127.5, 124.1, 122.3, 120.7, 111.8, 109.3, 101.4, 44.7, 31.3, 29.2, 26.4, 22.5, 13.9. HRMS (ESI): Вычислено: C₄₀H₃₉N₄S₂ м/z 639.2611 [M+H]⁺, найдено м/z 639.2606 [M+H]⁺.

5,11-Дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-

дикарбонитрил (24h). Светло-желтые кристаллы. Выход 70%. Тпл = 192-193 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 7.35 (дд, 2H, J = 8.5, 1.5 Гц), 7.11 – 7.04 (м, 4H), 6.99 – 6.94 (м, 2H), 6.91 – 6.86 (м, 2H), 6.77 (д, 2H, J = 8.5 Гц), 3.68 (т, 4H, J = 8.3 Гц), 1.47 – 1.24 (м, 28H), 1.24 – 1.16 (м, 4H), 1.14 – 1.05 (м, 4H), 0.97 – 0.84 (м, 10H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 144.2, 137.4, 134.5, 129.4, 128.7, 128.3, 127.7, 124.8, 122.8, 120.5, 112.2, 109.7, 102.7, 44.7, 32.3, 30.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 27.0, 23.1, 14.3 (1 сигнал (2CAr) перекрыт соседним пиком). HRMS (ESI): Вычислено: C₅₂H₆₃N₄S₂ м/z 807.4489 [M+H]⁺, найдено м/z 807.4498 [M+H]⁺.

6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-

дикарбонитрил (24i). Светло-желтые кристаллы. Выход 83%. Тпл > 360 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 7.34 (дд, 2H, J = 8.7, 1.1 Гц), 7.23 – 7.18 (м, 4H), 7.12 – 7.06 (м, 6H), 6.74 (д, 2H, J = 8.7 Гц), 3.48 – 3.37 (м, 4H), 1.23 – 1.07 (м, 8H), 0.95 – 0.82 (м, 10H), 0.72 – 0.62 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 144.18, 135.46, 135.33,

133.14, 131.30, 129.84, 129.30, 127.05, 122.49, 122.39, 120.50, 117.89, 109.24, 101.09, 44.78, 31.33, 28.78, 26.32, 22.50, 13.93. Вычислено, %: C₄₄H₄₀Cl₂N₄: С, 75.96; Н, 5.80; N, 8.05.

Найдено: С, 75.69; Н, 5.60; N, 8.02.

6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дидодецил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-

дикарбонитрил (24j). Светло-желтые кристаллы. Выход 86%. Тпл = 310-311 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 7.34 (дд, 2H, J = 8.5, 1.0 Гц), 7.20 (д, 4H, J = 8.2 Гц), 7.12 (д, 4H, J = 8.2 Гц), 7.08 (с, 2H), 6.77 (д, 2H, J = 8.5 Гц), 3.56 – 3.36 (м, 4H), 1.39 – 1.14 (м, 32H), 1.03 – 0.96 (м, 4H), 0.94 (т, 6H, J = 6.8 Гц), 0.77 – 0.69 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 144.3, 135.6, 133.4, 131.6, 130.0, 129.4, 127.5, 127.4, 123.0, 120.2, 118.4, 109.6, 102.6, 44.7, 32.3, 30.09, 30.08, 29.9, 29.8, 29.5, 29.0, 26.9, 23.1, 14.3 (2 сигнала (2C_{Ar} и 2C_{Alk}) перекрылись соседними сигналами). Вычислено, %: C₅₆H₆₄Cl₂N₄: С, 77.84; Н, 7.47; N, 6.48. Найдено: С, 77.95; Н, 7.34; N, 6.43.

3.17 Общая методика синтеза производных 25

Смесь 2-аминотиофенола (0.32 мл, 3 ммоль) и диальдегида **23** (1 ммоль) кипятят 1 ч в ДМСО (15 мл). Затем раствор охлаждают, выпавший обильный осадок неочищенного продукта **25** отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА (15 мл), фильтруют, промывают EtOH (10 мл) и высушивают при 120 °С.

2,2'-(5,11-Дидодецил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-

диил)бис(бензо[*d*]тиазол) (25a). Оранжевые кристаллы. Выход 83%. Тпл = 196-197 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 8.76 (дд, 2H, J = 8.6, 1.5 Гц), 8.16 (д, 2H, J = 8.0 Гц), 7.67 – 7.59 (м, 6H), 7.58 – 7.48 (м, 8H), 7.24 – 7.17 (м, 4H), 7.01 (т, 2H, J = 7.5 Гц), 3.81 – 3.67 (м, 4H), 1.53 – 1.41 (м, 4H), 1.37 – 1.16 (м, 28H), 1.12 – 1.02 (м, 4H), 0.92 (т, 6H, J = 6.7 Гц), 0.88 – 0.79 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 169.6, 154.1, 144.1, 138.0, 134.8, 132.8, 130.2, 129.4, 128.9, 125.9, 124.7, 124.3, 123.8, 123.2, 123.0, 122.96, 122.4, 121.3, 118.7, 108.7, 44.6, 31.9, 29.6, 29.58, 29.54, 29.52, 29.4, 29.2, 28.9, 26.6, 22.7, 14.1. Вычислено, %: C₆₈H₇₄N₄C₂: С, 80.75; Н, 7.37; N, 5.54. Найдено: С, 80.85; Н, 7.51; N, 5.72.

2,2'-(5,11-Дидодецил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-

диил)бис(бензо[*d*]тиазол) (25b). Оранжевые кристаллы. Выход 84%. Тпл = 228-229 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.34 (д, 2H, J = 8.2 Гц), 8.03 (д, 2H, J = 8.2 Гц), 7.85 (д, 2H, J = 7.7 Гц), 7.62 (д, 4H, J = 8.6 Гц), 7.50 – 7.42 (м, 2H), 7.41 – 7.32 (м, 4H), 7.29 (д, 4H, J = 8.6 Гц), 7.00 (д, 2H, J = 1.5 Гц), 4.09 (с, 6H), 4.07 – 3.93 (м, 4H), 1.66 – 1.55 (м, 4H), 1.35 – 1.09 (м, 32H), 1.06 – 0.95 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 169.8, 160.0, 154.1, 144.0, 134.7, 133.1, 131.3, 129.9, 126.0, 124.5, 124.3, 123.6, 123.3, 123.2, 123.1, 122.4, 121.2, 118.3, 114.9, 108.6, 55.5, 44.6, 31.9, 29.7,

29.64, 29.61, 29.58, 29.4, 29.2, 29.0, 26.8, 22.7, 14.1. Вычислено, %: C₇₀H₇₈N₄O₂S₂: С, 78.46; Н, 7.34; N, 5.23. Найдено: С, 78.59; Н, 7.28; N, 5.54.

2,2'-(5,11-Дидодецил-6,12-бис(3,4,5-триметоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(бензо[*d*]тиазол) (25с). Оранжевые кристаллы. Выход 80%. Тпл = 205-206 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.42 (д, 2H, J = 8.3 Гц), 8.05 (д, 2H, J = 8.3 Гц), 7.83 (д, 2H, J = 7.6 Гц), 7.53 – 7.37 (м, 6H), 7.37 – 7.32 (м, 1H), 6.98 (с, 4H), 4.19 (с, 6H), 4.06 – 3.95 (м, 4H), 3.90 (с, 12H), 1.73 – 1.61 (м, 4H), 1.34 – 1.15 (м, 32H), 1.12 – 1.00 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 169.6, 154.3, 144.2, 138.5, 134.5, 132.98, 132.95, 126.2, 125.0, 124.6, 123.8, 123.5, 123.3, 122.9, 122.8, 122.4, 121.5, 118.7, 109.0, 107.1, 61.2, 56.4, 44.8, 31.9, 29.62, 29.59, 29.5, 29.3, 27.0, 22.7, 14.1. Вычислено, %: C₇₄H₈₆N₄O₆S₂: С, 74.59; Н, 7.27; N, 4.70. Найдено: С, 74.66; Н, 7.45; N, 4.63.

2,2'-(6,12-Бис(4-хлорфенил)-5,11-дидодецил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(бензо[*d*]тиазол) (25d). Оранжевые кристаллы. Выход 93%. Тпл = 237-238 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.33 (д, 2H, J = 8.3 Гц), 8.05 (д, 1H, J = 7.9 Гц), 7.89 (д, 1H, J = 7.9 Гц), 7.77 (д, 4H, J = 8.3 Гц), 7.68 (д, 4H, J = 8.3 Гц), 7.50 – 7.44 (м, 2H), 7.41 – 7.30 (м, 4H), 6.97 (д, 2H, J = 1.6 Гц), 4.10 – 3.88 (м, 4H), 1.67 – 1.53 (м, 4H), 1.30 – 1.11 (м, 32H), 1.06 – 0.94 (м, 4H), 0.88 (т, 6H, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 8.68 (дд, 2H, J = 8.6, 1.6 Гц), 8.26 (д, 2H, J = 8.0 Гц), 7.63 (д, 2H, J = 7.5 Гц), 7.49 (д, 4H, J = 8.3 Гц), 7.44 (д, 2H, J = 1.6 Гц), 7.36 (д, 4H, J = 8.3 Гц), 7.24 – 7.19 (м, 2H), 7.14 – 7.12 (м, 2H), 7.06 – 7.00 (м, 2H), 3.83 – 3.66 (м, 4H), 1.49 – 1.39 (м, 4H), 1.38 – 1.28 (м, 24H), 1.25 – 1.18 (м, 4H), 1.09 – 1.00 (м, 4H), 0.96 – 0.90 (м, 6H), 0.89 – 0.81 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 169.5, 153.8, 144.1, 136.5, 135.2, 134.6, 132.8, 131.7, 129.8, 126.2, 124.9, 124.6, 123.8, 123.1, 122.9, 122.7, 122.5, 121.4, 117.5, 108.9, 44.7, 31.9, 29.7, 29.64, 29.56, 29.4, 29.2, 29.1, 29.0, 26.8, 22.7, 14.1. Вычислено, %: C₆₈H₇₂Cl₂N₄S₂: С, 75.60; Н, 6.72; N, 5.19. Найдено: С, 75.65; Н, 6.72; N, 5.32.

2,2'-(5,11-Дидодецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(бензо[*d*]тиазол) (25е). Оранжевые кристаллы. Выход 91%. Тпл = 225-226 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 8.81 (дд, 2H, J = 8.7, 1.6 Гц), 8.20 (д, 2H, J = 7.8 Гц), 7.70 – 7.57 (м, 4H), 7.42 (д, 2H, J = 4.4 Гц), 7.27 – 7.18 (м, 8H), 7.07 – 7.01 (м, 2H), 3.96 – 3.76 (м, 4H), 1.65 – 1.49 (м, 4H), 1.39 – 1.20 (м, 28H), 1.19 – 1.10 (м, 4H), 1.05 – 0.95 (м, 4H), 0.92 (т, 6H, J = 6.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 169.8, 153.2, 144.3, 138.0, 134.3, 128.6, 128.3, 128.2, 128.0, 126.2, 125.4, 124.8, 124.6, 123.8, 123.2, 122.6, 122.4, 121.4, 111.5, 109.2, 44.8, 31.9, 29.7, 29.57, 29.56, 29.39, 29.35, 29.31, 29.26, 26.9, 22.7, 14.1. Вычислено, %: C₆₄H₇₀N₄S₄: С, 75.10; Н, 6.89; N, 5.47. Найдено: С, 75.20; Н, 6.70; N, 5.66.

3.18 Общая методика получения 2- и 6-мононитропроизводных.

К охлаждаемому до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору субстратов **3a,b** либо **31a,c** (2,5 ммоль) в сухом дихлорметане (50 мл) при хорошем перемешивании прикапывают раствор ацетилнитрата, приготовленного из не содержащей нитрозных газов HNO_3 (0.14 мл, 3.25 ммоль) и Ac_2O (0.37 мл, 3.9 ммоль) в сухом дихлорметане (10 мл). Темно-красную реакционную смесь выдерживают при охлаждении 15 мин и затем 1ч при комнатной температуре. Затем к холодному раствору добавляют насыщенный раствор NaHCO_3 (25 мл) и интенсивно перемешивают 0.5 ч. Органический слой отделяют, растворитель упаривают, и твердый остаток хроматографируют на силикагеле (бензол–гексан, 3:1). Первыми из колонки элюируются непрореагировавшие исходные субстраты **3a,b** либо **31a,c**, затем – соответствующие мононитропроизводные.

5,11-Дигексил-2-нитро-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (26a). Оранжевые иголки. Выход 54%, считая на вступивший в реакцию **1a**. Тпл = $207\text{--}208\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.23 (дд, 1H, $J = 9.0, 2.3$ Гц), 7.77 – 7.63 (м, 10H), 7.39 – 7.35 (м, 2H), 7.30 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 7.21 (д, 1H, $J = 9.1$ Гц), 6.87 – 6.82 (м, 1H), 6.50 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц), 4.03 – 3.62 (м, 4H), 1.60 – 1.49 (м, 4H), 1.26 – 1.18 (м, 4H), 1.16 – 1.07 (м, 4H), 0.95 – 0.82 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 145.3, 142.6, 139.6, 137.9, 137.6, 133.0, 132.8, 130.3, 129.9, 129.5, 129.1, 128.9, 128.5, 125.9, 123.8, 122.6, 122.6, 122.5, 122.2, 121.2, 119.3, 118.9, 118.6, 118.3, 108.5, 107.4, 44.9, 44.4, 31.38, 31.35, 28.80, 28.75, 26.29, 26.25, 22.51, 22.49, 13.97, 13.96. Вычислено, %: $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 81.13; H, 6.97; N, 6.76. Найдено: C, 80.93; H, 6.96; N, 6.85.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-2-нитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (26b). Оранжевые иголки. Выход 50%, считая на вступивший в реакцию **1b**. Тпл = $193\text{--}194\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 2996, 2953, 2929, 2856, 1608, 1577, 1530, 1502, 1452, 1388, 1365, 1349, 1317, 1285, 1244, 1171, 1137, 1104, 1076, 1056, 1032, 1010, 932, 904, 831, 808, 739, 678, 664, 636, 591, 568, 528, 436. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.23 (дд, 1H, $J = 9.1, 2.2$ Гц), 7.57 – 7.52 (м, 4H), 7.45 (д, 1H, $J = 2.2$ Гц), 7.38 (т, 1H, $J = 7.4$ Гц), 7.30 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 7.25 – 7.15 (м, 5H), 6.88 (т, 1H, $J = 7.4$ Гц), 6.63 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц), 4.03 (с, 3H), 4.00 (с, 3H), 3.97 – 3.84 (м, 4H), 1.60 – 1.48 (м, 4H), 1.28 – 1.18 (м, 4H), 1.17 – 1.08 (м, 4H), 1.02 – 0.91 (м, 4H), 0.88 – 0.84 (м, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 160.2, 159.8, 145.3, 142.6, 139.5, 133.3, 133.2, 131.3, 130.9, 129.8, 129.5, 125.8, 124.2, 122.8, 122.7, 122.6, 122.6, 121.1, 119.3, 118.6, 118.3, 115.1, 114.5, 108.4, 107.4, 55.8, 55.5, 44.9, 44.4, 31.41, 31.38, 28.82, 28.76, 26.4, 22.55, 13.97, 13.95 (3 сигнала (1CAr + 2CAIk) не

найдено из-за перекрытия соседними пиками). Вычислено, %: $C_{44}H_{47}N_3O_4$: С, 77.50; Н, 6.95; N, 6.16. Найдено: С, 77.54; Н, 6.98; N, 6.21.

3.19 Общая методика получения 2,8-динитро И[3,2-*b*]КЗ производных.

К охлаждаемому до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ раствору субстрата **3** (2 ммоль) в сухом дихлорметане (50 мл) при хорошем перемешивании прикапывают раствор ацетилнитрата, приготовленного из не содержащей нитрозных газов HNO_3 (0.44 мл, 10 ммоль) и Ac_2O (1.15 мл, 12 ммоль) в сухом дихлорметане (10 мл). Реакционную смесь выдерживают при охлаждении 15 мин. Затем к холодному раствору добавляют насыщенный раствор $NaHCO_3$ (50 мл) и интенсивно перемешивают 0.5 ч. Органический слой отделяют, растворитель упаривают, и твердый остаток кристаллизуют из ДМФА (15мл). Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают $EtOH$ (3×5 мл) и высушивают при $120\text{ }^\circ\text{C}$.

5,11-Дигексил-2,8-динитро-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (**27a**)

Оранжевые кристаллы. Выход 88%. Тпл = $337\text{--}338\text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3100, 3058, 2956, 2929, 2869, 2853, 1881, 1608, 1583, 1524, 1505, 1457, 1449, 1388, 1372, 1349, 1316, 1288, 1275, 1265, 1233, 1206, 1168, 1157, 1141, 1072, 1055, 1025, 947, 917, 901, 856, 806, 782, 769, 758, 739, 732, 702, 692, 647, 595, 504, 421. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.27 (дд, 2H, $J = 9.0, 2.3$ Гц), 7.82 – 7.72 (м, 6H), 7.69 – 7.63 (м, 4H), 7.36 (д, 2H, $J = 2.2$ Гц), 7.27 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 3.95 – 3.88 (м, 4H), 1.58 – 1.53 (м, 4H), 1.27 – 1.19 (м, 4H), 1.16 – 1.09 (м, 4H), 0.97 – 0.89 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 145.5, 134.0, 136.7, 133.6, 129.7, 129.4, 123.5, 122.2, 121.8, 119.7, 119.5, 107.9, 45.0, 31.3, 28.9, 26.2, 22.5, 14.0 (1 сигнал (2CAr) перекрыт соседним пиком). Вычислено, %: $C_{42}H_{42}N_4O_4$: С, 75.65; Н, 6.35; N, 8.40. Найдено: С, 75.65; Н, 6.45; N, 8.71.

Кристаллографические данные **27a**. $C_{42}H_{42}N_4O_4$, сингония моноклинная, $a = 14.8902(6)\text{ \AA}$, $b = 7.4148(4)\text{ \AA}$, $c = 15.9282(6)\text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 94.855(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1752.31(13)\text{ \AA}^3$, $T = 295(2)\text{ K}$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$, 9644 общее количество отражений, 4798 количество независимых отражений, $R_1 = 0.0863$, $wR_2 = 0.1775$ (для всех отражений). CCDC 1537015.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-2,8-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-

b]карбазол (**27b**). Оранжевые кристаллы. Выход 80%. Тпл = $319\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.27 (дд, 2H, $J = 9.0, 2.3$ Гц), 7.57 – 7.52 (м, 4H), 7.45 (д, 2H, $J = 2.2$ Гц), 7.29 – 7.26 (м, 6H), 4.04 (с, 6H), 4.00 – 3.94 (м, 4H), 1.59 – 1.56 (м, 4H), 1.26 – 1.20 (м, 4H), 1.17 – 1.10 (м, 4H), 1.02 – 0.95 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 160.5, 145.5, 139.9, 133.9, 130.8, 128.4, 124.0, 122.3, 121.6, 119.6,

119.4, 115.3, 107.8, 55.8, 44.9, 31.3, 28.9, 26.4, 22.5, 13.9. Вычислено, %: $C_{44}H_{46}N_4O_6$: С, 72.71; Н, 6.38; N, 7.71. Найдено: С, 72.42; Н, 6.36; N, 7.99.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-изопропилфенил)-2,8-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27с). Оранжевые кристаллы. Выход 87%. Тпл = 315–316 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.26 (дд, 2H, $J = 9.1, 2.2$ Гц), 7.64 – 7.50 (м, 8H), 7.30 (д, 2H, $J = 2.2$ Гц), 7.26 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 3.99 – 3.94 (м, 4H), 3.24 – 3.12 (м, 2H), 1.64 – 1.54 (м, 4H), 1.49 (д, 12H, $J = 6.9$ Гц), 1.27 – 1.19 (м, 4H), 1.17 – 1.08 (м, 4H), 0.98 – 0.89 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 150.6, 145.4, 139.9, 133.9, 133.6, 129.6, 127.7, 123.8, 122.2, 121.6, 119.7, 119.7, 107.7, 45.0, 34.4, 31.3, 29.0, 26.3, 24.2, 22.6, 13.9. Вычислено, %: $C_{48}H_{54}N_4O_4$: С, 76.77; Н, 7.25; N, 7.46. Найдено: С, 76.52; Н, 7.44; N, 7.22.

6,12-Бис(4-бромфенил)-5,11-дигексил-2,8-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27d). Темно-желтые кристаллы. Выход 89%. Тпл > 360 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.30 (дд, 2H, $J = 9.1, 1.8$ Гц), 7.90 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц), 7.55 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.45 (д, 2H, $J = 1.8$ Гц), 7.30 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 3.97 – 3.86 (м, 4H), 1.56 – 1.50 (м, 4H), 1.30 – 1.22 (м, 4H), 1.18 – 1.09 (м, 4H), 1.03 – 0.94 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 145.5, 140.2, 135.5, 133.6, 133.0, 131.5, 123.7, 123.4, 122.0, 122.0, 119.3, 118.6, 108.2, 45.1, 31.4, 29.0, 26.4, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $C_{42}H_{40}Br_2N_4O_4$: С, 61.18; Н, 4.89; N, 6.79. Найдено: С, 61.08; Н, 4.61; N, 7.05.

6,12-Бис(4-фторфенил)-5,11-дигексил-2,8-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27е). Желтый порошок. Выход 87%. Тпл > 360 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.30 (дд, 2H, $J = 9.1, 2.3$ Гц), 7.69 – 7.61 (м, 4H), 7.50 – 7.42 (м, 6H), 7.30 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 4.04 – 3.80 (м, 4H), 1.60 – 1.51 (м, 4H), 1.31 – 1.20 (м, 4H), 1.19 – 1.10 (м, 4H), 1.03 – 0.94 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 163.43 (д, $J_{CF} = 250.6$ Гц), 145.6, 140.2, 133.9, 132.5 (д, $J_{CF} = 3.7$ Гц), 131.6 (д, $J_{CF} = 7.9$ Гц), 123.8, 122.1, 121.9, 119.3, 118.8, 116.9 (д, $J_{CF} = 21.5$ Гц), 108.1, 45.0, 31.4, 28.9, 26.4, 22.5, 13.9. Вычислено, %: $C_{42}H_{40}F_2N_4O_4$: С, 71.78; Н, 5.74; N, 7.97. Найдено: С, 71.49; Н, 5.58; N, 8.27.

5,11-Дигексил-6,12-бис(4-(гексилокси)фенил)-2,8-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27f). Оранжевые кристаллы. Выход 81%. Тпл = 255–256 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.27 (дд, 2H, $J = 9.1, 2.2$ Гц), 7.52 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.48 (д, 2H, $J = 2.2$ Гц), 7.31 – 7.21 (м, 6H), 4.19 (т, 4H, $J = 6.6$ Гц), 4.06 – 3.82 (м, 4H), 1.99 – 1.89 (м, 4H), 1.65 – 1.50 (м, 8H), 1.48 – 1.36 (м, 8H), 1.27 – 1.19 (м, 4H), 1.17 – 1.09 (м, 4H), 1.04 – 0.94 (м, 10H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 160.0, 145.5, 139.9, 133.9, 130.7, 128.2, 124.0, 122.3, 121.6, 119.6, 119.5, 115.8, 107.8, 68.6, 44.9, 31.6,

31.3, 29.3, 28.9, 26.4, 25.8, 22.6, 22.5, 14.1, 13.9. Вычислено, %: $C_{54}H_{66}N_4O_6$: С, 74.80; Н, 7.67; N, 6.46. Найдено: С, 74.54; Н, 8.05; N, 6.18.

2,8-Динитро-5,11-дипентадецил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27g). Оранжевые кристаллы. Выход 72%. Тпл = 202–203 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.33 (дд, 2H, $J = 9.1, 2.3$ Гц), 7.83 (дд, 2H, $J = 5.2, 1.0$ Гц), 7.51 – 7.46 (м, 4H), 7.41 – 7.36 (м, 2H), 7.34 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 4.28 – 3.92 (м, 4H), 1.73 – 1.63 (м, 4H), 1.35 – 1.18 (м, 44H), 1.14 – 1.05 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 145.4, 140.4, 136.3, 134.9, 128.6, 128.4, 128.3, 125.1, 122.1, 121.6, 119.6, 112.5, 108.2, 45.0, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.1 (2 сигнала (4Calk) перекрылись соседними пиками). Вычислено, %: $C_{56}H_{74}N_4S_2O_4$: С, 72.22; Н, 8.01; N, 6.02. Найдено: С, 72.25; Н, 8.17; N, 5.87.

5,11-Дигептил-2,8-динитро-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27h) Оранжевые кристаллы. Выход 76%. Тпл = 278–279 °С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.33 (дд, 2H, $J = 9.1, 2.3$ Гц), 7.83 (дд, 2H, $J = 5.2, 1.1$ Гц), 7.52 – 7.45 (м, 4H), 7.40 – 7.36 (м, 2H), 7.34 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 4.17 – 3.95 (м, 4H), 1.74 – 1.63 (м, 4H), 1.34 – 1.19 (м, 12H), 1.15 – 1.04 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 145.4, 140.4, 136.3, 134.9, 128.6, 128.4, 128.3, 125.1, 122.1, 121.6, 119.6, 112.5, 108.2, 45.0, 31.7, 29.4, 28.8, 26.7, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $C_{40}H_{42}N_4O_4S_2$: С, 67.96; Н, 5.99; N, 7.93. Найдено: С, 67.77; Н, 5.88; N, 7.82.

5,11-Дигексил-2,8-динитро-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27i). Оранжевые кристаллы. Выход 84%. Тпл = 303–304 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.33 (дд, 2H, $J = 9.1, 2.2$ Гц), 7.83 (д, 2H, $J = 5.2$ Гц), 7.54 – 7.47 (м, 4H), 7.42 – 7.36 (м, 2H), 7.34 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 4.23 – 3.88 (м, 4H), 1.76 – 1.61 (м, 4H), 1.32 – 1.17 (м, 8H), 1.15 – 1.05 (м, 4H), 0.89 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 145.4, 140.4, 136.3, 134.9, 128.6, 128.4, 128.3, 125.1, 122.1, 121.6, 119.6, 112.5, 108.2, 45.0, 31.3, 29.3, 26.4, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $C_{38}H_{38}N_4O_4S_2$: С, 67.23; Н, 5.64; N, 8.25. Найдено: С, 67.24; Н, 5.72; N, 8.21.

6,12-Бис(бензо[*b*]тиен-2-ил)-5,11-дигексил-2,8-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (27j). Светло-оранжевые кристаллы. Выход 64%. Тпл = 335–336 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.29 (дд, 2H, $J = 9.1, 2.2$ Гц), 8.08 – 7.94 (м, 4H), 7.71 (д, 2H, $J = 2.1$ Гц), 7.65 (д, 2H, $J = 6.9$ Гц), 7.61 – 7.53 (м, 4H), 7.33 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 4.22 – 3.99 (м, 2H), 1.86 – 1.63 (м, 4H), 1.15 – 0.93 (м, 10H), 0.91 – 0.82 (м, 2H), 0.74 (т, 6H, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 145.6, 140.8, 140.6, 139.8, 136.7, 134.8, 125.8, 125.7, 125.4, 124.5, 124.2, 122.7, 122.2, 121.5, 119.8, 112.7, 108.3, 45.3, 31.3, 29.6,

26.4, 22.5, 13.9. Вычислено, %: C₄₆H₄₂N₄S₂O₄: C, 70.93; H, 5.43; N, 7.19. Найдено: C, 70.63; H, 5.28; N, 7.23.

3.20 Общая методика восстановления нитропроизводных **27** в аминопроизводные.

К хорошо перемешиваемой смеси 2,8-динитропроизводного **27** (1 ммоль) и цинкового порошка (1.3 г, 20 ммоль) в ТГФ (40мл) по каплям добавляют 12М HCl (5.2 мл, 62.4 ммоль) и кипятят с перемешиванием до полного растворения цинка. Затем смесь защелачивают 5%-нам NaOH (100 мл) и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). В случае восстановления моонитропроизводных согласно описанной методике **26a** (310 мг, 0.5 ммоль) или **26b** (340 мг, 0.5 ммоль) обрабатывали цинковым порошком (330 мг, 0.5 ммоль) и 12М HCl (1.3 мл, 15.6 ммоль) в 10 мл ТГФ. Все полученные аминопроизводные трансформировали во фталильные производные без дополнительной очистки и выделения.

3.21 Общая методика синтеза фталильных производных (**28**).

Образцы аминов, полученные при упаривании их растворов, растворяют в сухом ДМФА (10 мл) и добавляют фталевый ангидрид (450 мг, 3 ммоль), после чего раствор нагревают до 100 °С в течение 10 мин для образования соответствующих производных фталаминовой кислоты. Затем добавляют ацетилхлорид (0.44 мл, 6 ммоль) и кипятят 1 ч с обратным холодильником. После охлаждения раствора выпавший осадок перекристаллизуют из ДМФА (10 мл), промывают EtOH (2×5 мл) и сушат при 120 °С. Моонитропроизводные **26a,b** трансформируют в соединения **29a,b** аналогичным образом согласно представленной методике.

2,2'-(5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(изоиндолин-1,3-дион) (28a). Желтые кристаллы. Выход 62%. Тпл = 298–299 °С. ИК спектр (НПВО), ν, см⁻¹: 3055, 2954, 2929, 2858, 1772, 1718, 1711, 1613, 1522, 1483, 1468, 1374, 1346, 1319, 1294, 1232, 1168, 1103, 1082, 1025, 891, 871, 793, 775, 717, 702, 666, 624, 595, 530. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.96 – 7.90 (м, 4H), 7.81 – 7.74 (м, 4H), 7.73 – 7.66 (м, 4H), 7.64 – 7.58 (м, 4H), 7.55 – 7.48 (м, 2H), 7.37 – 7.29 (м, 4H), 6.46 (д, 2H, J = 1.4 Гц), 3.96 – 3.65 (м, 4H), 1.59 – 1.48 (м, 4H), 1.25 – 1.17 (м, 4H), 1.15 – 1.06 (м, 4H), 0.95 – 0.81 (м, 10H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 167.6, 141.9, 138.1, 134.0, 132.9, 132.0, 130.3, 129.1, 128.2, 124.0, 123.5, 123.1, 122.8, 121.6, 121.4, 118.4, 108.5, 44.6, 31.4, 28.7, 26.3, 22.5, 14.0. HRMS (ESI): Вычислено: C₅₈H₅₀N₄O₄: 866.3827 [M]⁺, найдено 866.3829 [M]⁺.

2,2'-(5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(изоиндолин-1,3-дион) (28b). Желтый порошок. Выход 63%. Тпл = 340–341

°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.95 – 7.89 (м, 4H), 7.81 – 7.73 (м, 4H), 7.59 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц), 7.35 (д, 4H, $J = 0.9$ Гц), 7.16 (д, 4H, $J = 8.6$ Гц), 6.55 (с, 2H), 3.93 – 3.85 (м, 10H), 1.61 – 1.49 (м, 4H), 1.27 – 1.18 (м, 4H), 1.17 – 1.07 (м, 4H), 1.01 – 0.91 (м, 4H), 0.85 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 167.6, 159.6, 141.9, 134.1, 133.2, 132.1, 131.4, 130.2, 123.8, 123.4, 123.3, 123.3, 121.7, 121.3, 118.0, 114.8, 108.4, 55.5, 44.6, 31.5, 28.8, 26.5, 22.6, 14.0. HRMS (ESI): Вычислено: $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6$: 926.4038 [M]⁺, найдено 926.4051 [M]⁺.

2,2'-(5,11-Дигексил-6,12-ди(тиен-2-ил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8-диил)бис(изоиндолин-1,3-дион) (28с). Желтый порошок. Выход 75%. Тпл = 329–330 °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.96 (д, 2H, $J = 7.7$ Гц), 7.92 (д, 2H, $J = 7.2$ Гц), 7.84 – 7.78 (м, 4H), 7.74 – 7.68 (м, 4H), 7.67 – 7.62 (м, 2H), 7.43 – 7.33 (м, 8H), 6.89 (с, 2H), 4.10 – 3.91 (м, 4H), 1.82 – 1.64 (м, 4H), 1.16 – 0.79 (м, 12H), 0.74 (т, 6H, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 167.6, 141.9, 138.2, 135.5, 134.2, 134.0, 132.1, 128.4, 127.7, 127.4, 124.3, 123.5, 122.6, 122.3, 121.3, 111.1, 108.7, 44.7, 31.4, 29.1, 26.5, 22.5, 13.9. HRMS (ESI): Вычислено: $\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4$: 879.3044 [M+H]⁺, найдено 879.3033 [M+H]⁺.

2,2'-(6,12-Бис(бензо[*b*]тиен-2-ил)-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8диил)бис(изоиндолин-1,3-дион) (28d). Желтый порошок. Выход 53%. Тпл > 360 °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.98 – 7.92 (м, 4H), 7.83 – 7.76 (м, 4H), 7.62 (дд, 2H, $J = 5.2, 1.0$ Гц), 7.40 (д, 4H, $J = 1.0$ Гц), 7.38 – 7.33 (м, 2H), 7.29 (дд, 2H, $J = 5.1, 3.4$ Гц), 6.61 (с, 2H), 4.12 – 3.73 (м, 4H), 1.82 – 1.59 (м, 4H), 1.36 – 1.15 (м, 8H), 1.13 – 1.03 (м, 4H), 0.87 (т, 6H, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 167.5, 141.9, 141.0, 140.0, 138.7, 134.1, 134.0, 131.9, 127.5, 125.6, 124.52, 124.48, 124.1, 123.7, 123.4, 122.6, 122.4, 122.4, 121.4, 111.2, 108.9, 44.9, 31.3, 29.4, 26.5, 22.5, 13.9. HRMS (ESI): Вычислено: $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4$: 978.3268 [M]⁺, найдено 978.3264 [M]⁺.

2,2'-(5,11-Дигексил-6,12-бис(4-изопропилфенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8диил)бис(изоиндолин-1,3-дион) (28е). Желтые порошок. Выход 64%. Тпл = 315–316 °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.93 – 7.88 (м, 4H), 7.80 – 7.74 (м, 4H), 7.61 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.48 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц), 7.38 – 7.33 (м, 4H), 6.32 (с, 2H), 3.99 – 3.89 (м, 4H), 3.08 – 2.93 (м, 2H), 1.70 – 1.50 (м, 4H), 1.29 – 1.19 (м, 16H), 1.17 – 1.09 (м, 4H), 0.98 – 0.90 (м, 4H), 0.86 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 167.6, 149.0, 141.7, 135.5, 134.0, 132.7, 131.9, 130.2, 127.1, 123.6, 123.3, 123.2, 123.1, 121.5, 121.4, 118.3, 108.2, 44.7, 34.2, 31.4, 28.9, 26.4, 24.1, 22.6, 14.0. HRMS (ESI): Вычислено: $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{NaO}_4$: 973.4670 [M+Na]⁺, найдено 973.4663 [M+Na]⁺.

2,2'-(6,12-Бис(4-бромфенил)-5,11-Дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2,8диил)бис(изоиндолин-1,3-дион) (28f). Темно-желтый порошок. Выход 61%. Тпл > 360

°С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.01 – 7.94 (м, 4H), 7.88 – 7.75 (м, 8H), 7.59 (д, 4H, $J = 8.3$ Гц), 7.42 (дд, 2H, $J = 8.7, 1.9$ Гц), 7.38 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 6.51 (д, 2H, $J = 1.8$ Гц), 3.90 – 3.85 (м, 4H), 1.61 – 1.51 (м, 4H), 1.32 – 1.21 (м, 4H), 1.19 – 1.09 (м, 4H), 1.04 – 0.94 (м, 4H), 0.90 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 167.6, 146.6, 141.7, 137.1, 134.2, 132.8, 132.5, 132.1, 132.0, 124.0, 123.6, 122.7, 122.5, 122.1, 120.9, 117.2, 108.6, 44.7, 31.4, 28.8, 26.4, 22.6, 14.0. HRMS (ESI): Вычислено: $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Br}_2\text{O}_4$: 1022.2037 [M]⁺, найдено 1022.2048 [M]⁺.

2-(5,11-Дигексил-6,12-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2-ил)изоиндолин-1,3-дион (29a). Желтые кристаллы. Выход 89%. Тпл = 203–204 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.95 – 7.91 (м, 2H), 7.79 – 7.75 (м, 2H), 7.63 (ддд, 10H, $J = 27.3, 17.8, 7.4$ Гц), 7.50 (т, 1H, $J = 7.4$ Гц), 7.36 – 7.29 (м, 3H), 6.82 (т, 1H, $J = 5.9$ Гц), 6.53 (д, 1H, $J = 8.1$ Гц), 6.45 (с, 1H), 3.92 – 3.68 (м, 4H), 1.60 – 1.47 (м, 4H), 1.25 – 1.18 (м, 4H), 1.15 – 1.06 (м, 4H), 0.92 – 0.82 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 167.1, 143.2, 142.0, 139.3, 138.9, 133.22, 133.17, 133.0, 132.2, 130.8, 130.6, 129.2, 129.0, 125.7, 124.4, 123.7, 123.6, 122.9, 121.5, 118.7, 118.5, 118.4, 108.7, 108.5, 44.6, 44.4, 31.5, 31.5, 28.7, 28.6, 26.4, 26.4, 22.7, 22.6, 14.02, 13.95 (6 сигналов (6CAr) не найдено из-за перекрытия соседними пиками). Вычислено, %: $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 83.19; H, 6.56; N, 5.82. Найдено: C, 83.33; H, 6.51; N, 5.88.

2-(5,11-Дигексил-6,12-бис(4-метоксифенил)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2-ил)изоиндолин-1,3-дион (29b). Желтые порошок. Выход 75%. Тпл = 227–228 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 7.63 – 7.55 (м, 5H), 7.48 – 7.43 (м, 2H), 7.38 – 7.34 (м, 1H), 7.32 (д, 1H, $J = 2.0$ Гц), 7.22 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.19 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.09 – 7.05 (м, 2H), 7.05 – 7.02 (м, 1H), 7.01 – 6.98 (м, 2H), 6.92 – 6.87 (м, 2H), 3.86 – 3.73 (м, 4H), 3.47 (с, 3H), 3.43 (с, 3H), 1.57 – 1.39 (м, 4H), 1.22 – 0.91 (м, 8H), 0.91 – 0.77 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 167.1, 159.9, 159.88, 143.2, 142.0, 133.7, 133.4, 133.1, 132.2, 131.8, 131.6, 131.2, 130.8, 125.8, 125.6, 124.1, 123.9, 123.8, 123.5, 123.0, 122.9, 122.8, 121.3, 118.43, 118.40, 118.3, 115.0, 114.5, 108.6, 108.4, 54.8, 54.7, 44.64, 44.56, 31.6, 31.5, 28.8, 28.7, 26.61, 26.55, 22.8, 22.7, 14.00, 13.95. Вычислено, %: $\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 79.87; H, 6.57; N, 5.37. Найдено: C, 79.97; H, 6.52; N, 5.40.

3.22 Общая методика получения

5,6,11,12-тетрагидро-5,11-диалкилиндоло[3,2-*b*]карбазолов (31a-d).

Данные соединения получены согласно методике получения алкилпроизводных 3, описанной ранее.

5,6,11,12-тетрагидро-5,11-диэтилиндоло[3,2-*b*]карбазол (31a).

Желтоватый кристаллический порошок. Выход 84%. Тпл = 289–290 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.21 (д, 2H, J = 7.5 Гц), 8.04 (с, 2H), 7.53 – 7.38 (м, 4H), 7.23 (т, 2H, J = 7.9 Гц), 4.50 (м, 4H), 1.51 (т, 6H, J = 7.2 Гц).

5, 6,11,12-тетрагидро-5,11-дибутилиндоло[3,2-*b*]карбазол (31b). Желтый кристаллический порошок. Выход 77%. Тпл = 208–209 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.19 (д, 2H, J = 7.7 Гц), 7.99 (с, 2H), 7.49 – 7.43 (м, 2H), 7.38 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 7.22 – 7.17 (м, 2H), 4.36 (т, 4H, J = 7.2 Гц), 1.98 – 1.84 (м, 4H), 1.51 – 1.35 (м, 4H), 0.95 (т, 6H, J = 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 141.64, 136.00, 125.56, 122.80, 122.72, 120.13, 117.83, 108.32, 98.67, 43.01, 30.99, 20.67, 13.94. Вычислено, %: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2$: С, 84.74; Н, 7.66; N, 7.60. Найдено: С, 84.91; Н, 7.40; N, 7.53.

5, 6,11,12-тетрагидро-5,11-дигексилиндоло[3,2-*b*]карбазол (31c). Желтый кристаллический порошок. Выход 68%. Тпл = 149–150 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.20 (д, 2H, J = 7.6 Гц), 8.01 (с, 2H), 7.50 – 7.45 (м, 2H), 7.41 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 7.24 – 7.20 (м, 2H), 4.40 (т, 4H, J = 7.3 Гц), 2.01 – 1.88 (м, 4H), 1.51 – 1.41 (м, 4H), 1.41 – 1.24 (м, 8H), 0.87 (т, 6H, J = 7.2 Гц).

5, 6,11,12-тетрагидро-5,11-дидодецилиндоло[3,2-*b*]карбазол (31d). Желтый кристаллический порошок. Выход 65%. Тпл = 99–100 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.19 (д, 2H, J = 7.6 Гц), 7.99 (с, 2H), 7.46 (т, 2H, J = 7.5 Гц), 7.39 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 7.21 (т, 2H, J = 7.3 Гц), 4.36 (т, 4H, J = 7.2 Гц), 1.99 – 1.86 (м, 4H), 1.47 – 1.18 (м, 36H), 0.86 (т, 6H, J = 6.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 141.63, 136.01, 125.56, 122.82, 122.74, 120.13, 117.82, 108.32, 98.67, 43.28, 31.90, 29.62, 29.60, 29.55, 29.49, 29.32, 28.82, 27.40, 22.68, 14.11(1 сигнал (2CAIк) не найден из-за перекрытия соседними пиками). Вычислено, %: $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_2$: С, 85.08; Н, 10.20; N, 4.72. Найдено: С, 84.95; Н, 10.33; N, 4.56.

3.23 Общая методика получения 6-мононитропроизводных (32a,b).

Соединения **32a,b** получены по методике, описанной ранее для соединений **26a,b**.

5,11-Диэтил-6-нитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (32a). Темно-красные кристаллы. Выход 56%. Тпл = 179–180 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3060, 2971, 2937, 2876, 1676, 1613, 1581, 1515, 1501, 1475, 1460, 1376, 1355, 1322, 1298, 1280, 1249, 1231, 1197, 1157, 1144, 1126, 1095, 1070, 1052, 1019, 973, 918, 891, 867, 806, 782, 769, 756, 737, 682, 575, 562, 430. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6), δ , м.д.: 8.85 (с, 1H), 8.43 (д, 1H, J = 7.7 Гц), 7.83 (д, 1H, J = 8.1 Гц), 7.75 (д, 1H, J = 8.3 Гц), 7.72 (д, 1H, J = 8.3 Гц), 7.62 – 7.57 (м, 2H), 7.39 – 7.33 (м, 1H), 7.29 – 7.23 (м, 1H), 4.65 (кв, 2H J = 7.0 Гц), 4.31 (кв, 2H, J = 7.1 Гц), 1.41 (т, 3H, J = 7.1 Гц), 1.26 (т, 3H, J = 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.2, 141.1, 134.7, 128.2, 127.0, 126.9, 125.8, 125.4, 122.1, 121.6, 120.1, 119.5, 119.0, 118.6,

113.7, 109.0, 108.5, 101.8, 39.1, 37.5, 14.3, 13.5. Вычислено, %: $C_{22}H_{19}N_3O_2$: С, 73.93; Н, 5.36; N, 11.76. Найдено: С, 73.94; Н, 5.44; N, 11.81.

Кристаллографические данные **32a**. $C_{22}H_{19}N_3O_2$, сингония моноклинная, $a = 8.2838(8) \text{ \AA}$, $b = 12.4443(10) \text{ \AA}$, $c = 8.7429(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 97.939(6)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 892.63(12) \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, пространственная группа $P2_1$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.087 \text{ мм}^{-1}$, 4331 общее количество отражений, 3164 количество независимых отражений, $R_1 = 0.0701$, $wR_2 = 0.1385$ (для всех отражений). CCDC 1537017.

5,11-Дигексил-6-нитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (32b). Темно-красные пластинки. Выход 62%. Тпл = 82–83 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.20 (д, 1H, $J = 7.7 \text{ Гц}$), 8.15 (с, 1H), 8.02 (д, 1H, $J = 8.0 \text{ Гц}$), 7.57 – 7.51 (м, 2H), 7.46 – 7.42 (м, 2H), 7.33 – 7.28 (м, 1H), 7.25 – 7.21 (м, 1H), 4.41 (т, 2H, $J = 7.3 \text{ Гц}$), 4.26 – 4.21 (м, 2H), 1.96 – 1.89 (м, 2H), 1.77 – 1.71 (м, 2H), 1.48 – 1.41 (м, 2H), 1.37 – 1.26 (м, 10H), 0.89 – 0.84 (м, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.8, 141.7, 135.4, 128.36, 128.35, 127.0, 125.9, 125.7, 122.0, 121.7, 120.2, 119.5, 119.1, 118.6, 113.8, 109.3, 108.8, 102.0, 44.6, 43.2, 31.6, 31.4, 29.3, 28.8, 27.0, 26.7, 22.6, 22.5, 14.03, 13.98. Вычислено, %: $C_{30}H_{35}N_3O_2$: С, 76.73; Н, 7.51; N, 8.95. Найдено: С, 77.05; Н, 7.46; N, 9.09.

3.24 Общая методика получения 6,12-динитропроизводных (33).

Соединения **33a-d** получены по методике, описанной ранее для соединений **27**.

5,11-Диэтил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (33a). Красные кристаллы. Выход 483 мг (60%). Тпл = 318–319 °С. ИК спектр (НПВО), ν , см^{-1} : 3149, 3073, 2988, 2940, 2879, 1612, 1520, 1508, 1478, 1465, 1437, 1374, 1350, 1325, 1292, 1243, 1233, 1187, 1157, 1138, 1093, 1024, 954, 923, 857, 841, 803, 756, 743, 672, 613, 569, 554, 526, 434, 409. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.92 (д, 2H, $J = 8.0 \text{ Гц}$), 7.67 – 7.60 (м, 2H), 7.50 (д, 2H, $J = 8.4 \text{ Гц}$), 7.36 – 7.31 (м, 2H), 4.34 (кв, 4H, $J = 7.2 \text{ Гц}$), 1.43 (т, 6H, $J = 7.2 \text{ Гц}$). Вычислено, %: $C_{22}H_{18}N_4O_4$: С, 65.66; Н, 4.51; N, 13.92. Найдено: С, 65.25; Н, 4.32; N, 13.93. 2.13.

Кристаллографические данные **33a**. $C_{22}H_{18}N_4O_4$, сингония моноклинная, $a = 10.0099(16) \text{ \AA}$, $b = 7.2367(8) \text{ \AA}$, $c = 13.2682(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 101.894(12)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 940.5(2) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.101 \text{ мм}^{-1}$, 4350 общее количество отражений, 2334 количество независимых отражений, $R_1 = 0.1120$, $wR_2 = 0.2164$ (для всех отражений). CCDC 1537016.

5,11-Дибутил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (33b). Красные чешуйки. Выход 540 мг (59%). Тпл = 228–229 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.91 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 7.64 – 7.59 (м, 2H), 7.49 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 7.34 – 7.28 (м, 2H), 4.28 – 4.22 (м, 4H), 1.81 – 1.71 (м, 4H), 1.47 – 1.35 (м, 4H), 0.97 (т, 6H, $J = 7.4$ Гц). Вычислено, %: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$: С, 68.11; Н, 5.72; N, 12.22. Найдено: С, 67.73; Н, 5.48; N, 12.09.

5,11-Дигексил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (33c). Ярко-красные иголки. Выход 576 мг (56%). Тпл = 189–190 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.92 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 7.64 – 7.59 (м, 2H), 7.48 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 7.35 – 7.29 (м, 2H), 4.27 – 4.20 (м, 4H), 1.83 – 1.73 (м, 4H), 1.47 – 1.28 (м, 12H), 0.92 (т, 6H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.8, 129.0, 128.5, 125.0, 121.2, 120.7, 117.7, 116.8, 109.6, 44.5, 31.3, 29.5, 26.6, 22.5, 13.9. Вычислено, %: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$: С, 70.02; Н, 6.66; N, 10.89. Найдено: С, 70.09; Н, 6.81; N, 10.69.

5,11-Дидодецил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (33d). Светло-красные чешуйки. Выход 780 мг (57%). Тпл = 128–129 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.91 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 7.64 – 7.59 (м, 2H), 7.48 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц), 7.34 – 7.29 (м, 2H), 4.27 – 4.20 (м, 4H), 1.81 – 1.72 (м, 4H), 1.37 – 1.23 (м, 36H), 0.87 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.8, 129.0, 128.5, 125.0, 121.2, 120.7, 117.7, 116.8, 109.6, 44.5, 31.9, 29.6, 29.54, 29.49, 29.4, 29.3, 29.23, 29.17, 26.9, 22.7, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4$: С, 73.87; Н, 8.56; N, 8.20. Найдено: С, 73.97; Н, 8.54; N, 8.12.

3.25 Общая методика формилирования 6,12-динитропроизводных 33a,c

К охлаждаемому льдом раствору **33a** (1 ммоль, 400 мг) либо **33c** (1 ммоль, 515 мг) в сухом дихлорметане (30 мл) добавляют SnCl_4 (780 мг, 0.35 мл, 3 ммоль) и прикапывают 1,1-дихлорметилметилловый эфир (340 мг, 0.27 мл, 3 ммоль), после чего смеси дают нагреться до комнатной температуры и выдерживают 2 ч. Затем добавляют ледяную воду (50 мл) и интенсивно перемешивают 1 ч, органическую фазу отделяют, промывают 5%-ным NaOH (15 мл), водой (30 мл), растворитель упаривают и остаток кристаллизуют из ДМФА (15 мл). Выпавшие кристаллы **35a,b** отфильтровывают, промывают EtOH (10 мл) и высушивают при 100 °С.

5,11-Диэтил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2-карбальдегид (35a). Красные кристаллы. Выход 383 мг (89%). Тпл = 303–304 °С (с разл.). ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3368, 3146, 3062, 2975, 2939, 2878, 2833, 2748, 1695, 1609, 1571, 1522, 1502, 1486, 1464, 1432, 1373, 1337, 1314, 1293, 1243, 1232, 1197, 1168, 1159, 1149, 1084, 961, 936, 915, 866, 843, 821, 809, 771, 757, 745, 626, 553, 435. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 10.12 (с, 1H), 8.40 (д, 1H, $J = 0.8$ Гц), 8.21 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.3$ Гц), 7.92 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц),

7.71 – 7.65 (м, 1H), 7.60 (д, 1H, J = 8.7 Гц), 7.54 (д, 1H, J = 8.4 Гц), 7.39 – 7.34 (м, 1H), 4.45 – 4.31 (м, 4H), 1.51 – 1.43 (м, 6H). Вычислено, %: C₂₃H₁₈N₄O₅: С, 64.18; Н, 4.22; N, 13.02.

Найдено: С, 63.86; Н, 4.12; N, 12.91.

Кристаллографические данные **35a**. C₂₃H₁₈N₄O₅, сингония моноклинная, a = 16.122(8) Å, b = 6.715(4) Å, c = 18.426(13) Å, α = 90.00°, β = 104.13(5)°, γ = 90.00°, V = 21934(2) Å³, T = 295(2) К, пространственная группа P2₁/c, Z = 4, μ(MoKα) = 0.887 мм⁻¹, 15828 общее количество отражений, 3291 количество независимых отражений, R₁ = 0.1373, wR₂ = 0.1181 (для всех отражений). CCDC 1537018.

5,11-Дигексил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол-2-карбальдегид (35b).

Темно-оранжевые кристаллы. Выход 288 мг (53%). Тпл = 158–159 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 10.10 (с, 1H), 8.38 (д, 1H, J = 0.9 Гц), 8.19 (дд, 1H, J = 8.7, 1.3 Гц), 7.91 (д, 1H, J = 8.0 Гц), 7.69 – 7.63 (м, 1H), 7.58 (д, 1H, J = 8.7 Гц), 7.52 (д, 1H, J = 8.4 Гц), 7.37 – 7.32 (м, 1H), 4.36 – 4.20 (м, 4H), 1.87 – 1.71 (м, 4H), 1.46 – 1.27 (м, 13H), 0.94 – 0.83 (м, 6H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 190.9, 146.0, 143.1, 130.0, 129.4, 129.1, 128.9, 128.2, 126.1, 125.9, 125.08, 121.3, 121.1, 117.84, 117.78, 117.5, 116.5, 110.2, 109.9, 45.0, 44.7, 31.29, 31.26, 29.6, 29.4, 26.6, 26.54, 22.46, 22.4, 13.91, 13.90. Вычислено, %: C₃₁H₃₄N₄O₅: С, 68.62; Н, 6.32; N, 10.33. Найдено: С, 68.77; Н, 6.38; N, 10.47.

3.26 Общая методика бромирования производных 33a,c

К раствору **33** (1 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (30 мл) в один прием добавляют бром (0.16 мл, 500 мг, 3.1 ммоль) и перемешивают при комнатной температуре 0.5 ч. При этом образуется значительное количество осадка продукта **36**. Непрореагировавший бром удаляют с помощью промывки 1%-ным раствором Na₂SO₃ (30 мл). Затем органический слой отделяют, растворитель выпаривают и твердый остаток кристаллизуют из ДМФА (15 мл), осадок продукта **36** отфильтровывают и промывают EtOH (10 мл), высушивают при 120 °С.

2,8-Дибром-5,11-диэтил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (36a). Красные кристаллы. Выход 493 мг (88%). Тпл = 354–355 °С (с разл.). ИК спектр (НПВО), ν, см⁻¹: 3088, 2990, 2932, 2874, 1608, 1521, 1478, 1460, 1416, 1375, 1344, 1324, 1286, 1243, 1231, 1175, 1097, 1069, 957, 925, 862, 801, 789, 759, 731, 676, 621, 585, 564, 425. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.01 (д, 2H, J = 1.7 Гц), 7.74 (дд, 2H, J = 8.8, 1.7 Гц), 7.39 (д, 2H, J = 8.9 Гц), 4.31 (кв, 4H, J = 7.2 Гц), 1.42 (т, 6H, J = 7.2 Гц). Вычислено, %: C₂₂H₁₆Br₂N₄O₄: С, 47.17; Н, 2.88; N, 10.00. Найдено: С, 47.18; Н, 2.74; N, 10.06.

Кристаллографические данные **36a**. C₂₂H₁₆Br₂N₄O₄, сингония моноклинная, a = 10.920(9) Å, b = 11.628(5) Å, c = 16.567(19) Å, α = 90.00°, β = 106.81(9)°, γ = 90.00°, V = 2014(3) Å³, T

= 295(2) К, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.462 \text{ мм}^{-1}$, 21664 общее количество отражений, 3535 количество независимых отражений, $R_1 = 0.0580$, $wR_2 = 0.1207$ (для всех отражений). CCDC 1537019.

2,8-Дибром-5,11-дигексил-6,12-динитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (36b).

Темно-красные иголки. Выход 620 мг (92%). Тпл = 209–210 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.00 (д, 2H, $J = 1.7$ Гц), 7.72 (дд, 2H, $J = 8.8, 1.8$ Гц), 7.38 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц), 4.28 – 4.14 (м, 4H), 1.85 – 1.65 (м, 4H), 1.58 – 1.26 (м, 12H), 0.89 (т, 6H, $J = 6.9$ Гц). Вычислено, %: $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$: С, 53.59; Н, 4.80; N, 8.33. Найдено: С, 53.62; Н, 4.80; N, 8.25.

3.27 Методика синтеза соединения 37

Смесь этанола (15 мл), толуола (15 мл), бромпроизводного **36b** (680 мг, 1 ммоль), фенилборной кислоты (370 мг, 3 ммоль), водного раствора K_2CO_3 (3 мл 2М р-ра, 6 ммоль) подвергают вакуумной дегазации с последующим созданием защитной атмосферы аргона, после чего вносят катализатор кросс-сочетания - $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (116 мг, 0.1 ммоль) и полученную массу кипятят при интенсивном перемешивании 3 ч. Затем добавляют воду (30 мл) и полученную смесь экстрагируют CHCl_3 (40 мл), хлороформенный слой отделяют и пропускают через слой силикагеля (для отделения тонкодисперсного Pd), растворители удаляют и остаток кристаллизуют из ДМФА (5 мл), осадок промывают этанолом и высушивают.

5,11-Дигексил-6,12-динитро-2,8-дифенил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (37).

Оранжевые кристаллы. Выход 505 мг (75%). Тпл = 247–248 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.10 (д, 2H, $J = 1.5$ Гц), 7.87 (дд, 2H, $J = 8.6, 1.7$ Гц), 7.70 – 7.65 (м, 4H), 7.55 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.53 – 7.47 (м, 4H), 7.41 – 7.36 (м, 2H), 4.35 – 4.21 (м, 4H), 1.88 – 1.74 (м, 4H), 1.44 – 1.28 (м, 12H), 0.90 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.3, 141.0, 134.3, 129.1, 128.9, 128.1, 127.4, 127.0, 125.4, 119.5, 118.3, 117.0, 109.9, 44.8, 31.3, 29.6, 26.6, 22.5, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$: С, 75.65; Н, 6.35; N, 8.40. Найдено: С, 75.45; Н, 6.12; N, 8.43.

3.28 Общая методика синтеза алкилтиопроизводных 38a-h и 39a,b

В защитной атмосфере аргона к раствору алкилтиолата калия, приготовленного из третбутилата калия (205 мг, 1.8 ммоль) и соответствующего тиола (1.8 ммоль) в сухом ДМФА (10 мл), в один прием добавляют динитросоединение **33c** / **36b** / **37** (0.3 ммоль) либо 6-нитропроизводное **32a** и выдерживают при 100 °С в течение 0.5 ч. Затем реакционную смесь разбавляют 5%-ным раствором NaOH (10 мл), выпавший осадок отделяют и

кристаллизуют из ДМФА (3 мл), промывают EtOH (5 мл) и высушивают при 100 °С. Соединения **38b,c,d** высушивают на воздухе в силу их легкоплавкости.

5,11-Дигексил-6,12-бис(метилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38a). Желтые кристаллы. Выход 107 мг (69%). Тпл = 142–143 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 9.61 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 7.57 – 7.50 (м, 2H), 7.44 – 7.37 (м, 4H), 5.37 – 4.45 (м, 4H), 2.15 (с, 6H), 1.98 – 1.61 (м, 4H), 1.38 – 1.11 (м, 12H), 0.84 (т, 6H, $J = 6.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 143.1, 136.9, 126.3, 126.1, 124.4, 122.9, 118.9, 112.5, 108.7, 45.5, 31.6, 29.4, 26.6, 22.6, 19.9, 14.0. Вычислено, %: $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2$: С, 74.37; Н, 7.80; N, 5.42. Найдено: С, 74.35; Н, 7.84; N, 5.56.

5,11-Дигексил-6,12-бис(октадецилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38b). Желтые иголки. Выход 215 мг (72%). Тпл = 73–74 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 9.75 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 7.56 – 7.50 (м, 2H), 7.48 – 7.38 (м, 4H), 5.58 – 5.28 (м, 2H), 4.79 – 4.44 (м, 2H), 3.11 – 2.67 (м, 4H), 2.05 – 1.70 (м, 4H), 1.48 – 1.08 (м, 76H), 0.92 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц), 0.85 (с, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 143.4, 137.6, 126.7, 125.9, 124.6, 123.5, 118.7, 111.6, 108.8, 45.4, 36.9, 32.3, 31.9, 31.7, 29.8, 29.69, 29.65, 29.6, 29.5, 29.44, 29.42, 29.34, 29.27, 29.2, 29.1, 29.0, 26.6, 22.7, 22.6, 14.05, 13.97 (2 сигнала (4Calk) не найдено из-за перекрытия соседними пиками). Вычислено, %: $\text{C}_{66}\text{H}_{108}\text{N}_2\text{S}_2$: С, 79.77; Н, 10.96; N, 2.82. Найдено: С, 79.75; Н, 10.74; N, 2.83.

5,11-Дигексил-6,12-бис(пропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38c). Желтые кристаллы. Выход 112 мг (65%). Тпл = 91–92 °С. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 9.71 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц), 7.55 – 7.48 (м, 2H), 7.45 – 7.36 (м, 4H), 5.55 – 5.22 (м, 2H), 4.75 – 4.35 (м, 2H), 3.00 – 2.49 (м, 4H), 2.03 – 1.65 (м, 4H), 1.58 – 1.11 (м, 16H), 0.83 (т, 6H, $J = 6.7$ Гц), 0.66 (уш.с, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 143.3, 137.8, 126.7, 126.0, 124.6, 123.4, 118.8, 111.5, 108.9, 45.4, 38.9, 31.7, 29.1, 26.6, 23.0, 22.7, 14.1, 13.7. Вычислено, %: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{S}_2$: С, 75.47; Н, 8.45; N, 4.89. Найдено: С, 75.57; Н, 8.24; N, 4.94.

5,11-Дигексил-6,12-бис(изопропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38d). Желтые кристаллы. Выход 120 мг (70%). Тпл = 117–118 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3083, 3050, 2959, 2925, 2857, 1924, 1605, 1482, 1473, 1461, 1378, 1361, 1332, 1311, 1267, 1236, 1215, 1206, 1148, 1087, 1067, 1050, 1025, 921, 877, 765, 742, 691, 643, 603, 590, 557, 542, 440. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 9.82 – 9.62 (м, 2H), 7.54 – 7.45 (м, 2H), 7.44 – 7.35 (м, 4H), 5.69 – 5.32 (м, 2H), 4.59 – 4.29 (м, 2H), 3.59 – 3.12 (м, 2H), 2.00 – 1.66 (м, 4H), 1.41 – 1.06 (м, 18H), 1.04 – 0.90 (м, 6H), 0.87 – 0.76 (м, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 138.3, 133.3, 121.8, 120.8, 119.5, 118.6, 113.6, 106.3, 103.8, 40.3, 34.8, 26.5, 23.6, 21.4, 17.9, 17.5, 17.3, 8.9. Метильные группы изопропильного остатка неэквивалент-

ны. Вычислено, %: $C_{36}H_{48}N_2S_2$: С, 75.47; Н, 8.45; N, 4.89. Найдено: С, 75.46; Н, 8.35; N, 4.87.

5,11-Дигексил-6,12-бис(фенилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38e). Желтые кристаллы. Выход 177 мг (92%). Тпл = 182–183 °С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 9.06 (д, 2Н, J = 8.1 Гц), 7.49 – 7.44 (м, 2Н), 7.40 (д, 2Н, J = 8.2 Гц), 7.18 – 7.10 (м, 6Н), 7.08 – 6.99 (м, 6Н), 5.18 – 4.52 (м, 4Н), 2.12 – 1.85 (м, 2Н), 1.80 – 1.62 (м, 2Н), 1.48 – 1.15 (м, 12Н), 0.87 (т, 6Н, J = 6.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 143.0, 138.3, 137.5, 129.3, 128.0, 126.5, 125.4, 125.0, 124.8, 122.6, 119.0, 108.7, 107.3, 45.4, 31.5, 29.8, 26.5, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $C_{42}H_{44}N_2S_2$: С, 78.71; Н, 6.92; N, 4.37. Найдено: С, 78.73; Н, 7.06; N, 4.41.

2,8-Дибром-5,11-Дигексил-6,12-бис(пропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38f). Желтые кристаллы. Выход 150 мг (68%). Тпл = 159–160 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 9.93 (уш.с, 2Н), 7.63 (дд, 2Н, J = 8.8, 2.0 Гц), 7.03 (д, 2Н, J = 8.8 Гц), 5.23 (т, 2Н, J = 18.0 Гц), 4.53 – 4.19 (м, 2Н), 2.80 – 2.41 (м, 4Н), 1.85 – 1.56 (м, 4Н), 1.45 – 1.16 (м, 16Н), 0.84 (т, 6Н, J = 6.6 Гц), 0.75 – 0.59 (м, 6Н). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 144.0, 137.7, 128.9, 127.1, 126.1, 124.8, 112.0, 111.6, 110.3, 45.5, 39.0, 31.6, 29.1, 26.5, 22.9, 22.7, 14.0, 13.6. Вычислено, %: $C_{36}H_{46}Br_2N_2S_2$: С, 59.18; Н, 6.35; N, 3.83. Найдено: С, 58.89; Н, 6.38; N, 3.53.

2,8-Дибром-5,11-Дигексил-6,12-бис(фенилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38g). Желтые кристаллы. Выход 178 мг (74%). Тпл = 232–233 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 9.20 (с, 2Н), 7.54 (дд, 2Н, J = 8.7, 2.0 Гц), 7.28 (уш.с, 2Н), 7.19 – 7.13 (м, 4Н), 7.09 – 7.04 (м, 2Н), 7.03 – 6.99 (м, 4Н), 5.11 – 4.51 (м, 4Н), 2.04 – 1.60 (м, 4Н), 1.39 – 1.22 (м, 12Н), 0.86 (т, 6Н, J = 6.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 141.8, 138.9, 137.8, 137.6, 129.4, 129.4, 127.4, 127.3, 125.6, 125.5, 124.1, 111.8, 110.2, 108.2, 45.5, 31.5, 29.7, 26.5, 22.6, 14.0. Вычислено, %: $C_{42}H_{42}Br_2N_2S_2$: С, 63.16; Н, 5.30; N, 3.51. Найдено: С, 62.90; Н, 5.18; N, 3.57.

5,11-Дигексил-2,8-дифенил-6,12-бис(пропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (38h). Желтые кристаллы. Выход 193 мг (90%). Тпл = 169–170 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3061, 3034, 2956, 2921, 2871, 2854, 1599, 1483, 1469, 1456, 1364, 1308, 1276, 1266, 1230, 1212, 1162, 1150, 1095, 1071, 1039, 931, 912, 894, 839, 792, 778, 755, 745, 722, 695, 625, 612, 580, 564, 519, 441. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 10.08 (уш.с, 2Н), 7.96 – 7.92 (м, 4Н), 7.87 (дд, 2Н, J = 8.5, 1.8 Гц), 7.44 (д, 2Н, J = 8.5 Гц), 7.42 – 7.37 (м, 4Н), 7.25 – 7.20 (м, 2Н), 5.58 – 5.33 (м, 2Н), 4.71 – 4.43 (м, 2Н), 2.95 – 2.60 (м, 4Н), 2.09 – 1.69 (м, 4Н), 1.61 – 1.15 (м, 16Н), 0.98 – 0.76 (м, 6Н), 0.72 – 0.55 (м, 6Н). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 142.9, 142.6, 138.2, 132.3, 128.9, 127.4, 126.9, 126.4, 125.6, 123.9, 123.2,

111.9, 109.2, 45.6, 39.0, 31.8, 29.3, 26.7, 23.1, 22.8, 14.1, 13.7. Вычислено, %: C₄₈H₅₆N₂S₂: С, 79.51; Н, 7.78; N, 3.86. Найдено: С, 79.58; Н, 7.96; N, 3.84.

5,11-Диэтил-6-(пропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (39а). Желтые кристаллы. Выход 158 мг (68%). Тпл = 170–171 °С. ИК спектр (НПВО), ν , см⁻¹: 3044, 3012, 2978, 2960, 2930, 2902, 2869, 1681, 1609, 1546, 1489, 1472, 1456, 1403, 1371, 1349, 1319, 1292, 1270, 1243, 1224, 1185, 1150, 1138, 1123, 1093, 1073, 1045, 1015, 924, 902, 846, 831, 788, 760, 744, 690, 667, 563, 436. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, С₆D₆), δ , м.д.: 9.64 – 9.61 (м, 1H), 8.21 – 8.16 (м, 1H), 7.98 (с, 1H), 7.53 – 7.46 (м, 2H), 7.41 (ддд, 1H, J = 8.1, 7.1, 1.0 Гц), 7.33 – 7.26 (м, 2H), 7.18 (уш.с, 1H), 5.47 – 5.17 (м, 1H), 4.78 – 4.48 (м, 1H), 3.88 (кв, 2H, J = 7.2 Гц), 2.82 – 2.68 (м, 2H), 1.55 – 1.37 (м, 2H), 1.27 (т, 3H, J = 7.0 Гц), 1.02 (т, 3H, J = 7.2 Гц), 0.65 (т, 3H, J = 7.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 142.7, 141.3, 136.9, 135.8, 126.1, 125.7, 125.6, 124.5, 124.4, 123.5, 123.1, 119.9, 118.7, 118.3, 110.3, 109.0, 107.9, 99.4, 39.8, 39.0, 37.6, 23.2, 14.4, 13.8, 13.7. Вычислено, %: C₂₅H₂₆N₂S: С, 77.68; Н, 6.78; N, 7.25. Найдено: С, 77.42; Н, 6.84; N, 7.54.

5,11-Диэтил-6-(изопропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (39b). Светло-желтые кристаллы. Выход 130 мг (56%). Тпл = 189–190 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, С₆D₆), δ , м.д.: 9.63 (д, 1H, J = 7.9 Гц), 8.18 (д, 1H, J = 7.6 Гц), 7.98 (с, 1H), 7.52 – 7.44 (м, 2H), 7.42 – 7.38 (м, 1H), 7.35 – 7.24 (м, 2H), 7.17 (с, 1H), 5.46 (д. кв., 1H, J = 13.8, 6.8 Гц), 4.50 (д.кв., 1H, J = 14.1, 6.9 Гц), 3.88 (кв, 2H, J = 7.2 Гц), 3.39 (гепт, 1H, J = 6.7 Гц), 1.25 (т, 3H, J = 7.0 Гц), 1.16 (д, 3H, J = 6.7 Гц), 1.05 – 0.98 (м, 6H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 142.8, 141.3, 137.4, 135.8, 126.1, 125.9, 125.7, 124.5, 124.37, 123.8, 123.1, 120.0, 118.7, 118.2, 110.1, 109.1, 107.9, 99.5, 40.2, 39.8, 37.6, 23.5, 22.6, 14.0, 13.7. Метильные группы изопропильного остатка неэквивалентны. Вычислено, %: C₂₅H₂₆N₂S: С, 77.68; Н, 6.78; N, 7.25. Найдено: С, 77.83; Н, 6.82; N, 7.47.

3.29 Методика синтеза соединений 40, 42

В сухом ДМФА (10 мл) готовят раствор индола (190 мг, 1.6 ммоль) либо карбазола (270 мг, 1.6 ммоль) и третбутилата калия (180 мг, 1.6 ммоль), к которому присыпают в один прием динитропроизводное **33с** (1.0 ммоль) и раствор нагревают 1ч при 100 °С. Затем реакционную смесь разбавляют водой (10 мл), отделяют выпавший осадок и перекристаллизовывают его из ДМФА (5 мл), промывают EtOH (5 мл) и сушат при 100 °С.

6-(9H-Карбазол-9-ил)-5,11-дигексил-12-нитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (40). Оранжевые хлопья. Выход 85%. Тпл = 211–212 °С. ИК спектр (НПВО), ν , см⁻¹: 3055, 2957, 2923, 2855, 1612, 1558, 1523, 1478, 1460, 1450, 1422, 1362, 1325, 1312, 1269, 1251, 1231, 1208, 1160, 1141, 1115, 1095, 1026, 999, 942, 923, 900, 880, 847, 812, 754, 740, 726, 674, 585,

531, 428. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.31 (д, 2H, $J = 7.6$ Гц), 8.02 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 7.57 – 7.48 (м, 1H), 7.41 – 7.26 (м, 8H), 6.96 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц), 6.72 – 6.59 (м, 1H), 6.05 (д, 1H, $J = 8.0$ Гц), 4.37 – 4.21 (м, 2H), 3.43 – 3.29 (м, 2H), 1.93 – 1.79 (м, 2H), 1.49 – 1.29 (м, 6H), 1.17 – 1.04 (м, 2H), 0.96 – 0.82 (м, 5H), 0.68 (т, 3H, $J = 7.3$ Гц), 0.62 – 0.52 (м, 2H), 0.37 – 0.26 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.7, 142.6, 140.8, 132.4, 128.6, 127.6, 127.2, 126.6, 125.8, 125.1, 123.3, 122.2, 121.2, 120.8, 120.6, 120.1, 119.93, 119.89, 118.6, 116.0, 114.6, 110.4, 109.5, 108.8, 44.6, 44.4, 31.4, 31.0, 29.5, 29.4, 26.7, 26.1, 22.5, 22.4, 14.0, 13.9. Вычислено, %: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$: С, 79.46; Н, 6.67; N, 8.83. Найдено: С, 79.25; Н, 6.70; N, 8.83.

5,11-Дигексил-6-(1H-индол-1-ил)-12-нитро-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (42).

Оранжевые хлопья. Выход 53%. Тпл = 147–148 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3136, 3060, 2953, 2927, 2888, 2854, 1892, 1681, 1613, 1562, 1520, 1476, 1461, 1425, 1377, 1353, 1339, 1327, 1308, 1281, 1267, 1250, 1234, 1217, 1156, 1127, 1095, 1022, 1009, 950, 930, 904, 843, 816, 799, 767, 741, 677, 602, 581, 532, 436, 424. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.99 (д, 1H, $J = 8.1$ Гц), 7.85 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц), 7.58 – 7.49 (м, 1H), 7.45 – 7.27 (м, 5H), 7.24 – 7.20 (м, 1H), 7.13 – 7.07 (м, 1H), 6.98 (д, 1H, $J = 3.1$ Гц), 6.91 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 6.88 – 6.82 (м, 1H), 6.15 (д, 1H, $J = 8.0$ Гц), 4.43 – 4.10 (м, 2H), 3.57 – 3.27 (м, 2H), 1.88 – 1.75 (м, 2H), 1.47 – 1.29 (м, 7H), 1.26 – 1.14 (м, 1H), 1.12 – 1.02 (м, 2H), 0.94 – 0.83 (м, 5H), 0.82 – 0.70 (м, 4H), 0.58 – 0.46 (м, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.2, 142.1, 136.8, 131.5, 128.0, 127.89, 127.85, 127.2, 126.9, 125.0, 124.6, 122.6, 121.7, 120.84, 120.75, 120.4, 119.7, 119.6, 119.5, 118.0, 116.5, 115.3, 110.4, 109.1, 108.5, 104.0, 44.1, 43.9, 30.9, 30.7, 29.2, 29.0, 26.2, 25.8, 22.1, 22.0, 13.52, 13.47. Вычислено, %: $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2$: С, 78.05; Н, 6.90; N, 9.58. Найдено: С, 77.91; Н, 7.20; N, 9.60.

3.30 Общая методика получения соединений 41a,b

К раствору трет-бутилата калия (205 мг, 1.8 ммоль) и соответствующего тиола (1.8 ммоль) в сухом ДМФА (10 мл) добавляют соединение **40** (1.0 ммоль) и реакционную смесь нагревают 0.5 ч при 100 °С. Затем добавляют 5%-ный раствор NaOH (10 мл), выпавший осадок отделяют и кристаллизуют из ДМФА (5 мл), промывают EtOH (5 мл) и высушивают при 100 °С.

6-(9H-Карбазол-9-ил)-5,11-дигексил-12-(пропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (41a). Желтые кристаллы. Выход 79%. Тпл = 177–178 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3054, 2950, 2925, 2854, 1922, 1680, 1625, 1608, 1553, 1488, 1468, 1451, 1393, 1367, 1335, 1317, 1268, 1251, 1232, 1224, 1203, 1158, 1117, 1088, 1062, 1027, 930, 875, 771, 741, 721, 664, 608, 581, 553, 541, 427. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 9.80 – 9.75 (м,

1H), 8.20 (д, 2H, J = 7.8 Гц), 7.49 – 7.39 (м, 2H), 7.26 – 7.19 (м, 3H), 7.13 – 7.06 (м, 4H), 7.01 – 6.90 (м, 2H), 6.51 – 6.42 (м, 2H), 5.61 – 5.34 (м, 1H), 4.69 – 4.50 (м, 1H), 3.42 – 3.21 (м, 2H), 3.03 – 2.80 (м, 2H), 2.09 – 1.94 (м, 1H), 1.85 – 1.73 (м, 1H), 1.70 – 1.54 (м, 2H), 1.47 – 1.32 (м, 2H), 1.30 – 1.17 (м, 4H), 1.14 – 1.02 (м, 2H), 0.92 – 0.85 (м, 5H), 0.79 (т, 3H, J = 7.4 Гц), 0.73 (т, 3H, J = 7.3 Гц), 0.58 – 0.49 (м, 2H), 0.30 – 0.17 (м, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 143.0, 142.6, 141.2, 137.5, 132.9, 127.7, 126.4, 126.3, 126.2, 124.5, 123.6, 123.2, 122.1, 120.7, 120.6, 120.2, 119.2, 119.0, 112.9, 111.6, 110.7, 108.7, 45.4, 44.4, 39.2, 31.8, 31.1, 29.42, 29.38, 26.7, 26.2, 23.2, 22.7, 22.5, 14.1, 14.0, 13.9. Вычислено, %: C₄₅H₄₉N₃S: С, 81.40; Н, 7.44; N, 6.33. Найдено: С, 81.14; Н, 7.74; N, 6.42.

6-(9H-Карбазол-9-ил)-5,11-дигексил-12-(изопропилтио)-5,11-дигидроиндоло[3,2-b]карбазол (41b). Желтые кристаллы. Выход 70%. Тпл = 182–183 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, C₆D₆), δ, м.д.: 9.99 – 9.59 (м, 1H), 8.21 (д, 2H, J = 7.7 Гц), 7.47 – 7.38 (м, 2H), 7.27 – 7.19 (м, 3H), 7.14 – 7.04 (м, 4H), 7.00 (д, 1H, J = 8.0 Гц), 6.95 (д, 1H, J = 8.1 Гц), 6.49 – 6.40 (м, 2H), 5.65 – 5.56 (м, 1H), 4.66 – 4.15 (м, 1H), 3.55 – 3.46 (м, 1H), 3.39 – 3.23 (м, 2H), 2.07 – 1.94 (м, 1H), 1.86 – 1.74 (м, 1H), 1.45 – 1.30 (м, 2H), 1.29 – 1.19 (м, 7H), 1.17 – 1.02 (м, 5H), 0.95 – 0.82 (м, 5H), 0.73 (т, 3H, J = 7.3 Гц), 0.60 – 0.49 (м, 2H), 0.30 – 0.15 (м, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 143.1, 142.6, 141.2, 138.1, 132.9, 128.0, 126.5, 126.4, 126.2, 126.1, 124.6, 123.8, 123.3, 123.2, 122.2, 120.7, 120.6, 120.3, 119.2, 118.9, 112.9, 111.5, 110.8, 110.6, 108.7, 45.4, 44.4, 40.3, 31.7, 31.2, 29.4, 28.9, 26.6, 26.2, 23.5, 22.7, 22.6, 22.5, 14.1, 14.0. Метильные группы изопропильного остатка неэквивалентны. Вычислено, %: C₄₅H₄₉N₃S: С, 81.40; Н, 7.44; N, 6.33. Найдено: С, 81.44; Н, 7.65; N, 6.35.

3.31 Общая методика «восстановительного денитрования» производных **33c** и **36b**

К хорошо перемешиваемой взвеси цинкового порошка (330 мг, 5 ммоль) в ТГФ (10 мл), содержащей соединение **33c** (130 мг, 0.25 ммоль) либо **36b** (170 мг, 0.25 ммоль), прикапывают соляную кислоту (1.3 мл, 12М водный р-р) и после стихания активного газовойделения смесь кипятят 1 ч, после чего добавляют воду (30 мл), выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из ДМФА (3 мл), промывают EtOH (5 мл) и сушат при 100 °С.

5,11-Дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-b]карбазол (31c). Желтоватые кристаллы. Выход 70 мг (66%). Тпл = 150–151 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.21 (д, 2H, J = 7.7 Гц), 8.01 (с, 2H), 7.51 – 7.45 (м, 2H), 7.41 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 7.24 – 7.20 (м, 2H), 4.40 (т, 4H, J = 7.3 Гц), 1.99 – 1.90 (м, 4H), 1.50 – 1.43 (м, 4H), 1.38 – 1.27 (м, 8H), 0.87 (д, 6H, J =

7.1 Гц). Вычислено, %: $C_{30}H_{36}N_2$: С, 84.86; Н, 8.55; N, 6.60. Найдено: С, 84.73; Н, 8.85; N, 6.32. По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [137].

2,8-Дибром-5,11-дигексил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол (43а). Желтоватые кристаллы. Выход 86 мг (59%). Тпл = 233–234 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 8.31 (д, 2Н, $J = 1.8$ Гц), 7.95 (с, 2Н), 7.56 (дд, 2Н, $J = 8.7, 1.8$ Гц), 7.29 (д, 2Н, $J = 8.7$ Гц), 4.36 (т, 4Н, $J = 7.3$ Гц), 1.97 – 1.86 (м, 4Н), 1.45 – 1.27 (м, 12Н), 0.87 (т, 6Н, $J = 7.0$ Гц). Вычислено, %: $C_{30}H_{34}N_2Br_2$: С, 61.87; Н, 5.88; N, 4.81. Найдено: С, 61.77; Н, 5.91; N, 4.88. По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [138].

3.32 Общая методика синтеза

6,7-бисарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазолов 45

К раствору индола (2.92 г, 25 ммоль) и соответствующего бензила (10 ммоль) в ацетонитриле (25 мл) добавляют $TsOH \times H_2O$ (0.38 г, 20% мольных) и кипятят смесь 10 ч. Затем выпавший осадок отфильтровывают, промывают EtOH (3×5 мл) и высушивают при 120°С.

6,7-Дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол (45а). Белый порошок. Выход 3.14 г (77%). Тпл = 321–322°С. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3453, 3402, 3056, 3022, 1947, 1638, 1611, 1599, 1567, 1510, 1488, 1462, 1448, 1437, 1389, 1371, 1326, 1311, 1269, 1255, 1153, 1134, 1083, 1069, 1022, 961, 917, 843, 792, 753, 741, 719, 697, 671, 643, 620, 580, 534, 520, 475, 448, 429. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $[D_6]DMCO$), δ , м.д.: 11.86 (с, 1Н), 10.75 (с, 1Н), 8.71 (д, 1Н, $J = 7.8$ Гц), 7.61 (дд, 2Н, $J = 13.1, 8.0$ Гц), 7.43–7.19 (м, 13Н), 6.81 (тд, 1Н, $J = 7.6, 7.1, 1.0$ Гц), 6.53 (д, 1Н, $J = 8.0$ Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [82].

6,7-Бис(4-метоксифенил)-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол (45b). Белый порошок. Выход 3.75 г (80%). Тпл >360°С. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $[D_6]DMCO$), δ , м.д.: 11.80 (с, 1Н), 10.66 (с, 1Н), 8.68 (д, 1Н, $J = 7.8$ Гц), 7.60 (д, 1Н, $J = 8.0$ Гц), 7.57 (д, 1Н, $J = 8.0$ Гц), 7.37 (т, 1Н, $J = 7.5$ Гц), 7.29 (т, 1Н, $J = 7.4$ Гц), 7.26–7.17 (м, 5Н), 6.97–6.88 (м, 4Н), 6.84 (т, 1Н, $J = 7.5$ Гц), 6.62 (д, 1Н, $J = 8.1$ Гц), 3.79 (д, 6Н, $J = 15.3$ Гц). Вычислено, %: $C_{32}H_{24}N_2O_2$: С, 82.0; Н, 5.2; N, 6.0. Найдено: С, 81.9; Н, 5.3; N, 6.1.

6,7-Бис(4-бромфенил)-5,12-дигидроиндоло [3,2-*a*]карбазол (45с). Белый порошок. Выход 4.02 г (71%). Тпл >360°С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $[D_6]DMCO$), δ , м.д.: 11.93 (с, 1Н), 10.87 (с, 1Н), 8.71 (д, 1Н, $J = 7.8$ Гц), 7.92–7.82 (м, 4Н), 7.67–7.57 (м, 2Н), 7.57–7.51 (м, 2Н), 7.40 (т, 1Н, $J = 7.6$ Гц), 7.36–7.22 (м, 4Н), 6.89 (т, 1Н, $J = 7.5$ Гц), 6.61 (д, 1Н, $J = 7.9$ Гц). Вычислено, %: $C_{30}H_{18}Br_2N_2$: С, 63.6; Н, 3.2; N, 4.95. Найдено: С, 63.9; Н, 3.1; N, 4.9.

3.33 Общая методика синтеза 5,12-диалкил-6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазолов 46

В охлаждаемую льдом смесь осушенных ТГФ (8 мл) и ДМСО (2 мл) помещают **45** (1 ммоль) и алкилгалогенид (3 ммоль). Затем малыми порциями присыпают гидрид натрия (в виде сухого порошка) (0.14 г, 6 ммоль) и перемешивают полученную суспензию 3ч, после чего непрореагировавший NaN разлагают метанолом (2 мл), добавляют воду (20 мл), выделившийся осадок отделяют и перекристаллизовывают из ДМФА (8 мл), промывают EtOH (2×5 мл) и высушивают в сушилке.

5,12-Диметил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол (46a). Белый порошок. Выход 3.84г (88%). Тпл = 314-315°C. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.63(д, 1H, J = 8.1Гц), 7.48(ддд, 2H, J = 7.0, 5.3, 2.7Гц), 7.41 (д, 1H, J = 8.6Гц), 7.33 (дтд, 2H, J = 8.2, 7.0, 1.2Гц), 7.32-7.14 (м, 4H), 6.90 (ддд, 1H, J = 8.1, 7.1, 1.1Гц), 6.55-6.48 (м, 1H), 4.52 (с, 3H), 3.28 (с, 3H). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [82].

5,12-Диэтил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол (46b). Белый порошок. Выход 4.27г (92%). Тпл = 269-270°C. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.50 (дт, 1H, J = 8.3, 0.9Гц), 7.52 (дт, 1H, J = 8.2, 0.8Гц), 7.50-7.42 (м, 2H), 7.36-7.31 (м, 2H), 7.31-7.15 (м, 1H), 6.88 (ддд, 1H, J = 8.0, 7.1, 1.0Гц), 6.45 (дт, 1H, J = 7.9, 0.9Гц), 5.04 (кв, 2H, J = 7.2Гц), 3.82 (кв, 2H, J = 7.1Гц), 1.85 (т, 3H, J = 7.2Гц), 0.98 (т, 3H, J = 7.1Гц). По физико-химическим характеристикам идентичен данным, описанным в [82].

5,12-Дибутил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол(46с). Белый порошок. Выход 0.46г (89%). Тпл = 182-183 °С. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8.43 (д, 1H, J = 8.2Гц), 7.49-7.38 (м, 3H), 7.36-7.23 (м, 6H), 7.17 (дт, 6H, J = 12.1, 6.9Гц), 6.86 (т, 1H, J = 7.6Гц), 6.44(д, 1H, J = 8.0Гц), 4.90(т, 2H, J = 8.0Гц), 3.70(т, 2H, J = 8.2Гц), 2.19(м, 2H), 1.58(гепт, 2H, J = 7.4Гц), 1.42(м, 2H), 1.03 (т, 3H, J = 7.4Гц), 0.82 (гепт, 2H, J = 7.5Гц), 0.70(т, 3H, J = 7.3Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 141.1, 140.9, 140.3, 138.8, 138.3, 136.2, 135.9, 131.9, 130.3, 127.8, 127.3, 126.6, 126.5, 124.5, 124.1, 123.5, 122.4, 121.2, 121.1, 119.12, 119.08, 118.1, 115.2, 109.5, 109.0, 107.4, 46.2, 44.4, 33.0, 30.8, 20.2, 19.8, 14.0, 13.6. Вычислено, %: C₃₈H₃₆N₂: C, 87.65; H, 7.0; N, 5.4. Найдено: C, 87.6; H, 7.0; N, 5.3.

5,12-Дигексил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол(46d). Белый порошок. Выход 0.49г (85%). Тпл = 119-120°C. ИК спектр (НПВО), ν, см⁻¹: 3455, 3404, 3052, 3021, 2951, 2923, 2868, 2853, 1881, 1637, 1600, 1567, 1499, 1463, 1439, 1391, 1368, 1347, 1327, 1269, 1245, 1221, 1194, 1164, 1153, 1124, 1108, 1069, 1027, 1006, 976, 896, 837, 813, 789,

775, 759, 741, 729, 713, 704, 694, 676, 619, 590, 572, 561, 551, 518, 473, 449. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.43 (т, 1H, $J = 8.1$ Гц), 7.52-7.40 (м, 3H), 7.35-7.23 (м, 7H), 7.20 (дт, 5H, $J = 6.9, 2.1$ Гц), 6.86 (ддд, 1H, $J = 8.0, 7.0, 1.0$ Гц), 6.43 (дд, 1H, $J = 8.0, 1.1$ Гц), 4.94-4.88 (м, 2H), 3.74-3.67 (м, 2H), 2.28-2.18 (м, 2H), 1.62-1.56 (м, 2H), 1.52-1.31 (м, 7H), 1.23-1.12 (м, 2H), 1.12-1.02 (м, 2H), 0.95-0.88 (м, 3H), 0.84-0.75 (м, 5H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 141.1, 140.9, 140.3, 138.8, 138.2, 136.2, 135.9, 131.9, 130.3, 127.8, 127.3, 126.6, 126.5, 124.5, 124.1, 123.5, 122.4, 121.18, 121.16, 119.11, 119.07, 118.1, 115.0, 109.5, 109.0, 107.3, 46.5, 44.6, 31.6, 31.4, 30.9, 28.7, 26.5, 26.2, 22.6, 22.5, 14.01, 13.97. Вычислено, %: $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2$: С, 87.45; Н, 7.7; N, 4.9. Найдено: С, 87.6; Н, 7.8; N, 4.9.

6.3. 5,12-Дибензил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол (46e). Белый порошок. Выход 0.46г (81%). Тпл = 283-284°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.09 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 7.65-7.58 (м, 2H), 7.48 (т, 2H, $J = 7.5$ Гц), 7.43-7.35 (м, 1H), 7.33-7.15 (м, 9H), 7.15-6.97 (м, 7H), 6.97-6.84 (м, 3H), 6.55 (дд, 2H, $J = 7.4, 2.1$ Гц), 6.49 (д, 1H, $J = 8.0$ Гц), 6.12 (с, 2H), 5.07 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 142.3, 141.3, 140.0, 138.7, 138.4, 137.84, 137.80, 137.4, 136.1, 131.8, 130.3, 129.2, 128.1, 127.8, 127.5, 127.1, 126.6, 126.5, 125.5, 124.9, 124.5, 124.1, 122.6, 121.2, 120.9, 119.8, 119.7, 118.8, 115.6, 109.9, 109.8, 107.5, 50.9, 47.9. (2 сигнала (2C_{Ar}) перекрыты соседними сигналами). Вычислено, %: $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$: С, 89.8; Н, 5.5; N, 4.8. Найдено: С, 89.7; Н, 5.5; N, 4.6.

5,12-Дигексил-6,7-бис(4-метоксифенил)-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол (46f). Белый порошок. Выход 0.61г (96%). Тпл = 178-179 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.34 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 7.53 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 7.48-7.36 (м, 2H), 7.29-7.18 (м, 2H), 7.07 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 6.97 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц), 6.82-6.74 (м, 1H), 6.74 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 6.68 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 6.30 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц), 4.90 (т, 2H, $J = 7.9$ Гц), 3.75 (с, 3H), 3.73 (с, 3H), 3.66 (кв, 2H, $J = 8.1, 7.5$ Гц), 2.02 (квинт, 2H, $J = 7.5$ Гц), 1.51-1.39 (м, 2H), 1.38-1.22 (м, 6H), 1.16 (квинт, 2H, $J = 7.0$ Гц), 1.05 (квинт, 2H, $J = 7.0$ Гц), 0.89-0.73 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 158.2, 158.0, 141.1, 140.9, 138.6, 136.1, 136.0, 132.74, 132.66, 131.2, 131.0, 124.6, 124.0, 123.4, 122.3, 121.3, 121.2, 119.1, 119.0, 118.2, 115.5, 113.2, 112.7, 109.5, 108.9, 107.2, 55.1, 55.0, 46.5, 44.6, 31.6, 31.4, 30.9, 28.7, 26.5, 26.4, 22.6, 22.5, 13.99, 13.95. Вычислено, %: $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$: С, 83.0; Н, 7.6; N, 4.4. Найдено: С, 82.8; Н, 7.8; N, 4.5.

6,7-Бис(4-бромфенил)-5,12-дигексил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол (46g). Белый порошок. Выход 0.41г (56%). Тпл = 184-185 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.42 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц), 7.54-7.46 (м, 2H), 7.46-7.39 (м, 3H), 7.39-7.30 (м, 4H), 7.16-7.08 (м, 2H), 7.12-7.00 (м, 2H), 6.97-6.89 (м, 1H), 6.49 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц), 4.95-4.86 (м, 2H), 3.74-3.66 (м, 2H), 2.27-2.14 (м, 2H), 1.62-1.52 (м, 3H), 1.49-1.29 (м, 6H), 1.27-1.13 (м, 2H), 1.13-1.02 (м, 2H), 0.91 (т, 3H, $J = 7.1$ Гц), 0.88-0.78 (м, 5H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ ,

м.д.: 141.1, 140.9, 139.0, 138.0, 137.6, 136.4, 134.2, 133.4, 132.0, 131.3, 130.6, 124.4, 124.1, 123.9, 122.4, 121.1, 120.97, 120.95, 119.38, 119.37, 119.36, 116.5, 114.8, 109.6, 109.2, 107.7, 46.5, 44.7, 31.6, 31.2, 30.8, 28.7, 26.5, 26.3, 22.6, 22.5, 13.98, 13.99. Вычислено, % : $C_{42}H_{42}Br_2N_2$: С, 68.7; Н, 5.8; N, 3.8. Найдено: С, 68.7; Н, 5.8; N, 4.1.

3.34 Общая методика синтеза 2,9-дикарбальдегидов 47

К раствору соединения **46** (1 ммоль) и $SnCl_4$ (0.47 мл, 4 ммоль) в сухом дихлорметане (20 мл) добавляют 1,1-дихлорметилметиловый эфир (0.28 мл, 3 ммоль) и перемешивают при комнатной температуре 1ч. Получившийся темно-красный раствор обрабатывают ледяной водой (50 мл) и интенсивно перемешивают примерно 0.5 ч (до исчезновения окраски), после чего органический слой отделяют, упаривают растворитель и твердый остаток кристаллизуют из ДМФА (10 мл), промывают $EtOH$ (2×5 мл) и высушивают при $120^\circ C$.

5,12-Диметил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол-2,9-дикарбальдегид (47a). Белый порошок. Выход 0.30г (61%). Тпл = $284-285^\circ C$. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3058, 2941, 2809, 2729, 1682, 1604, 1565, 1509, 1494, 1451, 1387, 1368, 1349, 1314, 1288, 1260, 1233, 1195, 1155, 1138, 1113, 1087, 1068, 974, 874, 799, 773, 754, 744, 715, 698, 650, 641, 583, 562. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 10.16 (с, 1H), 9.62 (с, 1H), 9.16 (д, 1H, $J = 1.5$ Гц), 7.99 (ддд, 2H, $J = 23.7, 8.6, 1.5$ Гц), 7.55 (дд, 2H, $J = 27.7, 8.6$ Гц), 7.36 (ддт, 3H, $J = 5.6, 3.9, 2.2$ Гц), 7.35-7.17 (м, 7H), 6.89 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 4.65 (с, 3H), 3.35 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 191.9, 191.7, 145.40, 145.36, 140.3, 139.0, 137.6, 137.1, 137.0, 132.0, 129.9, 129.0, 128.9, 128.3, 127.5, 127.3, 127.2, 126.8, 126.6, 125.4, 124.3, 124.0, 120.7, 119.8, 116.1, 109.5, 109.4, 107.7, 35.7, 33.5. Вычислено, %: $C_{34}H_{24}N_2O_2$: С, 82.9; Н, 4.9; N, 5.7. Найдено: С, 82.8; Н, 4.9; N, 5.6.

5,12-Диэтил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол-2,9-дикарбальдегид (47b). Белый порошок. Выход 0.32г (59%). Тпл = $315-316^\circ C$. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 10.18 (с, 1H), 9.60 (с, 1H), 9.06 (д, 1H, $J = 1.4$ Гц), 8.03 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.4$ Гц), 7.96 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.6$ Гц), 7.63 (д, 1H, $J = 8.6$ Гц), 7.56 (д, 1H, $J = 8.5$ Гц), 7.38-7.31 (м, 5H), 7.30-7.18 (м, 5H), 6.82 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 5.14 (кв, 2H, $J = 7.2$ Гц), 3.90 (кв, 2H, $J = 7.1$ Гц), 1.96 (т, 3H, $J = 7.2$ Гц), 1.04 (т, 3H, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 191.9, 191.6, 144.4, 144.1, 139.24, 139.18, 137.7, 137.2, 136.4, 131.5, 129.9, 129.2, 129.0, 128.3, 127.6, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 125.4, 124.15, 124.09, 121.2, 119.6, 116.3, 109.8, 109.3, 107.9, 41.6, 39.5, 16.6, 14.1. Вычислено, %: $C_{36}H_{28}N_2O_2$: С, 83.05; Н, 5.4; N, 5.4. Найдено: С, 83.1; Н, 5.5; N, 5.35.

Кристаллографические данные **47b**. $C_{36}H_{28}N_2O_2$, сингония моноклинная, $a = 10.2819(16)$ Å, $b = 17.653(3)$ Å, $c = 17.477(2)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 98.834(11)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 3134.56$ Å³, $T = 293(2)$ К, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$. CCDC 1917414.

5,12-Дибутил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-дикарбальдегид (47c). Белый порошок. Выход 0.39г (68%). Тпл = 206-207°C. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 10.16 (с, 1H), 9.58 (с, 1H), 8.97 (д, 1H, $J = 1.5$ Гц), 8.06-7.98 (м, 1H), 7.94 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.6$ Гц), 7.59 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.54 (д, 1H, $J = 8.6$ Гц), 7.42-7.13 (м, 10H), 6.80 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 5.06-4.97 (м, 2H), 3.84-3.75 (м, 2H), 2.34-2.21 (м, 2H), 1.82-1.67 (м, 2H), 1.47 (квинт, 2H, $J = 8.1$ Гц), 1.10 (т, 3H, $J = 7.3$ Гц), 0.87 (гепт, 2H, $J = 7.1, 6.6$ Гц), 0.74 (т, 3H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 191.8, 191.4, 144.6, 144.4, 139.3, 139.2, 137.6, 137.2, 136.4, 131.6, 129.9, 129.0, 128.9, 128.3, 127.6, 127.24, 127.18, 127.0, 126.6, 125.4, 124.0, 123.9, 121.0, 119.6, 116.2, 109.8, 109.5, 107.9, 46.6, 44.8, 33.4, 30.8, 20.0, 19.8, 14.0, 13.6. Вычислено, %: $C_{40}H_{36}N_2O_2$: C, 83.3; H, 6.3; N, 4.9. Найдено: 83.3; H, 6.25; N, 4.8.

5,12-Дигексил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-дикарбальдегид (47d). Белый порошок. Выход 0.45г (71%). Тпл = 213-214°C. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 10.17 (с, 1H), 9.59 (с, 1H), 8.97 (д, 1H, $J = 1.4$ Гц), 8.03 (дд, 1H, $J = 8.5, 1.3$ Гц), 7.94 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.6$ Гц), 7.60 (д, 1H, $J = 8.6$ Гц), 7.54 (д, 1H, $J = 8.6$ Гц), 7.32 (ддд, 5H, $J = 18.5, 4.2, 2.0$ Гц), 7.26-7.15 (м, 5H), 6.80 (д, $J = 1.5$ Гц 1H), 5.09-4.94 (м, 2H), 3.87-3.62 (м, 2H), 2.41-2.22 (м, 2H), 1.73 (квинт, 2H, $J = 7.4$ Гц), 1.53-1.30 (м, 6H), 1.26-1.12 (м, 2H), 1.14-1.01 (м, 2H), 0.91 (т, 3H, $J = 7.1$ Гц), 0.87-0.76 (м, 5H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 191.8, 191.3, 144.5, 144.3, 139.24, 139.19, 137.7, 137.2, 136.4, 131.6, 129.9, 129.0, 128.9, 128.3, 127.6, 127.21, 127.17, 126.9, 126.5, 125.4, 123.94, 123.89, 120.9, 119.6, 116.2, 109.8, 109.4, 107.8, 46.7, 45.0, 31.7, 31.30, 31.27, 28.7, 26.3, 26.1, 22.5, 22.4, 14.0, 13.9. Вычислено, %: $C_{44}H_{44}N_2O_2$: C, 83.5; H, 7.0; N, 4.4. Найдено: C, 83.7; H, 7.1; N, 4.6.

5,12-Дибензил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-дикарбальдегид (47e). Белый порошок. Выход 0.37г (55%). Тпл = 304-305°C. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 9.62 (с, 1H), 9.48 (с, 1H), 8.50 (д, 1H, $J = 1.4$ Гц), 7.87 (ддд, 2H, $J = 8.5, 5.1, 1.5$ Гц), 7.59-7.48 (м, 4H), 7.42 (дд, 2H, $J = 22.2, 7.9$ Гц), 7.36-7.28 (м, 4H), 7.23-7.08 (м, 6H), 7.02-6.93 (м, 4H), 6.90 (д, 1H, $J = 1.5$ Гц), 6.55-6.47 (м, 2H), 6.23 (с, 2H), 5.14 (с, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 191.9, 191.5, 145.7, 144.8, 139.6, 138.9, 137.4, 137.2, 137.0, 136.69, 136.66, 131.5, 129.9, 129.63, 129.58, 128.4, 128.3, 128.2, 127.35, 127.27, 127.1, 127.0, 126.6, 126.1, 125.2, 124.7, 124.6, 124.5, 120.4, 120.3, 116.7, 110.5, 110.2, 107.9, 50.8, 48.3. Вычислено, %: $C_{46}H_{32}N_2O_2$: C, 85.7; H, 5.0; N, 4.3. Найдено: C, 85.5; H, 5.1; N, 4.6.

5,12-Дигексил-6,7-бис(4-метоксифенил)-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-дикарбальдегид (47f). Желтоватый порошок. Выход 0.54г (78%). Тпл = 225-226°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.10 (с, 1H), 9.56 (с, 1H), 8.88 (д, 1H, $J = 1.3\text{Гц}$), 7.97 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.3\text{Гц}$), 7.81 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.6\text{Гц}$), 7.76 (д, 1H, $J = 8.6\text{Гц}$), 7.69 (д, 1H, $J = 8.6\text{Гц}$), 7.18-7.12 (м, 2H), 7.08-7.01 (м, 2H), 6.90-6.84 (м, 2H), 6.81-6.77 (м, 2H), 6.76 (д, 1H, $J = 1.5\text{Гц}$), 5.02 (т, 2H, $J = 8.0\text{Гц}$), 3.83 (с, 3H), 3.81-3.74 (м, 5H), 2.10 (квинт, 2H, $J = 8.0\text{Гц}$), 1.62 (квинт, 2H, $J = 7.4\text{Гц}$), 1.44-1.26 (м, 6H), 1.21-1.14 (м, 2H), 1.12-1.04 (м, 1H), 0.84 (дт, 8H, $J = 18.1, 7.2\text{Гц}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.9, 191.3, 158.7, 158.6, 144.6, 144.3, 139.7, 137.4, 136.3, 132.4, 131.6, 130.9, 129.8, 129.0, 128.8, 127.2, 126.4, 125.4, 124.0, 123.7, 121.0, 119.7, 116.7, 113.8, 113.1, 109.8, 109.4, 107.8, 55.3, 55.2, 46.7, 45.0, 31.7, 31.31, 31.32, 28.8, 26.28, 26.35, 22.6, 22.5, 14.0, 13.9. Вычислено, %:

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$: С, 79.7; Н, 7.0; N, 4.0. Найдено: С, 79.8; Н, 6.9; N, 4.1.

6,7-Бис(4-бромфенил)-5,12-дигексил-5,12-дигидроиндоло[3,2а]карбазол-2,9-дикарбальдегид (47g). Желтоватый порошок. Выход 0.68г (86%). Тпл = 253-254°C.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 10.12 (с, 1H), 9.60 (с, 1H), 8.92 (д, 1H, $J = 1.4\text{Гц}$), 8.01 (дд, 1H, $J = 8.5, 1.2\text{Гц}$), 7.85-7.82 (м, 2H), 7.75 (д, 1H, $J = 8.6\text{Гц}$), 7.59-7.53 (м, 2H), 7.49-7.42 (м, 2H), 7.31-7.23 (м, 2H), 7.19-7.10 (м, 2H), 6.76 (д, 1H, $J = 1.4\text{Гц}$), 5.06 (т, 2H, $J = 7.9\text{Гц}$), 3.89-3.73 (м, 2H), 2.23-1.99 (м, 2H), 1.64-1.56 (м, 2H), 1.45-1.27 (м, 6H), 1.26-1.14 (м, 2H), 1.13-1.03 (м, 2H), 0.88-0.82 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 191.6, 191.3, 144.6, 144.4, 139.1, 137.9, 136.6, 136.5, 135.6, 133.1, 131.7, 131.6, 131.0, 129.2, 129.1, 126.9, 126.6, 125.4, 124.1, 123.5, 121.7, 121.6, 120.8, 118.1, 116.0, 109.9, 109.7, 108.2, 46.8, 45.2, 31.7, 31.30, 31.26, 28.8, 26.3, 26.2, 22.55, 22.49, 13.98, 13.94. Вычислено, %:

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: С, 66.8; Н, 5.35; N, 3.5. Найдено: С, 66.8; Н, 5.4; N, 3.55.

3.35 Общая методика синтеза 1,1-дицианометиленовых производных 48a,b

К суспензии диальдегида **5** (0.5 ммоль) в ДМФА (3 мл) добавляют малонодинитрил (0.13 г, 2 ммоль), АсОН (2мл), пирролидин (0.17 мл, 2 ммоль) и смесь кипятят 2 ч, после чего её охлаждают, выпавший осадок отделяют и перекристаллизовывают из ДМФА (3 мл), промывают EtOH (2×5 мл) и высушивают при 120°C.

2,2'-((5,12-Дибутил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-диил)бис(метанилилиден))дималононитрил (48a). Оранжевый порошок. Выход 0.51г (76%). Тпл = 281-282°C. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3454, 3403, 3053, 3021, 2951, 2924, 2854, 2221, 1882, 1638, 1601, 1567, 1505, 1463, 1439, 1392, 1368, 1347, 1328, 1268, 1245, 1221, 1195, 1165, 1153, 1124, 1108, 1070, 1027, 1006, 977, 931, 897, 837, 812, 789, 775, 759, 741, 730, 713, 704, 694, 619, 590, 572, 561, 518, 449. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ ,

м.д.: 8.95 (д, 1H, J = 1.7Гц), 8.39 (дд, 1H, J = 9.0, 1.9Гц), 8.13-8.07 (м, 1H), 7.91 (с, 1H), 7.64 (д, 1H, J = 9.0Гц), 7.55 (д, 1H, J = 8.8Гц), 7.41-7.27 (м, 3H), 7.30-7.25 (м, 6H), 7.20-7.14 (м, 2H), 6.44 (д, 1H, J = 1.9Гц), 5.08 (т, 2H, J = 7.2Гц), 3.83-3.76 (м, 1H), 2.10-2.03 (м, 2H), 1.51-1.43 (м, 2H), 1.39 (квинт, 2H, J = 7.5Гц), 0.95 (т, 3H, J = 7.4Гц), 0.86 (кв, 2H, J = 7.5Гц), 0.75 (т, 3H, J = 7.2Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 160.6, 160.2, 144.59, 144.56, 139.7, 138.7, 137.9, 137.1, 136.4, 131.5, 129.7, 129.4, 128.5, 127.9, 127.7, 127.60, 127.57, 126.9, 124.4, 124.1, 123.07, 123.05, 121.7, 120.6, 116.8, 115.1, 114.9, 114.2, 113.8, 110.8, 110.7, 107.9, 46.5, 45.1, 32.8, 31.0, 20.2, 19.8, 13.9, 13.5. Вычислено, %: $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_6$: С, 82.1; Н, 5.4; N, 12.5. Найдено: С, 82.1; Н, 5.4; N, 12.4.

2,2'-((5,12-Дигексил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-дил)бис(метанилилиден))дималононитрил (48b). Оранжевый порошок. Выход 0.30г (83%). Тпл = 253-254°C. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3058, 3022, 2957, 2920, 2857, 2223, 1609, 1555, 1506, 1489, 1469, 1446, 1365, 1338, 1298, 1279, 1234, 1207, 1168, 1145, 1130, 1106, 1069, 1021, 981, 947, 932, 868, 810, 794, 787, 757, 713, 697, 617, 601, 568. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.90 (д, 1H, J = 1.7Гц), 8.38 (дд, 1H, J = 8.9, 1.9Гц), 8.14 (дд, 1H, J = 8.8, 1.6Гц), 7.91 (с, 1H), 7.64 (д, 1H, J = 8.9Гц), 7.55 (д, 1H, J = 8.8Гц), 7.40-7.31 (м, 3H), 7.30-7.26 (м, 6H), 7.20-7.12 (м, 2H), 6.44 (д, 1H, J = 1.9Гц), 5.05 (т, 2H, J = 7.4Гц), 3.83-3.70 (м, 2H), 2.16-2.01 (м, 2H), 1.53-1.44 (м, 2H), 1.44-1.36 (м, 2H), 1.33-1.16 (м, 6H), 1.15-1.04 (м, 2H), 0.90-0.77 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 160.5, 160.1, 144.5, 144.4, 139.5, 138.7, 137.8, 137.0, 136.3, 131.4, 129.7, 129.4, 128.4, 127.74, 127.66, 127.56, 127.51, 127.1, 124.3, 124.0, 123.01, 122.96, 121.5, 120.5, 116.7, 115.0, 114.9, 114.1, 113.7, 110.73, 110.72, 107.8, 46.6, 45.2, 31.4, 31.2, 30.6, 28.9, 26.4, 26.0, 22.45, 22.38, 13.87, 13.86. Вычислено, %: $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6$: С, 82.4; Н, 6.1; N, 11.5. Найдено: С, 82.3; Н, 5.9; N, 11.7.

3.36 Общая методика синтеза 2,9-диацетилпроизводных 49

К охлаждаемому льдом раствору 4 (1 ммоль) и AlCl_3 (0.53 г, 4 ммоль) в сухом дихлорметане (20 мл) добавляют ацетилхлорид (0.21 мл, 3 ммоль) и перемешивают 1 ч. Затем добавляют воду (50 мл) и перемешивают до исчезновения красной окраски (примерно 0.5 ч), органическую фазу отделяют, растворитель удаляют и остаток кристаллизуют из ДМФА (10 мл), промывают EtOH (2×5 мл) и высушивают при 120°C.

1,1'-(5,12-Диметил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-дил)бис(этан-1-он) (49a). Белый порошок. Выход 0.37г (71%). Тпл = 323-324°C. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3058, 2995, 2947, 2918, 1661, 1600, 1572, 1495, 1473, 1441, 1389, 1338, 1304, 1288, 1267, 1251, 1220, 1171, 1158, 1144, 1106, 1069, 1059, 1018, 1000, 977, 964, 950, 917, 898, 847, 827, 794, 779, 758, 729, 709, 702, 673, 626, 612, 592, 571, 512, 406. Спектр ЯМР ^1H (400

МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.37 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 8.12 (дд, 1H, $J = 8.7, 1.6$ Гц), 8.08 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.7$ Гц), 7.52 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.43 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.40-7.35 (м, 2H), 7.32-7.24 (м, 8H), 7.04 (д, 1H, $J = 1.7$ Гц), 4.63 (с, 3H), 3.34 (с, 3H), 2.78 (с, 3H), 2.22 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.9, 197.5, 144.7, 144.5, 140.1, 139.5, 137.9, 137.2, 136.5, 132.0, 130.1, 129.3, 129.1, 128.2, 127.5, 127.14, 127.11, 125.5, 124.3, 123.9, 123.7, 123.5, 120.5, 119.3, 116.2, 108.9, 108.7, 107.9, 35.6, 33.3, 26.7, 26.0. Вычислено, %: $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 83.05; H, 5.4; N, 5.4. Найдено: C, 83.1; H, 5.4; N, 5.2.

Кристаллографические данные **49a**. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$, сингония тригональная, $a = 9.8193(5)$ Å, $b = 10.9258(6)$ Å, $c = 12.9477(7)$ Å, $\alpha = 94.679^\circ$, $\beta = 104.785(5)^\circ$, $\gamma = 94.667(4)^\circ$, $V = 1331.06$ Å³, $T = 293(2)$ К, пространственная группа $P1(2)$, $Z = 2$. CCDC 1917416.

1,1'-(5,12-Диэтил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-диил)бис(этан-1-он) (49b). Белый порошок. Выход 0.37г (78%). Тпл = 264-265°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.26 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 8.14 (дд, 1H, $J = 8.7, 1.5$ Гц), 8.07 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.8$ Гц), 7.57 (дд, 1H, $J = 8.7, 4.4$ Гц), 7.48 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.42-7.26 (м, 5H), 7.30-7.17 (м, 5H), 6.98 (д, 1H, $J = 1.7$ Гц), 5.12 (кв, 2H, $J = 7.2$ Гц), 3.88 (кв, 2H, $J = 7.1$ Гц), 2.79 (с, 3H), 2.20 (с, 3H), 2.02-1.90 (м, 3H), 1.04 (кв, 3H, $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.9, 197.5, 143.5, 143.4, 139.7, 139.0, 138.0, 136.8, 136.5, 131.6, 130.1, 129.3, 129.2, 128.3, 127.6, 127.3, 127.1, 125.5, 124.2, 124.0, 123.9, 123.5, 120.9, 119.2, 116.2, 109.0, 108.8, 108.1, 41.6, 39.4, 26.8, 26.1, 16.6, 14.1. Вычислено, %: $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 83.2; H, 5.9; N, 5.1. Найдено: C, 83.3; H, 5.75; N, 5.15.

1,1'-(5,12-Дибутил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-диил)бис(этан-1-он) (49c). Белый порошок. Выход 0.44г (72%). Тпл = 257-258°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.20 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 8.11 (дд, 2H, $J = 8.8, 1.5$ Гц), 8.05 (дд, 1H, $J = 8.7, 1.7$ Гц), 7.54 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.45 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.40-7.29 (м, 5H), 7.25 (с, 3H), 7.30-7.22 (м, 2H), 6.97 (д, 1H, $J = 1.7$ Гц), 5.03 (т, 2H, $J = 7.9$ Гц), 3.82-3.75 (м, 2H), 2.77 (с, 3H), 2.29-2.21 (м, 5H), 2.19 (с, 3H), 1.77-1.61 (м, 2H), 1.46 (квинт, 2H, $J = 7.7$ Гц), 1.06 (т, 3H, $J = 7.3$ Гц), 0.87 (квинт, 2H, $J = 7.5$ Гц), 0.74 (т, 3H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.8, 197.3, 143.7, 139.7, 139.1, 137.88, 137.86, 136.7, 136.4, 131.6, 130.1, 129.1, 129.0, 128.1, 127.5, 127.1, 127.0, 125.6, 123.91, 123.86, 123.7, 123.3, 120.8, 119.1, 116.2, 109.0, 108.8, 108.1, 46.5, 44.7, 33.4, 30.8, 26.7, 26.0, 20.0, 19.8, 14.0, 13.6. Вычислено, %: $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 83.4; H, 6.7; N, 4.6. Найдено: C, 83.3; H, 6.7; N, 4.8.

1,1'-(5,12-Дигексил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-диил)бис(этан-1-он) (49d). Белый порошок. Выход 0.50г (76%). Тпл = 208-209°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.18 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 8.11 (дд, 1H, $J = 8.7, 1.4$ Гц), 8.05

(дд, 1H, J = 8.7, 1.7Гц), 7.53 (д, 1H, J = 8.8Гц), 7.45 (д, 1H, J = 8.7Гц), 7.39-7.28 (м, 6H), 7.24 (дд, 4H, J = 4.5, 2.1Гц), 6.96 (д, 1H, J = 1.7Гц), 5.02 (т, 2H, J = 7.9Гц), 3.92-3.60 (м, 2H), 2.77 (с, 3H), 2.27-2.15 (м, 2H), 2.19 (с, 3H), 1.65 (кв, 2H, J = 7.7Гц), 1.47(квинт, 2H, J = 8.5Гц), 1.42-1.28 (м, 4H), 1.27-1.14 (м, 2H), 1.09(квинт, 2H, J = 6.9Гц), 0.92-0.72 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.8, 197.2, 143.69, 143.66, 139.7, 139.1, 137.9, 136.7, 136.4, 131.6, 130.1, 129.2, 129.0, 128.1, 127.5, 127.1, 127.0, 125.5, 123.92, 123.87, 123.8, 123.3, 120.8, 119.1, 116.2, 109.0, 108.8, 108.1, 46.7, 44.9, 31.7, 31.3, 31.2, 28.7, 26.7, 26.2, 26.1, 26.0, 22.5, 22.4, 13.99, 13.92. Вычислено, %: $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$: С, 83.6; Н, 7.3; N, 4.2. Найдено: С, 83.5; Н, 7.4; N, 4.5.

1,1'-(6,7-Бис(4-бромфенил)-5,12-дигексил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-диил)бис(этан-1-он) (49e). Белый порошок. Выход 0.72г (88%). Тпл = 266-267°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 9.05 (д, 1H, J = 1.6Гц), 8.10 (дд, 1H, J = 8.7, 1.4Гц), 7.89 (дд, 1H, J = 8.7, 1.7Гц), 7.68 (д, 1H, J = 8.8Гц), 7.63 (д, 1H, J = 8.8Гц), 7.61-7.53 (м, 2H), 7.50-7.39 (м, 2H), 7.33-7.26 (м, 2H), 7.21-7.12 (м, 2H), 6.78 (д, 1H, J = 1.7Гц), 5.02 (т, 2H, J = 7.7Гц), 3.87-3.70 (м, 2H), 2.71 (с, 3H), 2.19 (с, 3H), 2.07 (д, 2H, J = 8.5Гц), 1.57 (т, 2H, J = 7.8Гц), 1.39 (д, 2H, J = 16.0Гц), 1.32-1.16 (м, 6H), 1.14-1.02 (м, 2H), 0.84 (тд, 8H, J = 7.0, 3.7Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.5, 197.1, 143.67, 143.66, 138.9, 138.4, 136.7, 136.6, 135.1, 133.1, 131.8, 131.6, 131.0, 129.4, 129.2, 125.8, 124.2, 123.8, 123.4, 122.9, 121.6, 121.5, 120.7, 117.5, 116.1, 109.2, 109.0, 108.5, 46.7, 45.1, 31.6, 31.3, 31.2, 28.8, 26.7, 26.25, 26.18, 25.8, 22.50, 22.45, 13.96, 13.94. Вычислено, %: $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: С, 67.5; Н, 5.7; N, 3.4. Найдено: С, 67.5; Н, 5.7; N, 3.6.

1,1'-(6,7-Бис(4-метоксифенил)-5,12-дигексил-5,12-дигидроиндоло[3,2-а]карбазол-2,9-диил)бис(этан-1-он) (49f). Белый порошок. Выход 0.53г (73%). Тпл = 208-209°C. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $[\text{D}_6]$ ДМСО), δ , м.д.: 9.05 (д, 1H, J = 1.6Гц), 8.08 (дд, 1H, J = 8.7, 1.4Гц), 7.87 (дд, 1H, J = 8.7, 1.7Гц), 7.64 (д, 1H, J = 8.7Гц), 7.59 (д, 1H, J = 8.7Гц), 7.23-7.17 (м, 2H), 7.12-7.06 (м, 2H), 6.96-6.89 (м, 2H), 6.84-6.77 (м, 3H), 5.02 (т, 2H, J = 7.8Гц), 3.81 (с, 3H), 3.80-3.68 (м, 5H), 2.71 (с, 3H), 2.15 (с, 3H), 2.06 (кв, 2H, J = 7.8Гц), 1.56 (кв, 2H, J = 7.7Гц), 1.39 (д, 2H, J = 6.6Гц), 1.35-1.13 (м, 6H), 1.13-1.03 (м, 2H), 0.93-0.75 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 197.7, 197.2, 158.56, 158.52, 143.7, 139.5, 136.98, 136.92, 136.3, 132.5, 132.1, 131.1, 130.1, 129.1, 128.9, 125.5, 124.0, 123.8, 123.7, 123.4, 120.8, 119.2, 116.8, 113.7, 113.0, 109.0, 108.8, 108.1, 55.3, 55.1, 46.7, 44.9, 31.7, 31.3, 31.2, 28.7, 26.7, 26.3, 26.2, 25.9, 22.48, 22.47, 13.98, 13.91. Вычислено, %: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$: С, 80.0; Н, 7.3; N, 3.9. Найдено: С, 79.9; Н, 7.25; N, 3.9.

3.37 Общая методика синтеза производных 51 и 52

В пробирку (10 мл) для проведения реакций при микроволновом облучении загружают диацетилпроизводное **49** (0.25 ммоль), SeO_2 (60 мг, 0.5 ммоль), 1,4-диоксан (5 мл) и воду (50 мкЛ) и облучают 0.5 ч при 150°C (200W). Затем компактный черный осадок элементарного Se отделяют, к полученному раствору добавляют 1,2-фенилендиамин (80 мг, 0.7 ммоль) либо 2,3-диаминонафталин (120 мг, 0.75 ммоль) и ледяную AcOH (0.75 мл), смесь кипятят 1 ч. После охлаждения растворов осадки **51** и **52** отделяют, кристаллизуют из ДМФА (10 мл), промывают EtOH (2×2 мл) и высушивают при 120°C.

5,12-Дибутил-6,7-дифенил-2,9-ди(хиноксалин-2-ил)-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол (51a). Желтый порошок. Выход 0.60г (77%). Тпл = 175-176 °С. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3053, 2955, 2928, 2858, 1610, 1569, 1542, 1506, 1486, 1463, 1439, 1416, 1400, 1330, 1288, 1266, 1222, 1205, 1124, 1108, 1069, 1019, 970, 919, 882, 808, 758, 748, 716, 700, 663, 604, 574, 428. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.50 (с, 1H), 9.44 (д, 1H, $J = 1.6\text{Гц}$), 8.81 (с, 1H), 8.39 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.8\text{Гц}$), 8.29 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.5\text{Гц}$), 8.21 (дд, 2H, $J = 8.3, 1.4\text{Гц}$), 8.16 (дд, 1H, $J = 8.3, 1.4\text{Гц}$), 8.09-7.98 (м, 2H), 7.86-7.58 (м, 6H), 7.50-7.21 (м, 10H), 7.14 (д, 1H, $J = 1.8\text{Гц}$), 5.17 (т, 2H, $J = 7.9\text{Гц}$), 3.95-3.68 (м, 2H), 2.35 (квинт, 2H, $J = 7.9\text{Гц}$), 1.77 (кв, 2H, $J = 7.6\text{Гц}$), 1.51 (квинт, 2H, $J = 8.0\text{Гц}$), 1.00 (т, 3H, $J = 7.4\text{Гц}$), 0.90 (гепт, 2H, $J = 7.3\text{Гц}$), 0.76 (т, 3H, $J = 7.3\text{Гц}$). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 152.7, 152.0, 143.4, 143.0, 142.9, 142.4, 142.2, 141.0, 139.9, 139.1, 138.2, 136.7, 136.5, 131.7, 130.24, 130.18, 130.0, 129.1, 129.0, 128.9, 128.71, 128.68, 128.5, 128.3, 128.0, 127.9, 127.5, 127.1, 127.0, 124.5, 123.9, 123.64, 123.57, 122.5, 121.9, 120.8, 118.9, 115.9, 110.0, 108.0, 46.4, 44.7, 33.5, 30.9, 20.1, 19.8, 14.1, 13.6. (2 сигнала (2CAr) перекрыты соседними пиками). Вычислено, %: $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_6$: C, 83.5; H, 5.7; N, 10.8. Найдено: C, 83.4; H, 5.7; N, 11.0.

5,12-Дигексил-6,7-дифенил-2,9-ди(хиноксалин-2-ил)-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол(51b). Желтый порошок. Выход 0.49г (59%). Тпл = 220-221°C. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3064, 3038, 3020, 2947, 2925, 2867, 2848, 1610, 1572, 1543, 1507, 1488, 1466, 1437, 1417, 1375, 1343, 1290, 1267, 1237, 1209, 1147, 1109, 1064, 1021, 971, 926, 867, 810, 783, 761, 741, 723, 697, 687, 602, 572, 482, 432, 416. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д. 9.49 (с,1H), 9.43 (д, 1H, $J = 1.6\text{Гц}$), 8.80 (с, 1H),8.38 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.8\text{Гц}$), 8.27 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.5\text{Гц}$), 8.21 (дд, 2H, $J = 8.2,1.4\text{Гц}$), 8.15 (дд, 1H, $J = 8.3, 1.4\text{Гц}$), 8.04 (тд, 2H, $J = 8.8, 1.4\text{Гц}$), 7.85-7.56 (м, 6H), 7.50-7.19 (м, 10H), 7.13 (д, 1H, $J = 1.8\text{Гц}$), 5.14 (т, 2H, $J = 7.9\text{Гц}$), 3.84-3.77 (м, 2H), 2.32 (т, 2H, $J = 7.8\text{Гц}$), 1.68 (дт, 2H, $J = 15.3, 7.7\text{Гц}$), 1.54-1.48 (м, 2H), 1.31 (кв, 2H, $J = 7.8\text{Гц}$), 1.27-1.06 (м, 6H), 0.90-0.79 (м, 5H), 0.71 (т, 3H, $J = 7.3\text{Гц}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 152.8, 152.3, 143.6, 143.2, 142.5, 142.3, 142.24,

142.16, 141.1, 140.8, 140.0, 139.0, 138.2, 136.7, 136.5, 131.7, 130.2, 130.0, 129.7, 129.3, 129.2, 129.1, 128.8, 128.5, 128.3, 128.1, 127.50, 127.48, 127.10, 127.07, 124.5, 123.8, 123.4, 122.6, 121.9, 120.6, 118.8, 115.9, 109.9, 107.9, 46.7, 44.9, 31.6, 31.33, 31.29, 28.7, 26.5, 26.2, 22.44, 22.38, 13.9, 13.8. (2 сигнала (2СAr) перекрыты соседними пиками). Вычислено, %:

$C_{58}H_{52}N_6$: С, 83.6; Н, 6.3; N, 10.1. Найдено: С, 83.75; Н, 6.3; N, 10.1.

2,9-Бис(бензо[*g*]хиноксалин-2-ил)-5,12-дибутил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол (52a). Оранжевый порошок. Выход 0.52г (59%). Тпл = 319-320°C. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3052, 2957, 2930, 2872, 1606, 1562, 1551, 1505, 1477, 1438, 1411, 1368, 1347, 1313, 1288, 1267, 1204, 1147, 1109, 1069, 1018, 977, 950, 910, 873, 808, 739, 715, 698, 662, 644, 602, 575, 489, 431. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 9.58 (с, 1H), 9.53 (д, 1H, $J = 1.5$ Гц), 8.84 (с, 1H), 8.76 (с, 1H), 8.72 (с, 1H), 8.59 (д, 2H, $J = 6.2$ Гц), 8.50 (дд, 1H, $J = 8.5, 1.8$ Гц), 8.36 (дд, 1H, $J = 8.7, 1.5$ Гц), 8.16 (дд, 2H, $J = 7.7, 5.6$ Гц), 8.08 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.74 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.66-7.42 (м, 8H), 7.42-7.26 (м, 7H), 7.19 (д, 1H, $J = 1.7$ Гц), 5.22(т, 2H, $J = 7.9$ Гц), 3.88-3.80 (м, 2H), 2.40 (т, 2H, $J = 7.7$ Гц), 1.83 (кв, 2H, $J = 7.6$ Гц), 1.57-1.45 (м, 2H), 1.04 (т, 3H, $J = 7.4$ Гц), 0.91 (м, 2H), 0.77 (т, 3H, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 152.1, 151.0, 144.6, 143.9, 142.6, 139.8, 139.7, 139.2, 138.1, 138.0, 137.9, 136.80, 136.78, 136.51, 136.48, 134.6, 134.43, 134.38, 131.8, 131.7, 130.3, 128.9, 128.62, 128.57, 128.43, 128.39, 127.6, 127.4, 127.2, 127.0, 126.7, 124.47, 124.45, 124.3, 122.9, 121.8, 119.2, 115.9, 115.8, 110.6, 110.5, 110.3, 110.1, 108.0, 46.6, 44.8, 33.5, 30.9, 20.2, 19.9, 14.2, 13.6. (6 сигналов (6СAr) перекрыты соседними пиками). Вычислено, %: $C_{62}H_{48}N_6$: С, 84.9; Н, 5.5; N, 9.6. Найдено: С, 84.9; Н, 5.5; N, 9.5.

2,9-Бис(бензо[*g*]хиноксалин-2-ил)-5,12-дигексил-6,7-дифенил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазол (52b). Темно-оранжевый порошок. Выход 0.60г (64%). Тпл = 282-283°C. ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3054, 2950, 2923, 2854, 1683, 1609, 1562, 1551, 1504, 1470, 1441, 1408, 1367, 1337, 1312, 1299, 1280, 1271, 1250, 1225, 1190, 1164, 1127, 1109, 1069, 1017, 962, 949, 913, 887, 876, 798, 784, 765, 737, 714, 708, 659, 641, 590, 576, 567, 490, 473, 430. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 9.57 (с, 1H), 9.51 (д, 1H, $J = 1.6$ Гц), 8.83 (с, 1H), 8.76 (с, 1H), 8.71 (с, 1H), 8.58 (д, 2H, $J = 5.3$ Гц), 8.49 (дд, 1H, $J = 8.6, 1.8$ Гц), 8.35 (дд, 1H, $J = 8.5, 1.5$ Гц), 8.15 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 8.07 (т, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.72 (д, 1H, $J = 8.7$ Гц), 7.65-7.42 (м, 8H), 7.41-7.32 (м, 4H), 7.33-7.25 (м, 3H), 7.17 (д, 1H, $J = 1.8$ Гц), 5.20 (т, 2H, $J = 7.9$ Гц), 3.82 (т, 2H, $J = 8.2$ Гц), 2.41-2.34 (м, 2H), 1.76 (т, 2H, $J = 7.8$ Гц), 1.57-1.47 (м, 2H), 1.37 (кв, 2H, $J = 7.8$ Гц), 1.27-1.07 (м, 6H), 0.91-0.81 (м, 5H), 0.71 (т, 3H, $J = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 152.3, 151.2, 144.7, 144.1, 142.5, 142.3, 139.9, 139.0, 138.8, 138.1, 137.8, 137.1, 136.6, 136.4, 134.2, 134.0, 133.2, 133.0, 131.7, 130.3, 128.5, 128.34, 128.26, 128.2, 127.9, 127.5, 127.4, 127.2, 127.1, 127.0, 126.8, 126.7, 126.4, 126.2, 124.3, 124.0, 122.7,

121.8, 121.0, 118.9, 115.8, 110.1, 109.9, 107.9, 46.6, 45.0, 31.7, 31.38, 31.35, 28.8, 26.5, 26.2, 22.50, 22.47, 14.0, 13.9. (4 сигнала (4СAr) перекрыты соседними пиками). Вычислено, %: $C_{66}H_{56}N_6$: С, 84.95; Н, 6.05; N, 9.0. Найдено: С, 84.8; Н, 6.2; N, 8.9.

Заключение

1. Синтезирован широкий ряд новых производных индоло[3,2-*a*]карбазола и индоло[3,2-*b*]карбазола.
2. Разработаны удобные и доступные методы получения формильных, ацильных, галогенированных и нитропроизводных индоло[3,2-*b*]карбазолов.
3. Показано, что индоло[3,2-*b*]карбазолы, имеющие ароматические заместители в центральном бензольном ядре (положения 6 и 12), дают продукты электрофильного замещения по положениям 2 и 8 (формил-, ацетил- и нитропроизводные). Электрофильное замещение в ароматических заместителях при этом не наблюдается.
4. Впервые изучены реакции нитрования индоло[3,2-*b*]карбазолов. Показано, что индоло[3,2-*b*]карбазолы, не имеющие ароматических заместителей в 6 и 12 положениях, ступенчато и региоселективно нитруются, давая 6-нитро, затем 6,12-динитропроизводные. Дальнейшее нитрование происходит с потерей региоселективности вхождения нитрогрупп.
5. Впервые показана возможность прямого получения 2,9-диформил- и диацетил-6,7-диарлиндоло[3,2-*a*]карбазолов путем проведения реакций формилирования и ацетилирования.
6. Показаны возможности синтетических превращений полученных функциональных производных индолокарбазолов обоих классов с образованием новых гетероциклических ансамблей.
7. Изучены базовые фотофизические свойства широкого ряда не известных ранее производных индоло[3,2-*a*]карбазолов и индоло[3,2-*b*]карбазолов. Обнаружено, что среди них имеются соединения, потенциально обладающие полупроводниковыми свойствами с шириной оптической запрещенной зоны около трёх электрон-вольт.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Полученные научные результаты и предложенные методы функционализации могут быть применены для создания новых гетероциклических ансамблей на базе рассмотренных в данной работе двух классов индолокарбазолов. Планируется на базе синтезированных в рамках данного исследования соединений создание экспериментальных устройств органической фотовольтаики.

Список условных сокращений и обозначений

ОСИД	органический светоизлучающий диод
ОПТ	органический полевой транзистор
ФКСБ	фотосенсибилизирующий краситель для солнечных батарей
ТГФ	тетрагидрофуран
DDQ	2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон
dba	дибензилиденацетон
tBuMePhos	2-Ди- <i>трет</i> -бутилфосфино-2'-метилбифенил
БГТ	бутилгидрокситолуол
Tf	трифторметилсульфонил
ДХЭ	1,2-дихлорэтан
MW	микроволновое облучение
TsOH	пара-толуолсульфокислота
ГМФТА	гексаметилфосфотриамид
Pu	пиридин
NBS	<i>N</i> -бромсукцинимид
ДАК	динитрил азо(бис)изомасляной кислоты (AIBN)
PPSE	триметилсилилполифосфат
УФ	ультрафиолетовый
DMCO	диметилсульфоксид
Mes	мезитил
DMAA	<i>N,N</i> -диметилацетамид
ТБАБ	тетрабутиламмоний бромид
ДБУ	1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
ТБАФ	тетрабутиламмоний фторид
МОМ	метоксиметил
Вос	<i>трет</i> -бутоксикарбонил
ДМАП	4-диметиламинопиридин
DMFA	<i>N,N</i> -диметилформаид
LiTMP	2,2,6,6-Тетраметилпиперидид лития
DEAD	диэтил-азидодикарбоксилат
dppe	1,2-Бис(дифенилфосфино)этан

Список литературы

1. Recent progress in the chemistry and applications of indolocarbazoles / T. Janosik, N. Wahlstrom, J. Bergman // *Tetrahedron* – 2008. – V. 64. – P. 9159–9180. DOI: 10.1016/J.TET.2008.06.101.
2. Chemistry and properties of indolocarbazoles / T. Janosik, A. Rannug, U. Rannug, N. Wahlstrom, J. Slatt, J. Bergman // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 118. – P. 9058–9128. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00186.
3. Novel high Tg hole-transport molecules based on indolo[3,2-*b*]carbazoles for organic light-emitting devices / N.-X. Hu, S.Xie, Z. D. Popovic, B. Ong, A.-M. Hor // *Synth. Met.* – 2000. – V. 111. – I. 112. – P. 421–424. DOI: 10.1016/S0379-6779(99)00387-2.
4. Indolo[3,2-*b*]carbazole-Based Thin-Film Transistors with High Mobility and Stability / Y. Wu, Y. Li, A. S. Gardner, B. S. Ong // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 614–618. DOI: 10.1021/ja0456149.
5. Indolo[3,2-*b*]carbazole-based functional derivatives as materials for light emitting diodes / S. Lengvinaite, J. V. Grazulevicius, S. Grigalevicius, R. Gu, W. Dehaen, V. Jankauskas, B. Zhang, Z. Xie // *Dyes Pigm.* – 2010. – V. 85. – P. 183–188. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.10.022.
6. Synthesis and properties of methoxyphenyl-substituted derivatives of indolo[3,2-*b*]carbazoles / J. Simokaitiene, E. Stanislovaityte, J. V. Grazulevicius, V. Jankauskas, R. Gu, W. Dehaen, Y.-C. Hung, C.-P. Hsu // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 4924–4931. DOI: 10.1021/jo202677j.
7. Synthesis and properties of hole-transporting indol[3, 2-*b*]carbazole-based hydrazones with reactive functional groups / E. Stanislovaityte, J. Simokaitiene, V. Jankauskas, J. V. Grazulevicius // *Tetrahedron*. – 2014 – V. 70. – P. 6303–6311. DOI: 10.1016/j.tet.2014.04.056.
8. 5,11-Dihydro-5,11-di-1-naphthylindolo[3,2-*b*]carbazole: Atropisomerism in a Novel Hole-Transport Molecule for Organic Light-Emitting Diodes / H. Nan-Xing, X. Shuang, P. Zoran, O. Beng, A.-M. Hor, S. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 5097– 5098. DOI: 10.1021/JA9906554.
9. Effect of substituents on the properties of indolo[3,2-*b*]carbazole-based hole-transporting materials / H.-P. Zhao, X.-T. Tao, P. Wang, Y. Ren, J.-X. Yang, Y.-X. Yan, C.-X. Yuan, H.-J. Liu, D.-C. Zou, M.-H. Jiang // *Org. Electron.* – 2007. – V. 8. – P. 673–682. DOI: 10.1016/j.orgel.2007.05.001.

10. Two novel indolo[3,2-*b*]carbazole derivatives containing dimesitylboron moieties: synthesis, photoluminescent and electroluminescent properties / H. Shi, J. Yuan, X. Wu, X. Dong, L. Fang, Y. Miao, H. Wang, F. Cheng // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – P. 2368–2378. DOI: 10.1039/c4nj00140k.
11. Indolo[3,2-*b*]carbazole/benzimidazole hybrid bipolar host materials for highly efficient red, yellow, and green phosphorescent organic light emitting diodes / H.-C. Ting, Y.-M. Chen, H.-W. You, W.-Y. Hung, S.-H. Lin, A. Chaskar, S.-H. Chou, Y. Chi, R.-H. Liu, K.-T. Wong // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 8399–8407. DOI: 10.1039/C2JM30207A.
12. Organic Microelectronics: Design, Synthesis, and Characterization of 6,12-Dimethylindolo[3,2-*b*]Carbazoles / W. Salem, B. Jimmy, S. Michel, D. Nicolas, T. Ye, L. Mario // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 4386–4388. DOI: 10.1021/CM049786G.
13. Li, Y. Polyindolo[3,2-*b*]carbazoles: A New Class of p-Channel Semiconductor Polymers for Organic Thin-Film Transistors / Y. Li, Y. Wu, B. S. Ong // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39. – P. 6521–6527. DOI: 10.1021/ma0612069.
14. Synthesis, Characterization, and Application of Indolo[3,2-*b*]carbazole Semiconductors / P.-L. T. Boudreault, S. Wakim, N. Blouin, M. Simard, C. Tessier, Y. Tao, M. Leclerc // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 9125–9136. DOI: 10.1021/JA071923Y.
15. New indolo[3,2-*b*]carbazole derivatives for field-effect transistor applications / P.-L. T. Boudreault, S. Wakim, M. L. Tang, Y. Tao, Z. Bao, M. Leclerc // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 2921–2928. DOI: 10.1039/b900271e.
16. /X.-H. Zhang, Z.-S. Wang, Y. Cui, N. Koumura, A. Furube, K. Hara // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 13409–13415. DOI: 10.1021/jp808536v.
17. Organic Sensitizers Based on Hexylthiophene-Functionalized Indolo[3,2-*b*]carbazole for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells / S. Y. Cai, G. J. Tian, X. Li, J. H. Su, H. Tian // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 11295–11305. DOI: 10.1039/c3ta11748k.
18. Indolo[3,2-*b*]carbazole-based multi-donor-acceptor type organic dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells / X. Qian, L. Shao, H. Li, R. Yan, X. Wang, L. Hou // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 319. – P. 39–47. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.043.
19. Efficiency enhancement of perovskite solar cells via incorporation of phenylethenyl side arms into indolocarbazole-based hole transporting materials / I. Petrikyte, I. Zimmermann, K.

- Rakstys, M. Daskeviciene, T. Malinauskas, V. Jankauskas, V. Getautis, M. K. Nazeeruddin // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – P. 8530–8535. DOI: 10.1039/C6NR01275B.
20. Vlasselaer M. Synthesis of linearly fused benzodipyrrole based organic materials / M. Vlasselaer, W. Dehaen // *Molecules*. – 2016. – V. 21. – P. 785. DOI: 10.3390/molecules21060785.
21. Organic luminescent molecule with energetically equivalent singlet and triplet excited states for organic light-emitting diodes / K. Sato, K. Shizu, K. Yoshimura, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110 – P. 247401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.247401.
22. Versatile indolocarbazole-isomer derivatives as highly emissive emitters and ideal hosts for thermally activated delayed fluorescent OLEDs with alleviated efficiency roll-off / D. Zhang, X. Song, M. Cai, H. Kaji, L. Duan // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 1705406. DOI: 10.1002/adma.201705406.
23. M-indolocarbazole derivative as a universal host material for RGB and white phosphorescent OLEDs / C.-C. Lai, M.-J. Huang, H.-H. Chou, C.-Y. Liao, P. Rajamalli, C.-H. Cheng, // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – V. 25. – P. 5548–5556. DOI: 10.1002/adfm.201502079.
24. Grotta, H. M. Preparation of some condensed ring carbazole derivatives / H. M. Grotta, C. J. Riggle, A. E. Bearnse // *J. Org. Chem.* – 1961. – V. 26. – I. 5. – P. 1509 – 1511. DOI: 10.1021/jo01064a048.
25. Lamm, W. Untersuchungen zum anodischen Verhalten von Carbazolen und Indolo[3,2-*b*]carbazolen in Acetonitril / W. Lamm, W. Jugelt, F. Pragst // *J. Prakt. Chem.* – 1975. – V. 317. – I. 6. – P. 995–1004. DOI: 10.1002/prac.19753170616.
26. Chakrabarty, M. An Expedient Synthesis of 5,11-Dimethylindolo[3,2-*b*]carbazole, A Potent Ligand for the Receptor for TCDD / M. Chakrabarty, A. Batabyal // *Synth. Commun.* – 1996. – V. 26. – I. 16 – P. 3015–3023. DOI: 10.1080/00397919608004606.
27. Tholander, J. Syntheses of 6,12-disubstituted 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles, including 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole-6,12-dicarbaldehyde, an extremely efficient ligand for the TCDD (Ah) receptor / J. Tholander, J. Bergman // *Tetrahedron* – 1999. – V. 55. – I. 43. – P. 12577–12594. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00733-4.
28. Kawaguchi, K. Synthesis of ladder-type π -conjugated heteroacenes via palladium-catalyzed double N-arylation and intramolecular O-arylation / K. Kawaguchi, K. Nakano, K. Nozaki // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – I. 14. – P. 5119–5128. DOI: 10.1021/jo070427p.

29. Cho, S. H. Intramolecular oxidative C–N bond formation for the synthesis of carbazoles: comparison of reactivity between the copper-catalyzed and metal-free conditions / S. H. Cho, J. Yoon, S. Chang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – I. 15. – P. 5996–6005. DOI: 10.1021/ja111652v.
30. Robinson, B. The Fischer Indolisation of Cyclohexane-1,4-dione Bisphenylhydrazone / B. Robinson // *J. Chem. Soc.* – 1963. – P. 3097–3099. DOI: jr9630003097.
31. Yudina, L. N. Synthesis and alkylation of indolo[3,2-*b*]carbazoles / L. N. Yudina, J. Bergman // *Tetrahedron.* – 2003. – V. 59. – I. 8. – P. 1265–1275. DOI: 10.1016/S0040-4020(03)00029-2.
32. Novel Peripherally Substituted Indolo[3,2-*b*]carbazoles for High- Mobility Organic Thin-Film Transistors / Y. Li, Y. Wu, S. Gardner, B. S. Ong // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – I. 7. – P. 849–853. DOI: 10.1002/adma.200401290.
33. Kistenmacher, A. A direct synthesis of indolocarbazoles via new dinitroterphenyl precursors / A. Kistenmacher and K. Mtilhn // *J. Heterocycl. Chem.* – 1992. – V. 29. – P. 1237. DOI: 10.1002/jhet.5570290532.
34. 6,12-Bis(hexyloxy)-5*H*,11*H*-indolo[3,2-*b*]carbazole / N. Wrobel, B. Witulski, D. Schollmeyer, H. Detert // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2013. – V. 69. – P. 116–117. DOI: 10.1107/S1600536812050611.
35. Polymerisation of indole. Part 3. Two indolylquinolines, an indole tetramer, and the dihydro derivative of the indole dimer / H. Ishii, E. Sakurada, K. Murakami, S. Takase, H. Tanaka // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1988. – I. 8. – P. 2387–2395. DOI: 10.1039/P19880002387.
36. Studies on the acid-catalyzed dimerization of 2-prenylindoles / V. Lee, M.-K. Cheung, W.-T. Wong, K.-F. Cheng // *Tetrahedron.* – 1996. – V. 52. – I. 28. – P. 9455–9468. DOI: 10.1016/0040-4020(96)00482-6.
37. Katritzky A. R. General and Efficient Approaches to Fused [1,2-*a*]Pyrroles and [1,2-*a*]Indoles / A. R. Katritzky, C. N. Fali, J. Li // *J. Org. Chem.* – 1997. – V. 62. – I. 12. – P. 4148–4154. DOI: 10.1021/jo9623191.
38. Katritzky A. R. General and Efficient Approaches to Fused [1,2-*a*]Pyrroles and [1,2-*a*]Indoles / A. R. Katritzky, K. Akutagawa // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26. – P. 5935–5938. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)98265-0.

39. Tholander J. Synthesis of 6-formylindolo[3,2-*b*]carbazole, an extremely potent ligand for the aryl hydrogen (Ah) receptor / J. Tholander, J. Bergman // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – I. 12. – P. 1619-1622. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)10832-2.
40. Ivonin S. P. Conversions of unsymmetrical benzoin in basic media / S. P. Ivonin, A. V. Lapandin // *Arkivoc* – 2005. – V. viii. – P. 4–9.
41. Mass-spectral behavior and thermal stability of hetaryl analogs of unsymmetrical benzoin / S. P. Ivonin, A. V. Mazepa, A. V. Lapandin // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2006. – V. 42. – P. 451–457. DOI: 10.1007/s10593-006-0110-6.
42. Gu, R. Facile one-pot synthesis of novel 6-monosubstituted 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles and preparation of different derivatives / R. Gu, A. Hameurlaine, W. Dehaen // *Synlett.* – 2006. – V.10. – P. 1535–1538. DOI: 10.1055/s-2006-944183.
43. A facile and general method for the synthesis of 6,12-diaryl-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles / R. Gu, S. Van Snick, K. Robeyns, L. Van Meervelt, W. Dehaen // *Org. Biomol. Chem.* – 2009. – V. 7. – P. 380–385. DOI: 10.1039/B815908D.
44. Van Snick S. Synthesis of novel 2,8-disubstituted indolo[3,2-*b*]carbazoles / S. Van Snick, W. Dehaen // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – V. 10. – P. 79–82. DOI: 10.1039/C1OB06298K.
45. Deb, M. L. An efficient method for the synthesis of indolo[3,2-*b*]carbazoles from 3,3'-bis (indolyl)methanes catalyzed by molecular iodine / M. L. Deb, P. J. Bhuyan // *Synlett.* – 2008. – P. 325–328. DOI: 10.1055/s-2008-1032052.
46. A versatile synthesis of annulated carbazole analogs involving a domino reaction of bromomethylindoles with arenes/heteroarenes / V. Dhayalan, J. A. Clement, R. Jagan, A. K. Mohanakrishnan // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – V. 2009. – I. 4. – P. 531–546. DOI: 10.1002/ejoc.200801018.
47. Lewis Acid Mediated One-Pot Synthesis of Aryl/Heteroaryl Fused Carbazoles Involving a Cascade Friedel–Crafts Alkylation / Electrocyclization / Aromatization Reaction Sequence / R. Sureshbabu, V. Saravanan, V. Dhayalan, A. K. Mohanakrishnan // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – V. 2011. – P. 922–935. DOI: 10.1002/ejoc.201001309.
48. Selective 5-*exo-dig* Cyclization of *in Situ* Synthesized *N*-Boc-2-aminophenyl Ethoxyethynyl Carbenols: Synthesis of Multifunctional Indoles and Their Derivatives / N. Thirupathi, Y. K. Kumar, R. Kant, M. S. Reddy // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – V. 356. – I. 8. – P. 1823–1834. DOI: 10.1002/adsc.201301002.

49. Miki, Y. Synthesis and Diels-Alder Reaction of 4-Benzyl-1-tert-butyldimethylsiloxy-4*H*-furo[3,4-*b*]indole: Synthesis of Murrayaquinone A / Y. Miki, H. Hachiken // *Synlett* – 1993. – P. 333–334. DOI: 10.1055/s-1993-22444.
50. Bergman, J. Acylation of the zinc salt of indole / J. Bergman, L. Venemalm // *Tetrahedron* – 1990. – V. 46. – P. 6061–6066. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87930-8.
51. Synthesis of indolocarbazole quinones; potent aryl hydrocarbon receptor ligands / J. Bergman, N. Wahlstrom, L. N. Yudina, J. Tholander, G. Lidgren // *Tetrahedron* – 2002. – V. 58. – P. 1443–1452. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00006-6.
52. Clar, J. Polynuclear aromatic hydrocarbons and their derivatives / J. Clar, Fr. John // *Chem. Ber.* – 1929. – V. 62. – P. 3021-3029. DOI: 10.1002/cber.19290621113.
53. Free radicals in toxicology / S.D. Aust, C.F. Chignell, T.M. Bray, B. Kalyanaraman, R.P. Mason // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 1993. – V. 120 (2). – P. 168-178. DOI: 10.1006/taap.1993.1100.
54. Szmuszkovicz, J. Cytochromes P450 and metabolism of xenobiotics / J. Szmuszkovicz // *J. Org. Chem.* – 1963. – V. 28. – P. 2930-2931. DOI: 10.1007/PL00000897.
55. Yudina, L. N. Transformation of 5*H*,11*H*-indolo[3,2-*b*]carbazole through 5,11-didehydroindolo[3,2-*b*]carbazole / L. N. Yudina, M. N. Preobrazhenskaya, A. M. Korolev // *Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York, NY, United States) (Translation of Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii)* – 2001. – V. 36. – I. 9. – P. 1112-1113. ISSN: 0009-3122.
56. Oxidative reactions of 6-pentyl indolo[3,2-*b*]carbazole: formation of novel C–C and C–N coupled dimers / R. Gu, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, S. Toppet, W. Dehaen // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – V. 4. – P. 3785–3789. DOI: 10.1039/B610040F.
57. Gu, R. Facile One-Pot Synthesis of 6-Monosubstituted and 6,12-Disubstituted 5,11-Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles and Preparation of Various Functionalized Derivatives / R. Gu, A. Hameurlaine, W. Dehaen // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – P. 7207–7213. DOI: 10.1021/jo0711337.
58. Optical and photophysical properties of indolocarbazole derivatives / M. Belletete, N. Blouin, P.-L. T. Boudreault, M. Leclerc, G. Durocher // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 13696–13704. DOI: 10.1021/jp066143a.
59. Polycarbazoles: 25 years of progress / S. Wakim, J. Bouchard, M. Simard, N. Drolet, Y. Tao, M. Leclerc // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 4386–4388. DOI 10.1021/cm049786g.

60. Structure and electronic properties of triphenylamine-substituted indolo[3,2-*b*]carbazole derivatives as hole-transporting materials for organic light-emitting diodes / H.-P. Zhao, X.-T. Tao, F.-Z. Wang, Y. Ren, X.-Q. Sun, J.-X. Yang, Y.-X. Yan, D.-C. Zou, X. Zhao, M.-H. Jiang // Chem. Phys. Lett. – 2007. –V. 439. –P. 132–137. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.03.074.
61. Dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-*bc*]indolo[1,2,3-*lm*]carbazole: a new electron donor / C. Niebel, V. Lokshin, A. Ben-Asuly, W. Marine, A. Karapetyan, V. Khodorkovsky // New J. Chem. – 2010. V. – 34. P. – 1243–1246. DOI: 10.1039/C0NJ00100G.
62. Substituted dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-*bc*]indolo[1,2,3-*lm*]carbazoles: a series of new electron donors / M. Rivoal, L. Bekere, D. Gachet, V. Lokshin, W. Marine, V. Khodorkovsky // Tetrahedron – 2013. – V. 69. – P. 3302–3307. DOI: 10.1016/j.tet.2013.02.007.
63. Indolocarbazole-based ligands for ladder-type four-coordinate boron complexes / D. Curiel, M. Más-Montoya, L. Usea, A. Espinosa, R. A. Orenes, P. Molina // Org. Lett. – 2012. – V. 14. – P. 3360–3363. DOI: 10.1021/ol301339y.
64. Synthesis, photophysical and electrochemical properties and theoretical studies on three novel indolo[3,2-*b*]carbazole derivatives containing benzothiazole units / H.-P. Shi, L.-W. Shi, J.-X. Dai, L. Xu, M.-H. Wang, X.-H. Wu, L. Fang, C. Dong, M. M. F. Choi // Tetrahedron. – 2012. – V. 68. – P. 9788–9794. DOI: 10.1016/j.tet.2012.09.012.
65. Synthesis and optoelectronic properties of a novel dinuclear cyclometalated platinum(II) complex containing triphenylamine-substituted indolo[3,2-*b*]carbazole derivative in the single-emissive-layer WPLEDs / J. Yu, J. Luo, Q. Chen, K. He, F. Meng, X. Deng, Y. Wang, H. Tan, H. Jiang, W. Zhu // Tetrahedron. – 2014. – V. 70. – P. 1246–1251. DOI: 10.1016/j.tet.2013.12.069.
66. A novel dimesitylboron-substituted indolo[3, 2-*b*]carbazole derivative: Synthesis, electrochemical, photoluminescent and electroluminescent properties / H.-P. Shi, J.-X. Dai, X.-H. Wu, L.-W. Shi, J.-D. Yuan, L. Fang, Y.-Q. Miao, X.-G. Du, H. Wang, C. Dong // Org. Electron. – 2013. – V. 14. – P. 868–874. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.12.028.
67. A novel asymmetric indolo[3,2-*b*]carbazole derivative containing benzothiazole and dimesitylboron units: Synthesis, photophysical and sensing properties / H. Shi, J. Yang, X. Dong, L. Fang, C. Dong, M. M. F. Choi // Synth. Met. – 2013. –V. 179. – P. 42–48. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.07.013.

68. Synthesis of new fluorene-indolocarbazole alternating copolymers for light-emitting diodes and field effect transistors / W.-Y. Lee, C.-W. Chen, C.-C. Chueh, C.-C. Yang, W.-C. Chen // *Polym. J.* – 2008. – V. 40. P. 249–255. DOI: 10.1295/polymj.PJ2007135.
69. An Alternating Copolymer Derived from Indolo[3,2-*b*]carbazole and 4,7-Di(thieno[3,2-*b*]thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole for Photovoltaic Cells / Y. Xia, X. Su, Z. He, X. Ren, H. Wu, Y. Cao, D. Fan // *Macromol. Rapid Commun.* – 2010. – V. 31. – P. 1287–1292. DOI: 10.1002/marc.201000062.
70. Crystalline low band-gap alternating indolocarbazole and benzothiadiazole-cored oligothiophene copolymer for organic solar cell applications / J. Lu, F. Liang, N. Drolet, J. Ding, Y. Tao, R. Movileanu // *Chem. Commun.* – 2008. – V. 5315–5317. DOI: 10.1039/B811031J.
71. Indolo[3,2-*b*]carbazole-based alternating donor–acceptor copolymers: synthesis, properties and photovoltaic application // E. Zhou, S. Yamakawa, Y. Zhang, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto / *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 7730–7737. DOI: 10.1039/B912258C.
72. Synthesis of new indolocarbazole-acceptor alternating conjugated copolymers and their applications to thin film transistors and photovoltaic cells / J.-H. Tsai, C.-C. Chueh, M.-H. Lai, C.-F. Wang, W.-C. Chen, B.-T. Ko, C. Ting // *Macromolecules* – 2009. – V. 42. – P. 1897–1905. DOI: 10.1021/ma802720n.
73. Pyrazino[2,3-*g*]quinoxaline-based conjugated copolymers with indolocarbazole coplanar moieties designed for efficient photovoltaic applications / Q. Peng, X. Liu, Y. Qin, J. Xu, M. Li, L. Dai // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 7714–7722. DOI: 10.1039/C1JM10433K.
74. Grigoras, M. Indolo[3,2-*b*]carbazole-based poly(arylene ethynylene)s: Modulation of their optoelectronic properties by changing the position of substituents / M. Grigoras, O. I. Negru, A. M. Solonaru // *High Perform. Polym.* – 2015. – V. 27. – P. 571. DOI: 10.1177/0954008315584169.
75. Improved Spectral Coverage and Fluorescence Quenching in Donor–acceptor Systems Involving Indolo[3,2-*b*]carbazole and Boron-dipyrromethene or Diketopyrrolopyrrole / A. Khetubol, S. Van Snick, M. L. Clark, E. Fron, E. Coutiño-González, A. Cloet, K. Kennes, Y. Firdaus, M. Vlasselaer, V. Leen, W. Dehaen, M. Van der Auweraer // *Photochem Photobiol.* – 201. – V. 91. – P. 637-653. DOI: 10.1111/php.12437.
76. Unusual Sulfamate Indoles and a Novel Indolo[3,2-*a*]carbazole from *Ancorina* sp. / K. M. Meragelman, L. M. West, P. T. Northcote, L. K. Pannell, T. C. McKee, M. R. Boyd // *J. Org. Chem.* – 2002. – V. 67. – P. 6671–6677. DOI: 10.1021/jo020120k.

77. Janosik, T. Reactions of 2,3'-biindolyl: Synthesis of indolo[3,2-*a*]carbazoles / T. Janosik, J. Bergman // *Tetrahedron*. – 1999. – V. 55. – P. 2371–2380. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00030-7.
78. Wahlstrom, N. Synthesis of 2,3'-biindolyls and indolo[3,2-*a*] carbazoles / N. Wahlstrom, J. Bergman // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – P. 7273–7275. DOI: 10.1016/j.tetlet.2004.08.024.
79. Synthesis of granulatimide bis-imide analogues / H. HERNON, S. MESSAOUDI, B. HIUGON, F. ANIZON, B. PFEIFFER, M. PRUDHOMME // *Tetrahedron*. – 2005. – V. 61. – P. 5599–5614. DOI: 10.1016/j.tet.2005.03.101.
80. Synthesis and biological evaluation of new dipyrrolo[3,4-*a*:3,4-*c*]carbazole-1,3,4,6-tetraones, substituted with various saturated and unsaturated side chains via palladium catalyzed cross-coupling reactions / H. HERNON, F. ANIZON, R. M. GOLSTEYN, S. LERONCE, R. HOFMANN, B. PFEIFFER, M. PRUDHOMME // *Bioorg. Med. Chem.* – 2006. – V. 14. – P. 3825–3834. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.01.030.
81. Bergman, J. Synthesis of indolo[3,2-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazole in one step from indole and maleimide / J. Bergman, E. Desarbre, E. Koch // *Tetrahedron*. – 1999. – V. 55. – P. 2363–2370. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00029-0.
82. An efficient synthesis of indolo[3,2-*a*]carbazoles via the novel acid catalyzed reaction of indoles and diaryl-1,2-diones / V. Nair, V. Nandialath, K. G. Abhilash, E. Suresh // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – V. 6. – P. 1738–1742. DOI: 10.1039/B803009J.
83. Synthetic Utility of Arylmethylsulfones: Annulative π -Extension of Aromatics and Heteroaromatics Involving Pd(0)-Catalyzed Heck Coupling Reactions / E. Sankar, P. Raju, J. Karunakaran, A. K. Mohanakrishnan // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – P. 13583–13593. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01813.
84. Synthetic Studies on Indolocarbazoles: A Facile Synthesis of Staurosporinone Analogues / P. Raju, G. Gobi Rajeshwaran, A. K. Mohanakrishnan // *Eur. J. Org. Chem.* – 2015. – V. 2015. – P. 7131–7145. DOI: 10.1002/ejoc.201500939.
85. One-pot synthesis of functionalized carbazoles via a CAN-catalyzed multicomponent process comprising a C–H activation step / J. F. González, D. Rocchi, T. Tejero, P. Merino, J. C. Menéndez // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – P. 7492–7502. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01199.

86. A one-pot synthesis of 7-phenylindolo[3,2-*a*]carbazoles from indoles and β -nitrostyrenes, via an unprecedented reaction sequence / G. Dupeyre, P. Lemoine, N. Ainseba, S. Michel, X. A. Cachet / *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V. 9. – P. 7780–7790. DOI: 10.1039/C1OB06108A.
87. A Palladium-Catalyzed Oxidative Cycloaromatization of Biaryls with Alkynes Using Molecular Oxygen as the Oxidant / Z. Shi, S. Ding, Y. Cui, N. A. Jiao // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 7895–7898. DOI: 10.1002/anie.200903975.
88. Facile synthesis of indolo[3,2-*a*]carbazoles via Pd-catalyzed twofold oxidative cyclization / C. Yang, K. Lin, L. Huang, W.-d. Pan, S. Liu // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2016. – V. 12. – P. 2490–2494. DOI: 10.3762/bjoc.12.243.
89. Synthesis of Carbazoles and Carbazole-Containing Heterocycles via Rhodium-Catalyzed Tandem Carbonylative Benzannulations / W. Song, X. Li, K. Yang, X.-L. Zhao, D. A. Glazier, B.-M. Xi, W. Tang // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – P. 2930–2942. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00212.
90. Bergman, J. Indolocarbazole natural products: occurrence, biosynthesis, and biological activity / J. Bergman, T. Janosik, N. Wahlstrom // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2001. – V. 80. – P. 1–71. DOI: 10.1016/S0065-2725(01)80012-X.
91. J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle. *J. Chem. Soc.* – 1965. – P. 4831–4837. DOI: jr9650004831.
92. Tjipanazoles, new antifungal agents from the blue-green alga *Tolypothrix tjipanasensis* // R. Bonjouklian, T. A. Smitka, L. E. Doolin, R. M. Molloy, M. Debono, S. A. Shaffer, R. E. Moore, J. B. Stewart, G. M. L. Patterson // *Tetrahedron.* – 1991. – V. 47. – P. 7739–7750. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)81932-3.
93. Kuethe, J. T. Effective strategy for the preparation of indolocarbazole aglycons and glycosides: Total synthesis of tjipanazoles B, D, E, and I / J. T. Kuethe, A. Wong, I. W. Davies // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – P. 3721–3723. DOI: 10.1021/ol035418r.
94. Biindolyl-based molecular clefts that bind anions by hydrogen-bonding interactions / K.-J. Chang, M. K. Chae, C. Lee, J.-Y. Lee, K.-S. Jeong // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – V. 47. – P. 6385–6388. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.06.157.
95. Synthesis of 3,3'-disubstituted-2,2'-biindolyls through sequential palladium-catalysed reactions of 2,2,2-trifluoro-N-(2-(4-[2,2,2-trifluoro-acetyl-amino]-phenyl)-buta-1,3-diynyl)-phenyl)-acetamide with organic halides / triflates / G. Abbiati, A. Arcadi, E. Beccalli, G. Bianchi, F.

- Marinelli, E. Rossi / *Tetrahedron* – 2006. – V. 62. – P. 3033–3039. DOI: 10.1016/j.tet.2006.01.041.
96. Hu, Y.-Z. An Efficient and General Synthesis of Indolo[2,3-*a*]carbazoles Using the Fischer Indole Synthesis / Y.-Z. Hu, Y.-Q. Chen / *Synlett.* – 2005. – V. 42–48. DOI: 10.1055/s-2004-835667.
97. Indole Pigments from the Fruiting Bodies of the Slime Mold *Arcyria denudata* / W. Steglich, B. Steffan, L. Kopanski, G. Eckhardt / *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1980. – V. 19. – P. 459–460. DOI: 10.1002/anie.198004591.
98. New synthesis of arcyriaflavin-A via silyl enol ether-mediated and Fischer indolisations / D. Alonso, E. Caballero, M. Medarde, F. Tomer // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – P. 4839–4841. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.05.075.
99. Curiel, D. Indolocarbazoles: a new family of anion sensors / D. Curiel, A. Cowley, P. D. Beer // *Chem. Commun.* – 2005. – V. 236–238. DOI: 10.1039/B412363H.
100. Kuethe, J. T. Formal [4+2] cycloaddition reactions of N-sulfonyl-2,2'-biindoles: synthesis of indolo[2,3-*a*]carbazoles and indigo azines / J. T. Kuethe, I. W. Davies // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – P. 4009–4012. DOI: 10.1016/j.tetlet.2004.03.178.
101. Bergman, J. 2,2'-Biindolyl Revisited. Synthesis and Reactions / J. Bergman, E. Koch, B. Pelcman // *Tetrahedron* – 1995. – V. 51. – P. 5631–5642. DOI: 10.1016/0040-4020(95)00223-U.
102. Syntheses of (-)-(7S)- and (+)-(7R)-K252a dimers / K. Tamaki, E.W. D. Huntsman, D. T. Petsch, J. L. Wood // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43. – P. 379–382. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)02166-9.
103. Staurosporine, a potent inhibitor of phospholipid / Ca^{2+} dependent protein kinase / T. Tamaoki, H. Nomoto, I. Takahashi, Y. Kato, M. Morimoto, K. Tomita // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1986. – V. 135. – P. 397–402. DOI: 10.1016/0006-291X(86)90008-2.
104. A short synthesis of staurosporinone (K-252c) / S. P. Gaudencio, M. M. M. Santos, A. M. Lobo, S. Prabhakar // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44. – P. 2577–2578. DOI: 10.1016/S0040-4039(03)00279-X.
105. Synthetic, Spectroscopic, and X-ray Crystallographic Studies of [1,2,7,8]Tetrathiacyclododecino[4,3-*b*:5,6-*b'*:10,9-*b''*:11,12-*b'''*]tetraindoles / T. Janosik, J. Bergman, I. Romero, B. Stensland, C. Stelhandske, M. M. B. Marques, M. M. M. Santos, A. M.

- Lobo, S. Prabhakar, M. F. Duarte, M. H. Florencio // *Eur. J. Org. Chem.* – 2002. – P. 1392–1396. DOI: 10.1002/1099-0690(200204)2002:8<1392::AID-EJOC1392>3.0.CO;2-%23.
106. Bergman, J. Transformation of isatin with P_4S_{10} to pentathiepino[6,7-*b*]indole in one step / J. Bergman, C. Stelhandske // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V. 35. – P. 5279–5282. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)77084-5.
107. A novel synthesis of arcyriaflavin-A via an intramolecular sulfur extrusion reaction / M. M. B. Marquez, M. M. M. Santos, A. M. Lobo, S. Prabhakar / *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 9835–9838. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)01782-2.
108. Easy Access to Aryl- and Heteroaryl-Annulated[*a*]carbazoles by the Indium-Catalyzed Reaction of 2-Arylindoles with Propargyl Ethers / T. Tsuchimoto, H. Matsubayashi, M. Kaneko, E. Shirakawa, Y. Kawakami // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 1336–1340. DOI: 10.1002/anie.200462280.
109. Benzannulation reactions of Fischer carbene complexes for the synthesis of indolocarbazoles / C. A. Merlic, Y. You, D. M. McInnes, A. L. Zechman, M. M. Miller, Q. Deng // *Tetrahedron* – 2001. – V. 57. – P. 5199–5212. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00360-X.
110. Metathesis reactions for the synthesis of ring-fused carbazoles / S. C. Pelly, C. J. Parkinson, W. A. L. van Otterlo, C. B. de Koning // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – P. 10474–10481. DOI: 10.1021/jo051826s.
111. A New Route to the Synthesis of Indolo[2,3-*a*]carbazoles / A. Banerji, D. Bandyopadhyay, B. Basak, P. K. Biswas, J. Banerji, A. Chatterjee // *Chem. Lett.* – 2005. – V. 34. – P. 1500–1501. DOI: 10.1246/cl.2005.1500.
112. Cai X. Combined Directed Ortho and Remote Metalation–Cross-Coupling Strategies. General Method for Benzo[*a*]carbazoles and the Synthesis of an Unnamed Indolo[2,3-*a*]carbazole Alkaloid / X. Cai, V. Snieckus // *Org. Lett.* – 2004. – V. 6. – P. 2293–2295. DOI: 10.1021/ol049780x.
113. Faul, M. M. Synthesis of rebeccamycin and 11-dechlororebeccamycin / M. M. Faul, L. L. Winneroski, C. A. Krumrich // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 6053–6058. DOI: 10.1021/jo980513c.
114. Roy, S. Synthesis of N-alkyl substituted bioactive indolocarbazoles related to Gö6976 / S. Roy, A. Eastman, G. W. Gribble // *Tetrahedron* – 2006. – V. 62. – P. 7838–7845. DOI: 10.1016/j.tet.2006.05.049.

115. Roy, S. Synthesis of 7-keto-Gö6976 (ICP-103) / S. Roy, A. Eastman, G. W. Gribble // *Synth. Commun.* – 2005. – V. 35. – P. 595–601. DOI: 10.1081/SCC-200049803.
116. Roy, S. Synthesis of bisindolymaleimides related to GF109203x and their efficient conversion to the bioactive indolocarbazoles / S. Roy, A. Eastman, G. W. Gribble // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – V. 4. – P. 3228–3234. DOI: 10.1039/B607504E.
117. Witulski, B. Synthesis of indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazoles by oxidative cyclization of bisindolymaleimides with a rhodium (III)-copper (II) catalytic system / B. Witulski, T. Schweikert // *Synthesis* – 2005. – V. 1959–1966. DOI: 10.1055/s-2005-869977.
118. Practical synthesis of the rebeccamycin aglycone and related analogs by oxidative cyclization of bisindolymaleimides with a Wacker-type catalytic system / J. Wang, M. Rosingana, D. J. Watson, E. D. Dowdy, R. P. Discordia, N. Soundarajan, W.-S. Li // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42. – P. 8935–8937. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)02021-4.
119. Faul, M. M. Phenylodine (III) bis (trifluoroacetate)-mediated oxidation of bisindolymaleimides to indolo[2,3-*a*]carbazoles / M. M. Faul, K. A. Sullivan // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42. – P. 3271–3273. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00453-1.
120. Computer-Aided Rational Drug Design: A Novel Agent (SR13668) Designed to Mimic the Unique Anticancer Mechanisms of Dietary Indole-3-Carbinol to Block Akt Signaling / W.-R. Chao, D. Yean, K. Amin, C. Green, L. Jong // *J. Med. Chem.* – 2007. – V. 50. – P. 3412– 3415. DOI: 10.1021/jm070040e.
121. Evaluation of chemopreventive agents for genotoxic activity / R. S. Doppalapudi, E. S. Riccio, L. L. Rausch, J. A. Shimon, P. S. Lee, K. E. Mortelmans, I. M. Kapetanovic, J. A. Crowell, J. C. Mirsalis // *Mutat. Res.* – 2007. – V. 629. – P. 148–160. DOI: 10.1016/j.mrgentox.2007.02.004.
122. Martin, A. E. Novel Method for the Synthesis of 6,12-Dihydro-2-Methylindolo[2,3-*b*]Carbazol-6-Ones / A. E. Martin, K. J. R. Prasad // *Synth. Commun.* – 2008. – V. 38. – P. 1778–1783. DOI: 10.1080/00397910801989535.
123. Synthesis of indolocarbazole quinones: potent aryl hydrocarbon receptor ligands / J. Bergman, N. Wahlstrom, L. N. Yudina, J. Tholander, G. Lidgren // *Tetrahedron* – 2002. – V. 58. – P. 1443–1452. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00006-6.
124. Katritzky, A. R. Carbon dioxide: A reagent for the protection of nucleophilic centers and the simultaneous activation of alternative locations to electrophilic attack: Part I. A new synthe-

- ic method for the 2-substitution of 1-unsubstituted indoles / A. R. Katritzky, K. Akutagawa // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26. – P. 5935–5938. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)98265-0.
125. Miki, Y. Synthesis and Diels-Alder Reaction of 4-Benzyl-1-tert-butyldimethylsiloxy-4H-furo[3,4-*b*]indole: Synthesis of Murrayquinone-A / Y. Miki, H. Hachiken // *Synlett* – 1993. – P. 333–334. DOI: 10.1055/s-1993-22444.
126. Desarbre, E. Synthesis of symmetric and non-symmetric indolo[2,3-*c*]carbazole derivatives: preparation of indolo[2,3-*c*]pyrrolo[3,4-*a*]carbazoles / E. Desarbre, J. Bergman // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1998. – V. 1. – P. 2009–2016. DOI: 10.1039/A802852D.
127. Rebeccamycin analogues from indolo[2,3-*c*]carbazole / A. Voldoire, M. Sancelme, M. Prudhomme, P. Colson, C. Houssier, C. Bailly, S. Leronce, S. Lambel // *Bioorg. Med. Chem.* – 2001. – V. 9. – P. 357–365. DOI: 10.1016/S0968-0896(00)00251-0.
128. Indium-catalyzed annulation of 3-aryl- and 3-heteroarylindoles with propargyl ethers: synthesis and photoluminescent properties of aryl- and heteroaryl[*c*]carbazoles / Y. Nagase, H. Shirai, M. Kaneko, E. Shirakawa, T. Tsuchimoto // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – V. 11. – P. 1456–1459. DOI: 10.1039/C3OB27407A.
129. Viji, M. RuCl₃/SnCl₂ mediated synthesis of pyrrolo[2,3-*c*]carbazoles and consequent preparation of indolo[2,3-*c*]carbazoles // M. Viji, R. Nagarajan // *Tetrahedron* – 2012. – V. 68. – P. 2453–2458. DOI: 10.1016/j.tet.2012.01.070.
130. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of novel 6,12-di(thiophen-2-yl) substituted indolo[3,2-*b*]carbazoles / R. A. Irgashev, A. Yu. Teslenko, E. F. Zhilina, A. V. Schepochkin, O. S. El'tsov, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // *Tetrahedron* – 2014. – V. 70. – I. 31. – P. 4685-4696. DOI:10.1016/j.tet.2014.04.093.
131. Lewis Acid-Catalyzed Annulation of Propargylic Alcohols with (*Z*)-2-Styryl-1H-Indoles / X.-S. Li, Y.-P. Han, X.-Y. Zhu, Y. Xia, W.-X. Wei, M. Li, Y.-M. Liang // *Advanced Synthesis & Catalysis* – 2018. – V. 360. – I. 22. – P. 4441-4445. DOI:10.1002/adsc.201800907.
132. Two-photon absorption and optical power limiting properties of ladder-type tetraphenylene cored chromophores with different terminal groups / C. Tang, Q. Zheng, H. Zhu, L. Wang, S.-C. Chen, E. Ma and X. Chen // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1. – P. 1771-1780 DOI: 10.1039/c2tc00780k.
133. Probe exciplex structure of highly efficient thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes / T.-C. Lin, M. Sarma, Y.-T. Chen, S.-H. Liu, K.-T. Lin, P.-Y. Chiang, W.-

- T. Chuang, Y.-C. Liu, H.-F. Hsu, W.-Y. Hung, W.-C. Tang, K.-T. Wong, P.-T. Chou // *Nature Communications* – 2018. – V. 9. – I. 1. – P. 1-8. DOI: 10.1038/s41467-018-05527-4.
134. Zhang S. Nitration of carbazole and N-alkylcarbazoles / S. Zhang, D. Zhou, J. Yang // *Dyes and Pigments* – 1995. – V. 27. – I. 4. – P. 287-296. ISSN: 0143-7208.
135. 9-Nitroanthracene / C. E. Braun, C. D. Cook, C. Merritt Jr., J. E. Rousseau // *Organic Syntheses* – 1951. – V. – 31. – P. 77-79. DOI:10.15227/orgsyn.031.0077.
136. Alkyl thioether activation of the nitro displacement by alkanethiol anions. A useful process for the synthesis of poly[(alkylthio)benzenes] / P. Cogolli, L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco // *Journal of Organic Chemistry* – 1979. – V. 44. – I. 15. – P. 2636-2642. DOI: 10.1021/jo01329a010.
137. Klauk, H. Ed. *Organic Electronics II* – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany – 2012.
138. C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen / *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 6817–6855. DOI: 10.1021/cr100052z.
139. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications / C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 2367–2371. DOI: 10.1002/adma.201004554.
140. J.C.S. Costa, R.J.S. Taveira, C.F.R.A.C. Lima, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos // *Optical band gaps of organic semiconductor materials* // *Opt. Mater. (Amst).* – 2016. – V. 58. – P. 51–60. DOI :10.1016/J.OPTMAT.2016.03.041.
141. Meech S.R. Photophysics of some common fluorescence standards / S.R. Meech, D. Phillips // *J. Photochem.* – 1983. – V. 23. – P. 193–217. DOI: 10.1016/0047-2670(83)80061-6.
142. N.A. Borisevich, V.V. Zelinsky, B.S. Neporent. *Reports of USSR Academy of Sciences.* – 1954. – V. 94. – P. 37–39.

