

Санкт-Петербургский государственный университет

ЯКУБЕНКО Артем Алексеевич

Выпускная квалификационная работа

***Полилитийнафталины: разработка методов синтеза и исследование
реакционной способности***

Уровень образования: бакалавриат

Направление 04.03.01 «Химия»

Основная образовательная программа СВ.5014.2019 «Химия»

Научный руководитель:
профессор кафедры физической
органической химии, д.х.н.,
Толстой Петр Михайлович

Рецензент: профессор кафедры
органической химии, д.х.н.,
Новиков Михаил Сергеевич

Санкт-Петербург

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	6
1.1. Галоген-литиевый обмен.....	6
1.1.1. Механизмы обмена галогена на литий.....	6
1.1.2. Общие сведения об однократном галоген-литиевом обмене	8
1.1.3. Многократный обмен галоген-литий	14
1.2. C-N литиирование.....	17
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	25
2.1. Получение <i>перу</i> -дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина и исследование его реакционной способности	25
2.2. Исследование галоген-литиевого обмена в полибром- <i>перу</i> - диаминонафталинах.....	30
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	49
3.1. Общие сведения	49
3.2. Методики получения соединений	50
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	67
БЛАГОДАРНОСТИ	69
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	70
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	93

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА – рентгеноструктурный анализ

ДМСО – диметилсульфоксид

ТМЭДА (TMEDA) – тетраметилэтилендиамин

NBS – *N*-бромсукцинимид

HRMS-ESI – масс-спектрометрия высокого разрешения с электроспрей
ионизацией

ТСХ – тонкослойная хроматография

ДМФА – диметилформамид

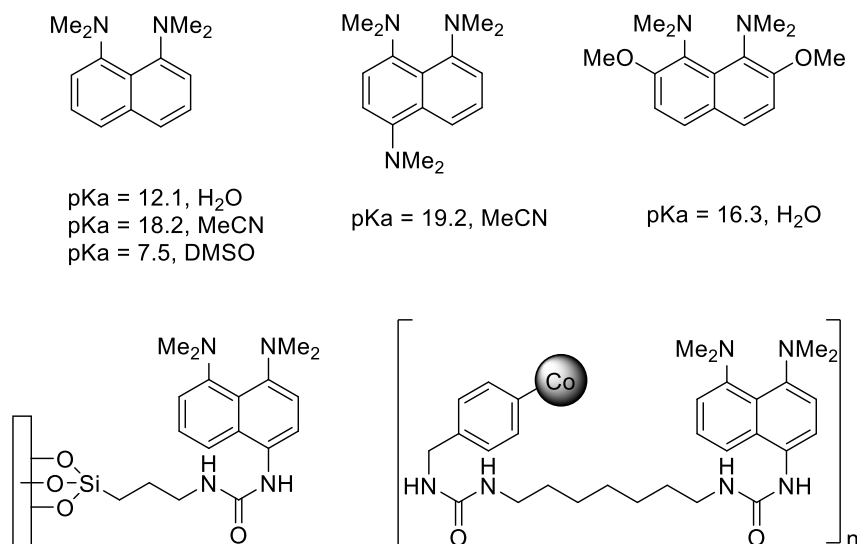
ДМК – диметилкарбонат

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии литийорганические соединения являются незаменимым инструментом органического синтеза: обработка подходящими реагентами позволяет строить связи между углеродом и почти каждым элементом периодической таблицы и вводить в углеродное ядро самые разнообразные функциональные группы [1–9]. Ввиду своей универсальности литийорганические реагенты используются для целей молекулярного дизайна [10–13], полного синтеза [14], получения новых материалов [15]. Понимание закономерностей, лежащих в основе методов синтеза и реакционной способности литийорганических соединений, позволяет рационально осуществлять получение литийорганических соединений.

Самые распространенные методы получения литийорганических соединений – галоген-литиевый обмен и прямое C-H литиирование. Последний метод наиболее интересен в настоящее время, поскольку он позволяет получать литийорганические соединения напрямую, минуя стадию синтеза органилгалогенида. К настоящему времени известны три основных эффекта, контролирующие региоселективность образования литийорганических соединений: наличие направляющей группы, стерическая доступность, эффективность «электронного слива» (англ. electron sink).

За последние девять десятилетий указанные особенности были исследованы в ряду производных бензола весьма подробно [2]. Однако имеется лишь небольшой круг работ, посвященных изучению факторов образования и стабилизации конденсированных литийаренов, а работ в области полилитийаренов и вовсе единицы (см. литературный обзор). При этом литийорганические реагенты на основе конденсированных аренов играют важную роль в получении структурно жестких систем. К последним, например, относятся производные 1,8-бис(диметиламино)нафталина, также известного как «протонная губка» – сильные малонуклеофильные органические основания, широко применяемые в прикладной химии и в фундаментальных исследованиях явления прочных водородных связей [16–24].



нафталиновые "протонные губки" и материалы на их основе

Вышесказанное определяет цель настоящей работы: исследовать особенности синтеза и реакционной способности полилитий производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и родственных соединений.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить возможность второго металлирования 4-литий-1,8-бис(диметиламино)нафталина для получения 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина и исследовать реакционную способность последнего;
2. Изучить галоген-литиевый обмен в 2,4,5,7-тетрабром-1,8-бис(диметиламино)нафталине и 4,6,7,9-тетрабром-2,3-дигидро-1*H*-перимидине и установить факторы, влияющие на порядок и селективность этого обмена.

Работа состоит из литературного обзора, посвященного методам синтеза полициклических литийаренов, обсуждения полученных в ходе выполнения работы результатов и экспериментальной части, в которой представлены детальные методики получения всех исследованных в работе соединений.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

«Методы синтеза полициклических литийаренов»

1.1. Галоген-литиевый обмен

Галоген-литиевый обмен, впервые разработанный Карлом Циглером [25], сегодня является одним из основных методов получения литийорганических соединений [2]. Этот процесс был подробно исследован на протяжении последних девяти десятилетий на многочисленных литийпроизводных бензольного ряда. В это же время факторы, оказывающие влияние на галоген-литиевый обмен в конденсированных системах (нафталины, антрацены и т.д.) почти не изучены, не смотря на тот факт, что получение их литийпроизводных активно исследуется, а сами соединения широко применяются. В данном разделе будет рассмотрен механизм галоген-литиевого обмена и обобщены сведения о применении этого метода для синтеза моно- и дилитийпроизводных конденсированных аренов.

1.1.1. Механизмы обмена галоген-литий

На сегодняшний день предложено три механизма протекания обмена галогена на литий: радикальный, нуклеофильный и четырехцентровый перициклический [26]. Независимо от дискусионности вопроса о механизме в тех или иных случаях, в литературе описаны неопровержимые доводы в пользу первых двух, в то время как последний носит скорее историческое значение.

В 1956 году Брайс-Смит показал, что в ходе взаимодействия *n*-бутиллития с *n*-бутилбромидом в среде кумола происходит образование радикальных частиц. Так при нагревании данной смеси в кумоле происходит образование 2,3-диметил-2,3-дифенилбутана, который может сформироваться только в результате рекомбинации соответствующих радикалов (схема 1) [27].

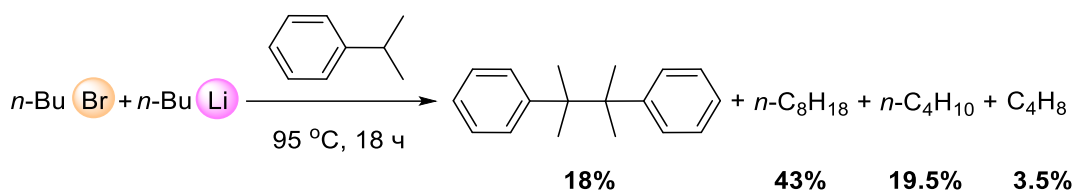


Схема 1. Эксперимент Брайса-Смита

Позднее, в 1969 году Фишер доказал наличие радикалов в серии смесей алкилгалогенидов и литийорганических соединений при помощи спектроскопии электронного-парамагнитного резонанса [28].

В настоящее время считается, что в основе радикального механизма лежит процесс одноэлектронного переноса с исходного литийорганического соединения R^1Li на галогенпроизводное с образованием двух ион-радикалов, которые при диссоциации образуют четыре частицы: катион, анион и два радикала. Дальнейшая судьба радикалов зависит от их строения и условий реакции и может сопровождаться перегруппировкой, диспропорционированием, протолизом или взаимодействием с литийорганическим реагентом. Именно последнее превращение обуславливает формирование нового литийорганического соединения R^2Li (схема 2).

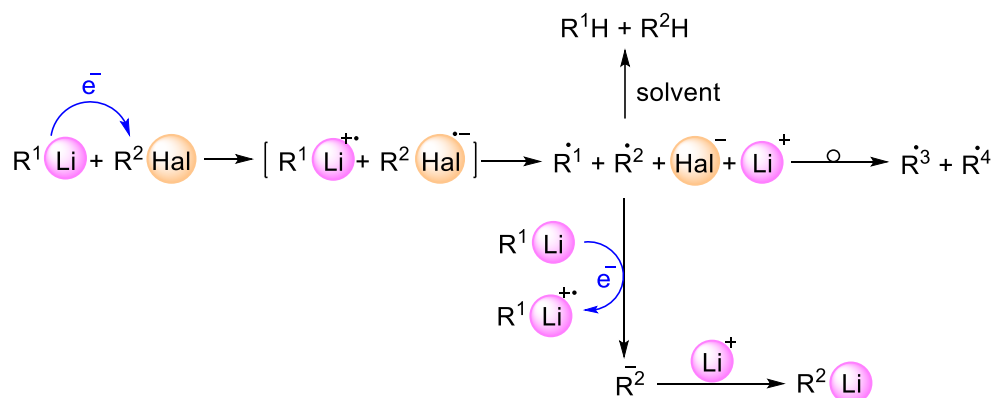


Схема 2. Радикальный механизм галоген-литиевого обмена

Нуклеофильный механизм галоген-литиевого обмена был впервые предложен Гилманом в 1951 году и заключается в нуклеофильной атаке литийорганического соединения на атом галогена с образованием так называемого «атного» комплекса (англ. «ate-complex») (схема 3). Последующее отщепление карбаниона приводит к образованию литийорганического соединения [29].

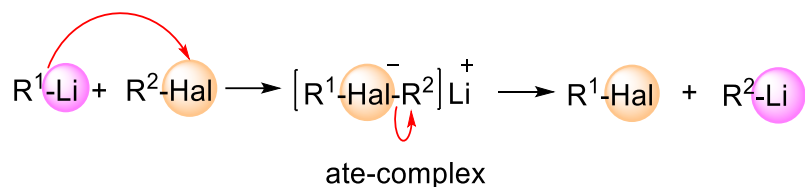


Схема 3. Нуклеофильный механизм галоген-литиевого обмена

Эlegantное доказательство данного механизма было проведено Фамхамом и Калабресе. Им удалось выделить комплекс **1** и подтвердить его структуру методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (схема 4) [30].

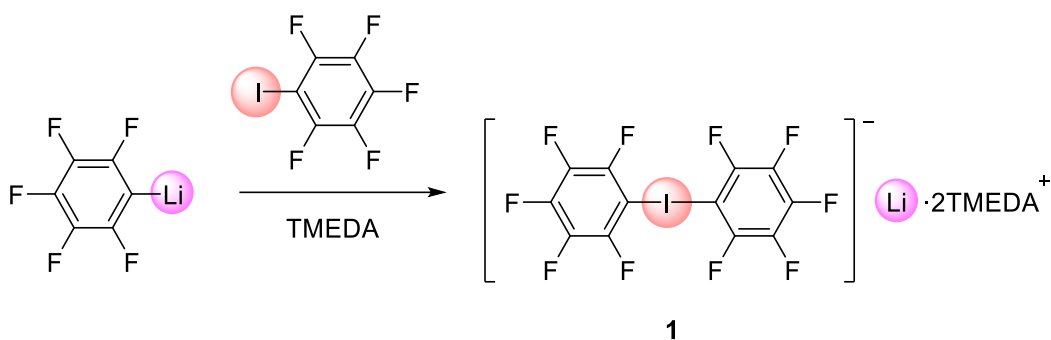


Схема 4. Получение «атного» комплекса 1

Модель четырехцентрового перициклического механизма была изложена наиболее емко Уэйкфилдом в 1974 году. Согласно данной теории, первый этап включает координацию типа «голова-к-хвосту», за которой следуют согласованный разрыв и образование связей (схема 5) [31]. Несмотря на почти пол века существования, эта модель так и не получила убедительного экспериментального подтверждения. Роджерс и Хук предполагали, что обмен по этому механизму может являться лимитирующей стадией обмена *n*-бутиллития с производными бромбензола. Однако, авторы также отмечают, что результаты кинетических экспериментов не соответствуют утверждению о том, что разрыв и образование связей в перициклическом комплексе является согласованным процессом [32].

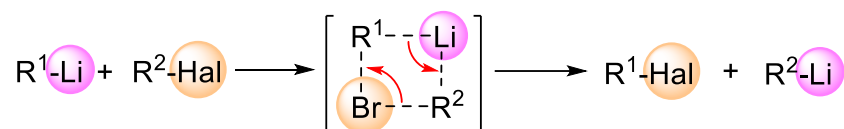


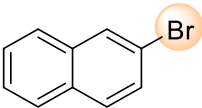
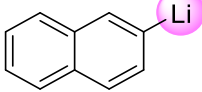
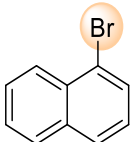
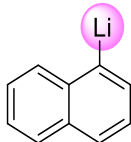
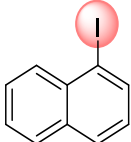
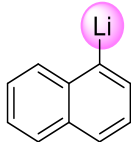
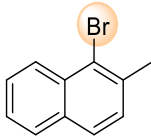
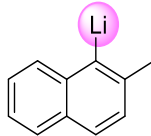
Схема 5. Перициклический механизм галоген-литиевого обмена

1.1.2. Общие сведения об однократном галоген-литиевом обмене

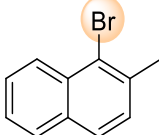
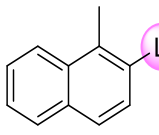
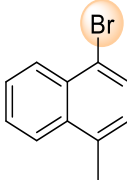
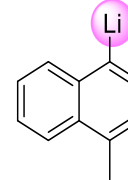
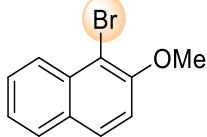
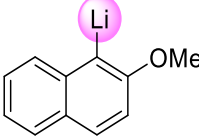
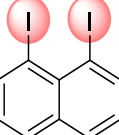
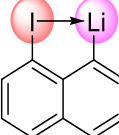
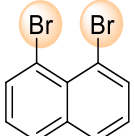
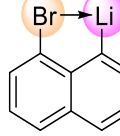
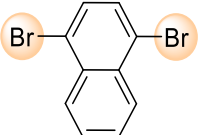
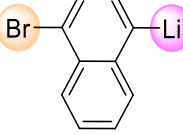
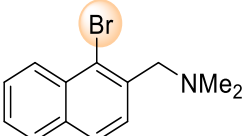
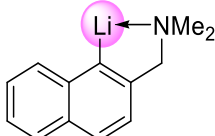
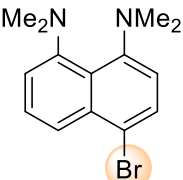
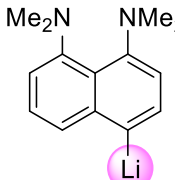
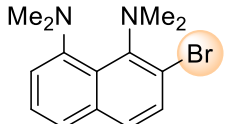
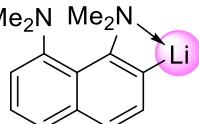
На сегодняшний день круг литийароматических соединений, получаемых путем галоген-литиевого обмена невероятно широк, а основное ограничение метода связано с принципиальной возможностью получения галогенаренов. На сегодняшний день с использованием этого подхода получены и задокументированы 28 монолитийпроизводных конденсированных аренов (таблица 1). Среди них есть как производные нафталина (№1-21), так и других конденсированных систем (№22-28). Здесь следует отметить, что во многих работах стадию образования литийорганического реагента даже не указывают, подразумевая, что протекающие процессы очевидны и не требуют пояснения. Данное обстоятельство в свою очередь

существенно затрудняет поиск литературы по теме галоген-литиевого обмена с использованием электронных поисковых ресурсов (SciFinder, Reaxys).

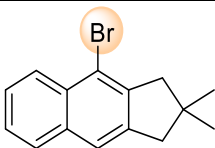
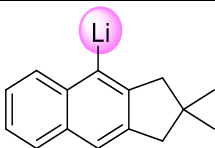
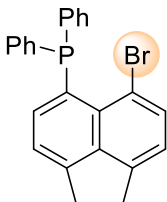
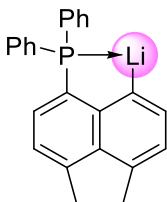
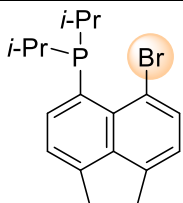
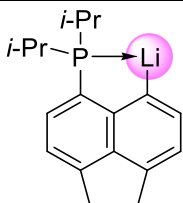
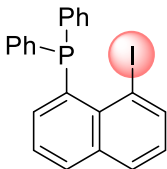
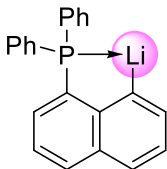
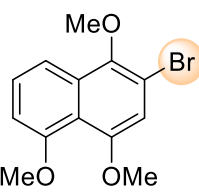
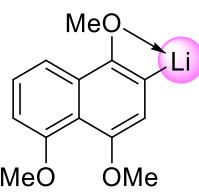
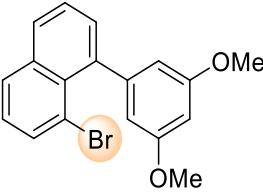
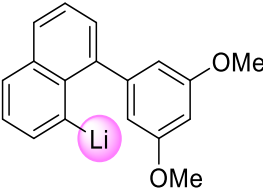
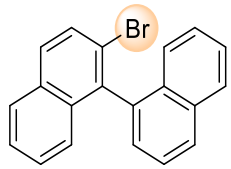
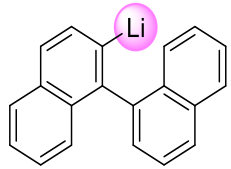
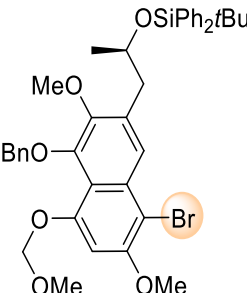
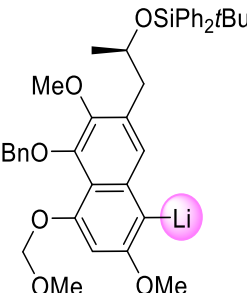
Таблица 1. Сведения об однократном галоген-литиевом обмене в галогенпроизводных конденсированных аренов.

№	Субстрат	Реагент	Условия	Продукт	Ссылка
1		<i>n</i> -BuLi	0 °С, ТГФ, 2 ч; 0 °С, Et ₂ O, 30 мин; -10 °С, ТГФ, 30 мин; -78 °С, Et ₂ O, 15 мин; -78 °С, ТГФ, 1 ч; -78 °С, ТГФ, 30 мин; -78 °С, ТГФ, 2 ч; -78 °С, ТГФ/толуол, 1 ч; -78 °С, Et ₂ O, 30 мин, затем 30 мин при 25 °С		[13] [33] [34] [35] [10] [36] [37] [38] [39]
		<i>t</i> -BuLi	0 °С, Et ₂ O, 5 мин		[40]
2		<i>n</i> -BuLi	25 °С, Et ₂ O, 1 ч; 0 °С, Et ₂ O, 30 мин; -78 °С, ТГФ, 30 мин; -78 °С, ТГФ, 1 ч; -78 °С, Et ₂ O, 30 мин; -78 °С, Et ₂ O, 30 мин, затем 30 мин при 25 °С		[41] [33] [42,43] [44–46] [47] [39]
		<i>t</i> -BuLi	25 °С, циклогексан, 20 ч; 0 °С, 99% пентан + 1% ТГФ, 30 мин; -78 °С, ТГФ, 45 мин		[48] [49] [50]
3		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, 2-Ме-ТГФ, 30 мин		[51]
4		<i>n</i> -BuLi	25 °С, Et ₂ O, 1 ч		[52,53]
		<i>t</i> -BuLi	-75 °С, Et ₂ O, 1 ч		[54]

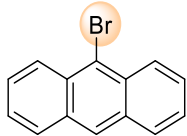
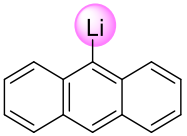
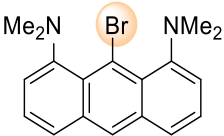
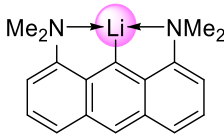
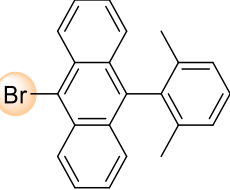
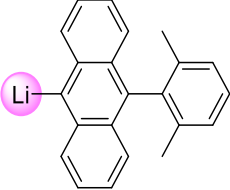
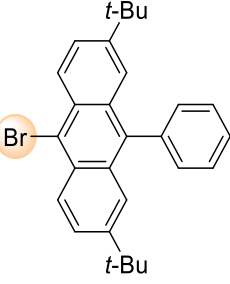
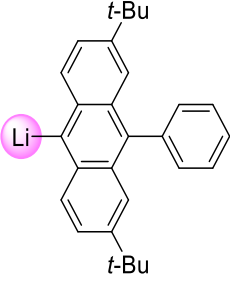
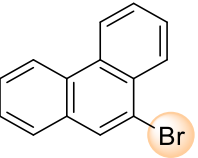
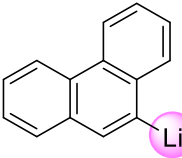
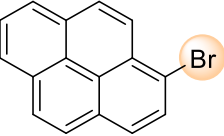
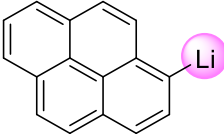
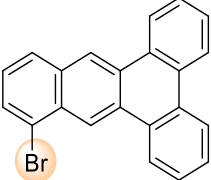
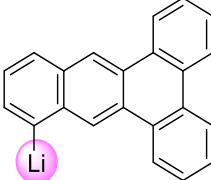
Продолжение таблицы 1

5		<i>t</i> -BuLi	-78 °С, толуол, 1 ч		[55]
6		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, Et ₂ O, 30 мин		[56]
7		<i>n</i> -BuLi	0 °С, Et ₂ O, 90 мин 25 °С, ТГФ, 30 мин		[54] [57–59]
8		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ, 1,5 ч; -30 °С, Et ₂ O, 20 мин		[60] [61]
9		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, Et ₂ O, 1 ч		[62]
10		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ, 1 ч		[63]
11		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, пентан, 3 ч; -78 °С, ТГФ, 1 ч		[64] [65]
12		<i>n</i> -BuLi	-24 °С, гексан, 1 ч; -20 °С, Et ₂ O, 1 ч		[66,67] [68]
13		<i>n</i> -BuLi	-20 °С, гексан, 1 ч; -20 °С, Et ₂ O, 20 мин; -60 °С, гексан, 30 мин.		[68] [17] [67]

Продолжение таблицы 1

14		<i>n</i> -BuLi	25 °С, Et ₂ O, 10 мин.		[69]
15		<i>n</i> -BuLi	25 °С, толуол, 15 мин;		[11] [70,71]
		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	20 °С, толуол, 1 ч Et ₂ O, 2 ч при -78 °С, 1 ч при 25 °С		[72]
16		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ, 3,5 ч		[73]
17		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ, 30 мин; -50 °С, Et ₂ O, 3 ч		[74] [60]
18		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, 2-Ме-ТГФ		[75]
19		<i>n</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ, 1 ч		[74]
20		<i>t</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ		[76]
21		<i>t</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ, 1 ч		[77]

Продолжение таблицы 1

22		<i>n</i> -BuLi	-78 °C, Et ₂ O, 30 мин; -78 °C, ТГФ, 1 ч; -78 °C, ТГФ, 30 мин		[56] [78] [79]
		<i>t</i> -BuLi	-78 °C, Et ₂ O, 1 ч		[80]
23		<i>n</i> -BuLi	-78 °C, ТГФ, 1,5 ч		[81]
24		<i>n</i> -BuLi	-78 °C, Et ₂ O, 1 ч		[82]
25		<i>n</i> -BuLi	25 °C, Et ₂ O, 1 ч		[53]
26		<i>t</i> -BuLi	-78 °C, толуол, 1 ч		[55]
27		<i>n</i> -BuLi	-78 °C, ТГФ, 30 мин; -78 °C, ТГФ, 1 ч		[83] [52,84]
28		<i>n</i> -BuLi	25 °C, ТГФ, 30 мин		[85]

Отсутствие строгих кинетических экспериментов не позволяет проводить сравнения лёгкости превращений по литературным данным. Например, на получение 2-литийнафталина путем взаимодействия 2-бромнафталина с *n*-бутиллитием отводится от 15 минут до 2 часов, вне зависимости от температуры (таблица 1, №1). В то же время в литературе имеются сведения о практически мгновенно протекающем галоген-литиевом обмене. Это обстоятельство позволяет применять галоген-литиевый обмен

для проведения реакций в потоке, например при синтезе бороновых кислот (схема 6) [86]. Несмотря на большое количество таких «мгновенных» превращений, в большинстве публикаций приводится избыточное время реакции.

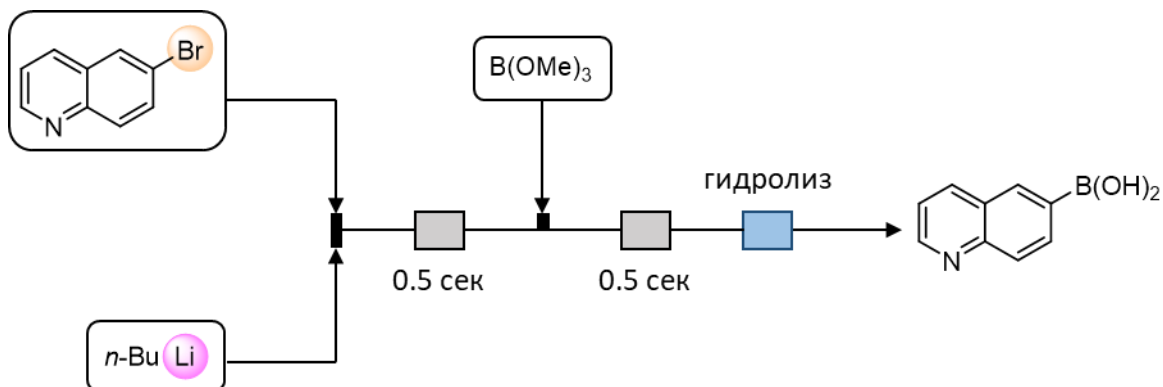


Схема 6. Галоген-литиевый обмен в поточном синтезе

Довольно часто реакцию галоген-литиевого обмена проводят при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом контексте важно отметить, что температура проведения реакции также оказывает существенное и неочевидное влияние на процесс обмена с участием литийорганических соединений. Последние присутствуют в растворах в виде сложных ассоциатов – димеров, тетрамеров, гексамеров и даже октамеров [87,88]. При этом при понижении температуры как правило наблюдается распад сложных ассоциатов на более простые. Так, например, фениллитий в растворе диэтилового эфира, присутствует в основном в виде тетрамеров при $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как при $-111\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается равновесие между тетрамерами и димерами [89]. Как следствие, литийорганические реагенты оказываются более реакционноспособными при пониженной температуре.

Важным аспектом процесса обмена галогена на литий является среда, в которой проводится синтез. В качестве растворителя часто используют малополярные апротонные растворители, такие как углеводороды (гексан, пентан, циклогексан, бензол, толуол), простые эфиры (диэтиловый эфир, ТГФ), а также смеси углеводородов с эфирами. При этом в углеводородных растворителях степень ассоциации литийорганических реагентов выше, чем в растворителях, способных выступать в качестве лигандов и способствующих деагрегации. Последнее обстоятельство приводит к повышению реакционной способности. Например, нам удалось установить, что образование 4-литий-1,8-бис(диметиламино)нафталина из соответствующего бромарена при действии *n*-бутиллития протекает легко и с большим выходом в среде

диэтилового эфира, в то время как проведение этой реакции в гексане требует длительного выдерживания, повышенной температуры и сопровождается пониженным выходом [68].

Использование *втор*-бутиллития или *трет*-бутиллития приводит к увеличению скорости обмена. Повышенная реакционная способность таких соединений обусловлена в первую очередь пониженной степенью агрегации. Например, в неполярной среде *n*-бутиллитий существует в форме гексамеров [90], в то время как *трет*-бутиллитий – в форме тетрамеров [91].

Наибольшее влияние на процесс литий-галогенного обмена природа атома галогена. На сегодняшний день не известно примеров замещения атома фтора или хлора на литий в конденсированных аценах, в это же время бромиды и иодиды являются наиболее широко используемыми органилгалогенидами для таких превращений. Важно отметить, что иодиды используются реже в сравнении с бромидами, что объясняется протеканием побочных процессов, таких как реакция Вюрца-Фиттига. Например, длительное выдерживание смеси 2-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталина с *n*-бутиллитием при комнатной температуре приводит к образованию 2-бутилпроизводного в качестве основного продукта (схема 7) [19]. Добавление ТМЭДА, понижающего степень агрегации литийорганических реагентов, способствует протеканию данной реакции.

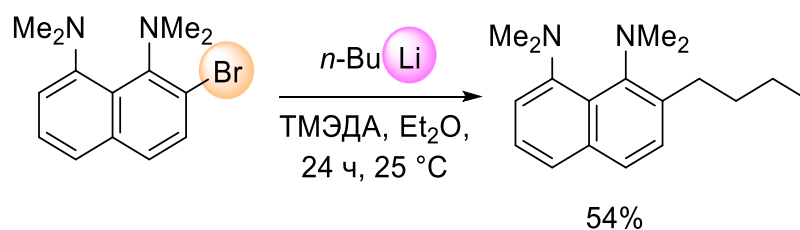


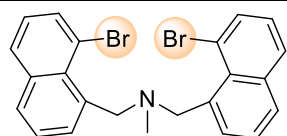
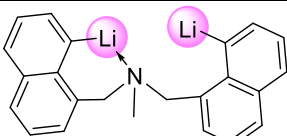
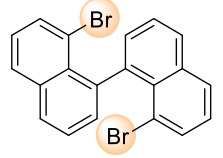
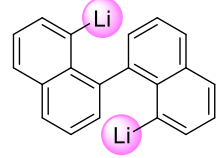
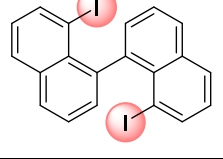
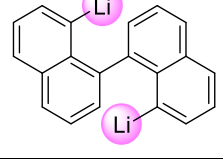
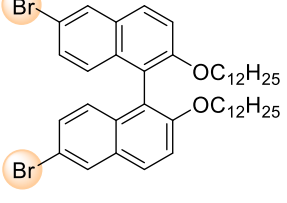
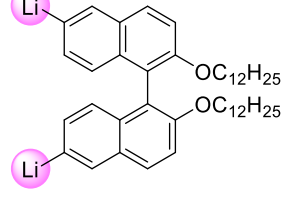
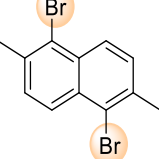
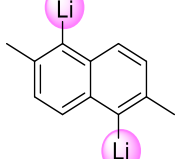
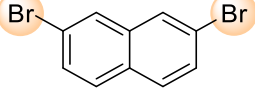
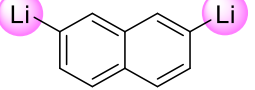
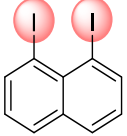
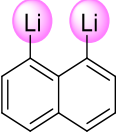
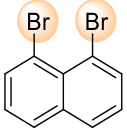
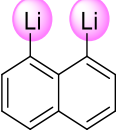
Схема 7

1.1.3. Многократный галоген-литиевый обмен

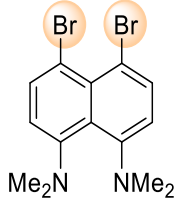
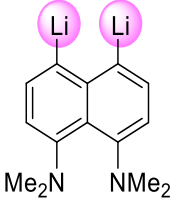
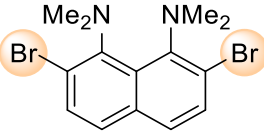
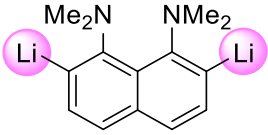
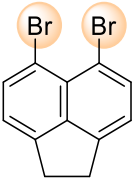
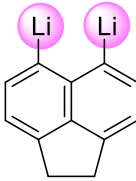
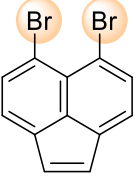
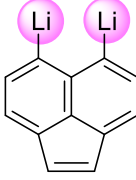
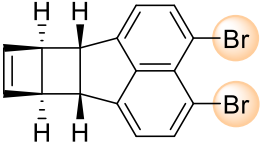
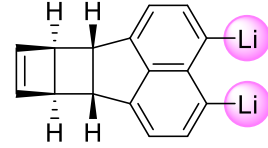
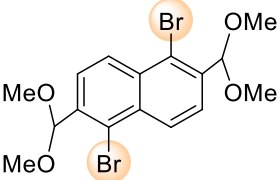
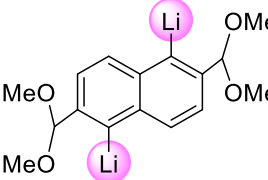
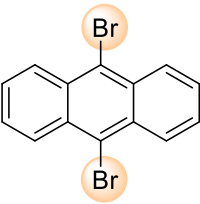
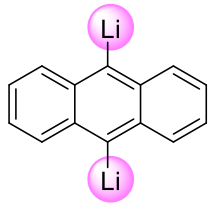
На сегодняшний день получено всего 15 продуктов двукратного галоген-литиевого обмена (таблица 2). Введение атома лития в ароматическое кольцо приводит к увеличению плотности отрицательного заряда на органическом остове молекулы, что свою очередь препятствует последующему галоген-литиевому обмену в случае отсутствия т. н. «электронного слива» (англ. Electron sink) – возможности перераспределения отрицательного заряда на электроноакцепторные группы или

атомы. Именно поэтому в большинстве случаев не происходит обмена более двух атомов галогена на литий в одном карбоцикле. В свою очередь, множественный галоген-литиевый обмен протекает довольно легко, если атомы галогена входят в разные (желательно не сопряженные) карбациклы одной молекулы (таблица 2, №1-4).

Таблица 2. Сведения о многократном галоген-литиевом обмене в галогенпроизводных конденсированных аренов.

№	Субстрат	Реагент	Условия	Продукт	Ссылка
1		<i>n</i> -BuLi	25 °С, Et ₂ O, 30 мин		[92]
2		<i>n</i> -BuLi	25 °С, гексан, 7 дней; -44 °С, Me ₂ O, 30 мин		[93] [94]
3		<i>t</i> -BuLi	-131 °С, Me ₂ O, 8 мин		[94]
4		<i>t</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ, 1 ч		[95]
5		<i>n</i> -BuLi	25 °С, бензол, 5 ч		[96]
6		<i>n</i> -BuLi	-60 °С, 30 мин, гексан/бензол		[67]
7		<i>n</i> -BuLi	0 °С, Et ₂ O, 10 мин		[97]
8		<i>n</i> -BuLi	25 °С, Et ₂ O, 10 мин; -60 °С, 30 мин, гексан/бензол		[98] [67]

Продолжение таблицы 2

9		<i>n</i> -BuLi	25 °С, гексан, 24 ч; –60 °С, 30 мин, бензол		[68] [67]
10		<i>n</i> -BuLi	–20 °С, Et ₂ O, 10 мин; –60 °С, 30 мин, гексан		[17,99] [67]
11		<i>n</i> -BuLi <i>t</i> -BuLi	25 °С, Et ₂ O, 10 мин; –10...–30 °С, Et ₂ O, 30 мин		[100] [101]
12		<i>n</i> -BuLi	–78 °С, ТГФ		[102]
13		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	–10 °С, Et ₂ O, 20 мин		[103]
14		<i>n</i> -BuLi	0 °С, Et ₂ O, 40 мин		[104]
15		<i>n</i> -BuLi	25 °С, Et ₂ O, 30 мин; –15 °С, Et ₂ O, 30 мин; –78 °С, ТГФ, 1 ч		[105] [106] [107]

Растворитель оказывает особенно сильное влияние на процесс множественного галоген-литиевого обмена. Так, проведение реакции в неполярной среде как правило приводит к образованию гетерогенной системы, поскольку первоначально образующийся монолитийарен зачастую не растворяется в неполярных растворителях. Так переход от эфира к гексану или бензолу приводит к увеличению времени реакции от 20 минут до почти 7 дней (таблица 2, №2, 9, 10).

В целом синтез литийпроизводных конденсированных систем с использованием литий-галогенного обмена изучен весьма скудно. Несмотря на заметное количество полученных моно- и дилитийаренов на сегодняшний день совершенно нет никаких обобщений о факторах, влияющих на их образование, таких как эффект направляющих групп, стерическое напряжение и эффект сопряжения. Сведения о применении такого подхода для синтеза три- и более литиированных конденсированных аренах и вовсе отсутствуют в литературе, за исключением наших работ (см. обсуждение результатов).

1.2. С-Н литиирование

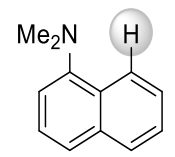
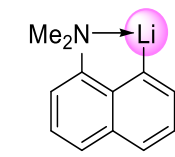
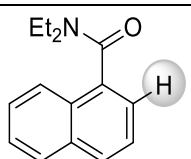
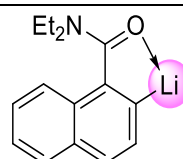
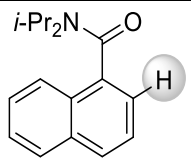
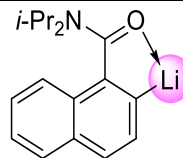
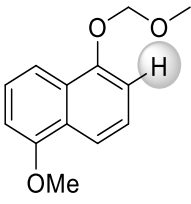
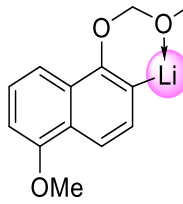
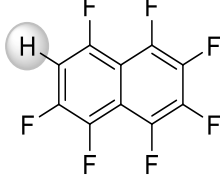
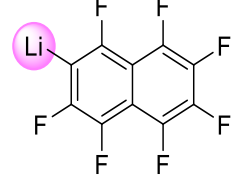
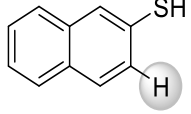
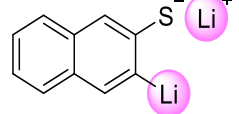
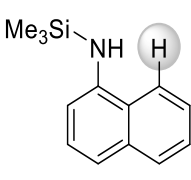
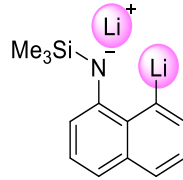
Литиирование, как частный случай металлирования, представляет собой замещение водорода на литий. Иногда в литературе его так и называют: водород-литиевый обмен [1,108]. Впервые обнаруженный Георгом Виттигом [109] и Генри Гилманом [110] в качестве побочного процесса, сегодня этот процесс является самым распространенным методом получения литийорганических соединений. Для применения этого метода не требуется предварительного введения в молекулу атома галогена, что является несомненным преимуществом. Однако у этого метода есть и существенное ограничение: для успешного применения данного подхода необходимо, чтобы С-Н кислотность металлируемого углеводорода была сопоставимой с основностью используемого реагента. При этом субстрат должен обладать возможностью стабилизировать образующийся отрицательный заряд. Современный арсенал высокоосновных литийорганических реагентов позволяет металлировать практически любые ароматические соединения, включая бензол [4,111].

Литиирование было весьма подробно исследовано на производных бензольного ряда, в то время как применение этого метода для функционализации конденсированных аренов насчитывает лишь несколько примеров. Данный раздел посвящен обобщению имеющихся данных о процессе С-Н литиирования полициклических ароматических соединений.

На сегодняшний день имеются сведения о 18 литийаренах, селективно полученных по реакции металлирования (таблица 3). Как видно, реакции металлирования протекают существенно медленнее литий-галогенного обмена и могут занимать от нескольких часов до нескольких дней. Как правило литиирование проводится при большей температуре чем галоген-литиевый обмен. Процесс

чувствителен к протолизу, что обуславливает выбор растворителей с низкой СН -кислотностью: гексан и реже — диэтиловый эфир. В качестве реагента часто используются смеси литийорганических соединений с ТМЭДА. Это увеличивает реакционную способность литийорганического соединения и ускоряет реакцию. Исключение составляют молекулы, имеющие в своем составе либо эффективные направляющие группы, либо сильные электроноакцепторы, повышающие СН -кислотность (таблица 3, №5).

Таблица 3. Сведения о многократном СН -литоировании в конденсированных аренях

№	Субстрат	Реагент	Условия	Продукт	Ссылка
1		<i>n</i> -BuLi	25 °С, гексан/Et ₂ O, 48 ч; 25 °С, Et ₂ O, 48 ч; 0 °С, Et ₂ O, 48 ч; 0 °С, Et ₂ O, 12 ч		[112] [113–115] [116] [117]
2		<i>sec</i> -BuLi/ ТМЭДА	-78 °С, Et ₂ O, 1 ч		[118]
3		<i>t</i> -BuLi	-78 °С, ТГФ		[119]
4		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	25 °С, Et ₂ O, 30 мин		[120]
5		MeLi	25 °С, Et ₂ O, 30 мин		[121]
6		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	25 °С, циклогексан, 24 ч		[122]
7		<i>n</i> -BuLi	Et ₂ O, 30 мин при -78 °С, 30 мин при 25 °С		[123]

Продолжение таблицы 3

8		<i>t</i> -BuLi	-20 °C, Et ₂ O, 2 ч		[124]
9		<i>t</i> -BuLi	-20 °C, Et ₂ O, 2 ч		[124]
10		<i>t</i> -BuLi/ ТМЭДА	25 °C, циклогексан, 2 ч		[125]
11		<i>t</i> -BuLi/ ТМЭДА	25 °C, циклогексан, 2 ч		[125]
12		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	Кипячение, гексан, 4 ч; Гексан, 36 ч при 25 °C, 4 ч при 50-70 °C		[126,127] [128]
13		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	25 °C, гексан, 3 дня		[128]
14		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	60 °C, гексан, 3 ч		[129]
15		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	60 °C, гексан, 3 ч		[129]
16		<i>n</i> -BuLi/ ТМЭДА	60 °C, гексан, 3 ч		[129]
17		<i>n</i> -BuLi	25 °C, ТГФ, 30 мин		[85]

Ключевой особенностью металлирования является возможность управления селективностью его протекания. Эта селективность, как правило, достигается за счет применения направляющих групп – заместителей, несущих неподеленную электронную пару доступную для координации к атому лития. Данное явление получило название DOM-эффект (англ. directed *ortho*-metalation – направленное металлирование в *орто*-положение) [5].

В большинстве описанных случаев в качестве направляющих групп выступают amino и метокси группы, реже – амидные группы (таблица 3, №1-4). Однако в некоторых случаях в качестве направляющих групп используются молекулярные фрагменты, способные к депротонированию, такие как NH, SH и CH (таблица 3, №6-9). Одним из вероятных механизмов направляющего эффекта в данном случае может являться образование тройных ионов $[RLiR]^+$, однако экспериментального подтверждения этому процессу получено не было. Более того, образование тройных ионов обычно происходит при очень высоких концентрациях литийорганических реагентов, что не характерно для обсуждаемого процесса. В этой связи более рациональным представляется образование ассоциатов, например $NLi \cdot LiR$, которые весьма типичны для растворов литийорганических реагентов, содержащих соли лития [130].

В контексте вышесказанного не удивительно, что связь C-Li может выступать в качестве эффективной направляющей группы. Известны многочисленные примеры использования этого эффекта для получения конденсированных дилитийаренов (таблица 3, №12-17). Например, нагревание 1-литийнафталина с *n*-бутиллитием в присутствии ТМЭДА приводит к селективному образованию 1,8-дилитийнафталина. Поразительная манифестация такого эффекта была задокументирована на примере введения шести атомов лития в молекулу производного трифенилена **2** (схема 8) [131].

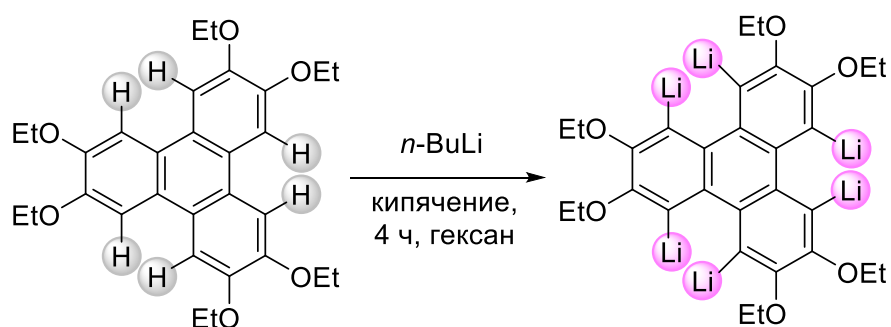


Схема 8

Дополнительным фактором термодинамической стабилизации таких *перидилитийаренов* является образование мостиковых соединений типа **2-5** (схема 9). Образование таких структур подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, а также квантово-химическими расчетами [67,132,133]. Данный способ организации можно рассмотреть, как внутримолекулярный случай ассоциации литийорганического реагента.

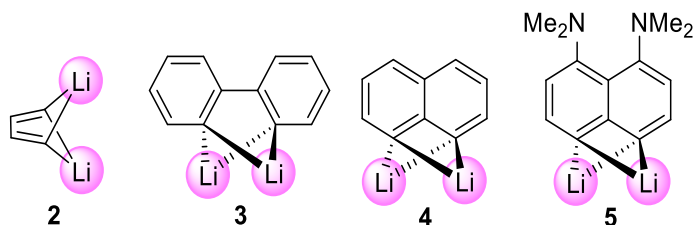


Схема 9

Способность к конформационным превращениям направляющей группы может оказывать определяющее влияние на процесс литиирования. Интересным примером является литиирование 1,2,7,8-тетрактис(диметиламино)нафталина (схема 10). Так, первичное взаимодействие находящегося в (*in,in,in,in*)-конформации **6** с бутиллитием приводит к концертной инверсии диметиламиногрупп с образованием (*in,in,out,out*)-конформера. Последующее СН-металлирование положения 3 приводит к фиксации такой конформации и, как следствие, невозможности обратной концертной инверсии, что в свою очередь не способствует (и даже стерически препятствует) второму металлированию в положение 6. Наоборот, ввиду большей конформационной мобильности метокси групп удастся провести двукратное металлирование схожего диметоксинафталина **7** (таблица 3, №10-11).

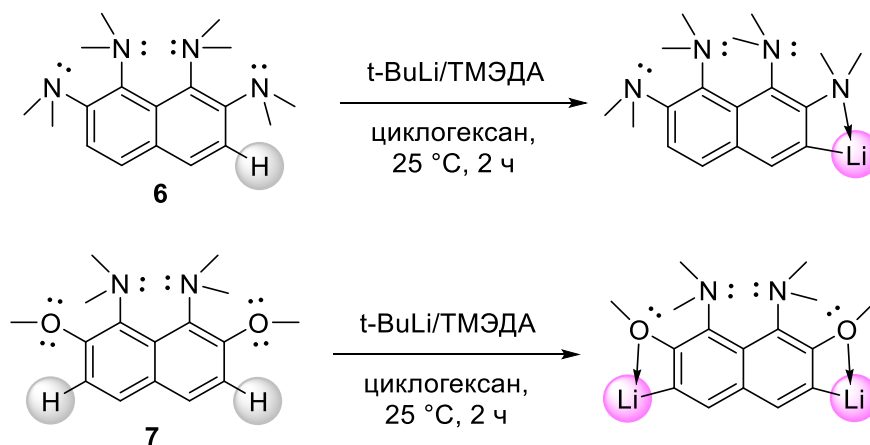


Схема 10

нафталина **13** [112]. Ввиду более низкой симметрии молекулы происходит образование четырех продуктов *мета*- и *пара*-металлирования **14-17**.

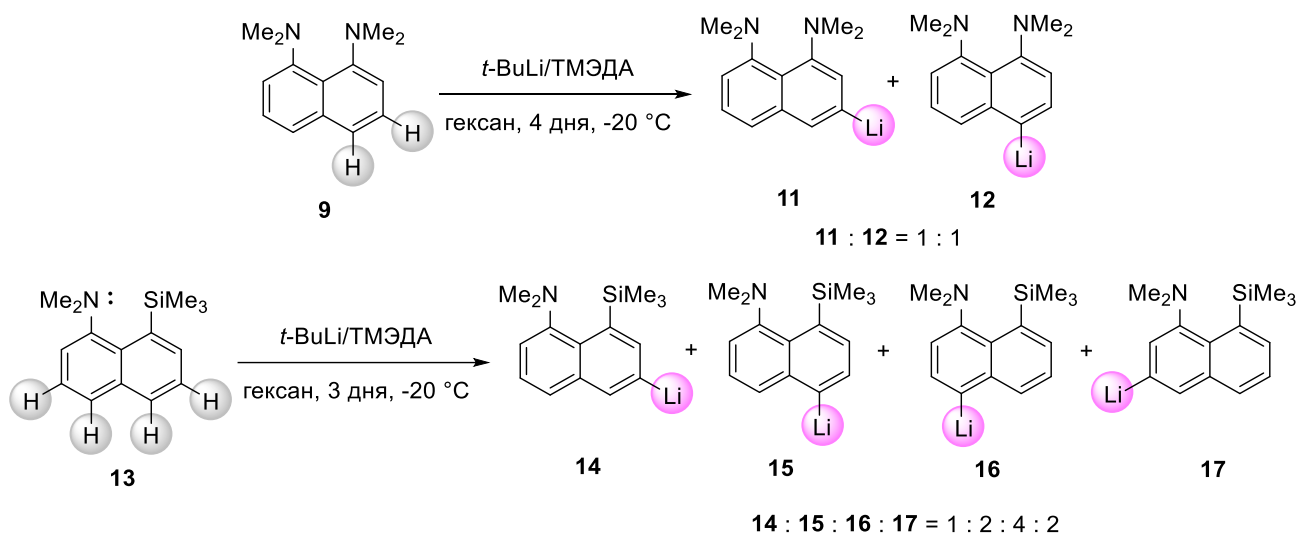


Схема 13

Наконец, использование смеси LiCKOR (*n*-BuLi + *трет*-BuOK) в присутствии ТМЭДА приводит к образованию двух моно- и двух дилитийнафталинов **11-12** и **18-19** соответственно (схема 14) [139]. Несмотря на схожую СН-кислотность *мета*- и *пара*-положений, увеличение основности и стерической нагруженности реагента позволяют проводить еще более селективное металлирование *мета*-положения. Так, соотношение продуктов **11:12:18:19** составляет 76:9:1:3, а суммарная селективность металлирования *мета*- и *пара*-положений в данных условиях – 8:1.

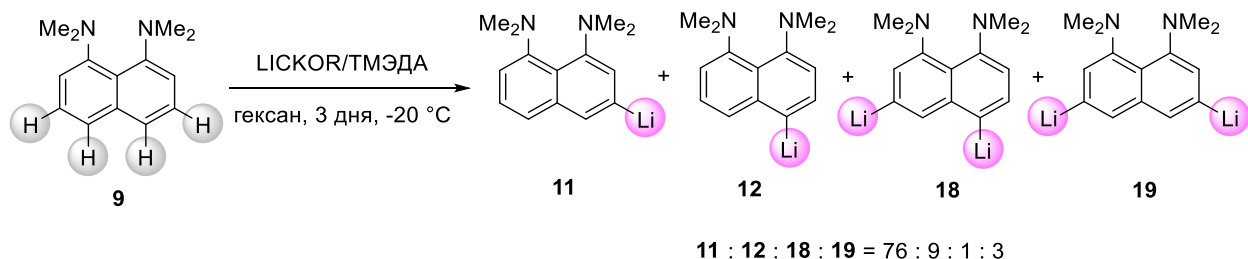


Схема 14

Региоселективность процесса металлирования также зависит от температуры реакции. Так, при обработке **20** *трет*-бутиллитием при комнатной температуре происходит образование смеси двух возможных продуктов литиирования **21** и **22** [140]. Последующее нагревание этой смеси при 90 °С приводит к изомеризации **21** в термодинамически более стабильный **22** (схема 15). Установлено, что этот процесс протекает особенно легко в присутствии исходного соединения.

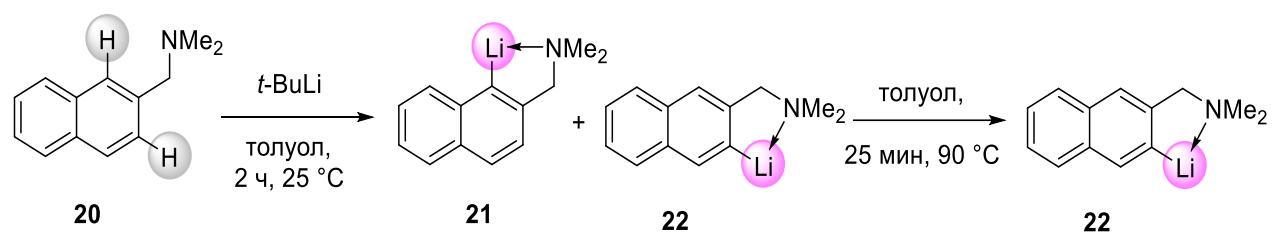


Схема 15

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Получение *перидилитий*-1,8-бис(диметиламино)нафталина и исследование его реакционной способности

Пери-дизамещенные нафталиновые «протонные губки» являются малоизученным классом органических соединений, поскольку общий подход к их синтезу основан на электрофильном замещении, протекающем с низкими выходами и крайне ограниченным количеством подходящих электрофилов [141–144]. Ввиду малодоступности таких элементоорганических прекурсоров, как *перидилитий*нафталин **23**, библиотека известных соединения этой группы ограничена продуктами нитрования и ацилирования. Безусловно, это досадный пробел в химии нафталиновых «протонных губок»: влияние стерических взаимодействий между двумя *периди*-заместителями на основность и реакционную способность остается практически неизученным. До сих пор единственным способом получения **23** был галоген-литиевый обмен в 4,5-дибром-1,8-бис(диметиламино)нафталине **24**. Последний мог быть получен только путем многостадийного синтеза из коммерчески доступного 1,8-диаминонафталина **25** с крайне малым выходом (суммарно ~4-5%, схема 16), поскольку прямое *периди*-дигалогенирование **26** невозможно [145].

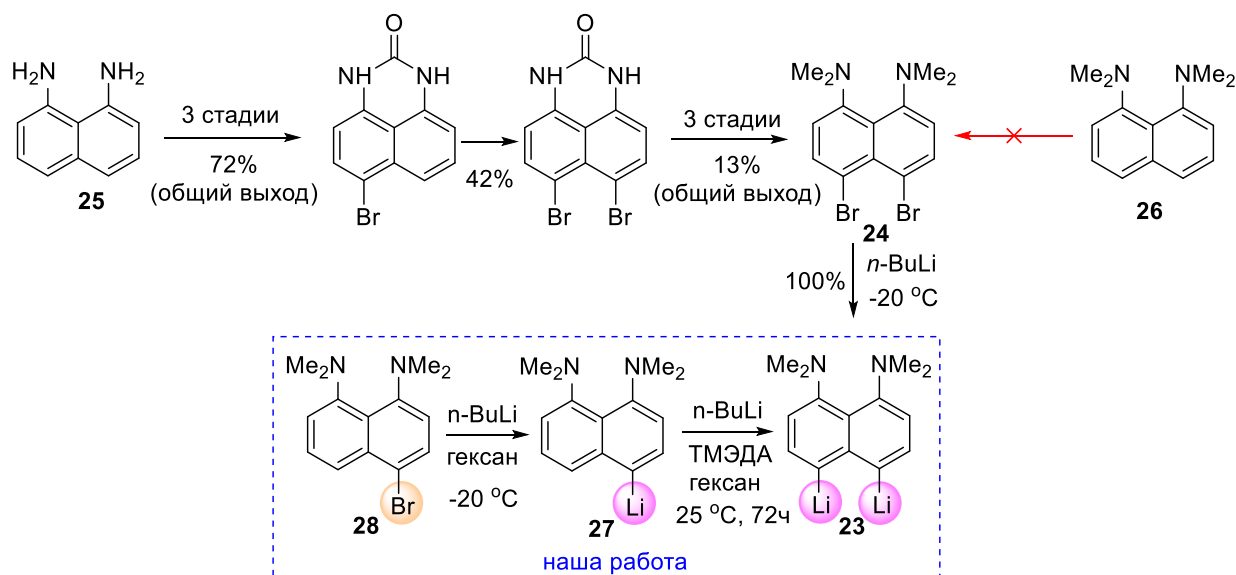


Схема 16. Подходы к получению **23**

Как уже отмечалось в обзоре, присутствие атома лития в ароматических соединениях облегчает второе литиирование ближайшей С-Н связи [128,146,147]. Имея это в виду, мы провели серию экспериментов, в которых 4-литий-1,8-

бис(диметиламино)нафталин **27** был обработан смесью *n*-бутиллития в присутствии ТМЭДА в гексане (таблица 4, схема 17). Для упрощения процесса **27** получали *in situ* и не выделяли перед вторым металлизированием. Чтобы установить соотношение литийпроизводных **23** и **27** в реакционной смеси, последнюю гасили *N,N*-диметилформамидом (ДМФА), получая легко идентифицируемые альдегиды **29** и **30**. Компоненты реакционной смеси сначала регистрировали с помощью ¹H ЯМР спектроскопии, а затем разделяли с помощью ТСХ на оксиде алюминия. Спектральный выход альдегидов **29** и **30** и косвенно их литиевых предшественников **23** и **27**, соответственно, определяли по интенсивности сигналов альдегидных и ароматических протонов, характерных для каждого соединения (рисунок 1).

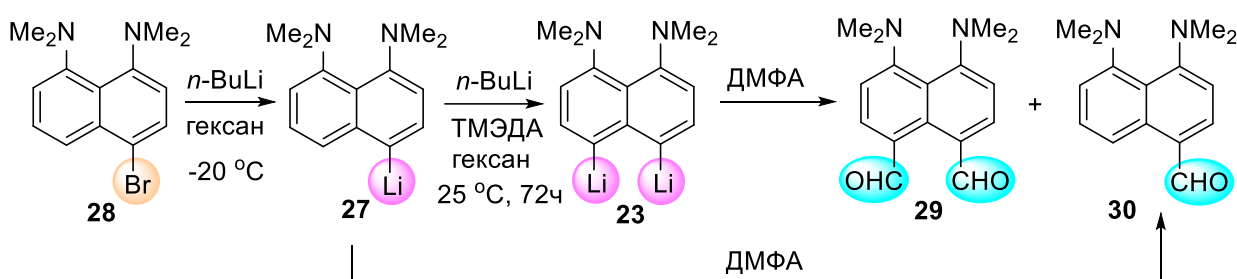


Схема 17. Получение соединения **27** и его последующее литирование

Таблица 4. Результаты контрольных экспериментов по металлизированию **27** системой *n*-BuLi/ТМЭДА после обработки реакционной массы ДМФА

Опыт	<i>n</i> -BuLi/ТМЭДА, экв. ^а	Время, ч	Т, °С	Содержание продуктов (ЯМР), %		
				29	30	26
1	1,5	72	25	10	90	0
2	2	72	25	25	75	0
3	3	72	25	67	33	0
4	4	72	25	84	16	0
5	5	72	25	90	10	0
6	3	72	70	0	0	100
7	4	24	25	46	54	0
8	4	96	25	91	9	0

^аБез учета количества, необходимого для получения **27** из **28**

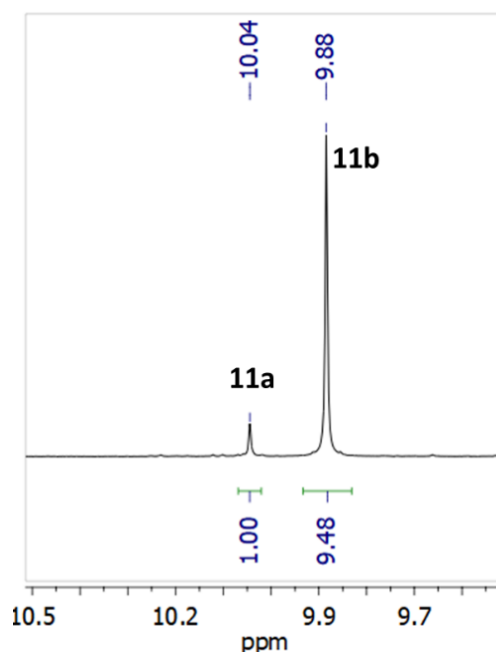


Рисунок 1. Область сигналов протонов альдегидных групп ^1H ЯМР спектра (CDCl_3 , 400 МГц) реакционной массы после обработки ДМФА (таблица 4, опыт 5)

Было обнаружено, что реакцию лучше всего проводить при 25 °С в гексане, используя пять (исключая количество, используемое для получения **27** из **28**) молярных эквивалентов смеси *n*-BuLi/ТМЭДА (таблица 4, опыт 5). Процесс протекает медленно, но селективно. Так, продолжительное перемешивание (опыт 1-7) с последующим гашением реакционной массы ДМФА приводит к образованию 4,5-диальдегида **29** вместе с небольшим количеством моноальдегида **30** (образующимся в ходе реакции остатков монолитийгубки **27** с ДМФА), какие-либо изомерные диальдегиды при этом не образуются. 72-часовое металлизирование является оптимальным (опыт 5), увеличение времени реакции существенно не улучшает результат (опыт 7). Попытка увеличить температуру реакции приводит к разложению литийорганических соединений, что, в свою очередь, приводит к образованию диамина **26** (опыт 6).

Обнаруженная реакционная способность происходит из невалентного, так называемого агостического [148], взаимодействия между атомом лития и соседней связью СН, выступающей в роли псевдо-лиганда в гетеродимере **31** [149]. Последний, вероятно, образуется при деагрегации димерного комплекса $(\mathbf{27} \cdot \text{TMEDA})_2$ в присутствии избытка *n*-BuLi (схема 18).

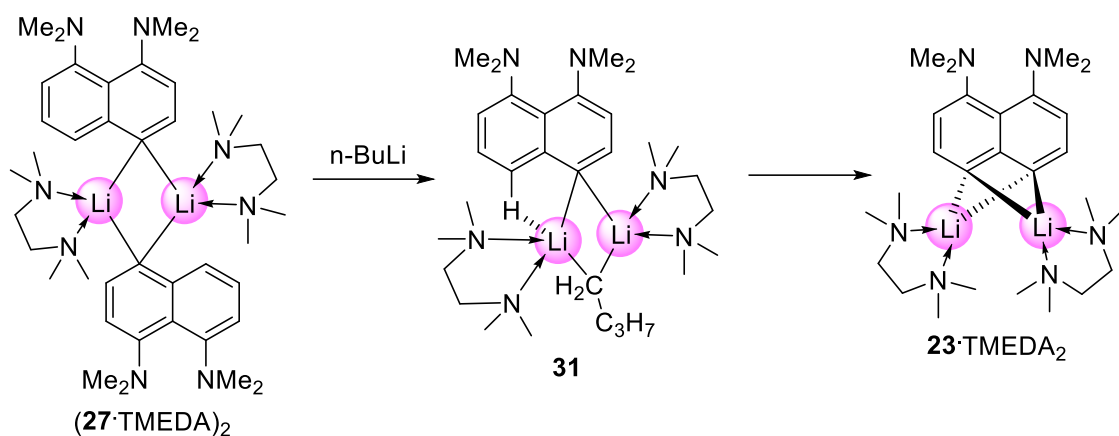


Схема 18. предполагаемый механизм образования **23**

Оптимизированные условия реакции были затем использованы для получения серии «протонных губок» **29**, **33-37**, содержащих различные заместители в *пери*-положениях, путем гашения реакционной массы подходящим электрофилом (схема 19, таблица 5) [66].

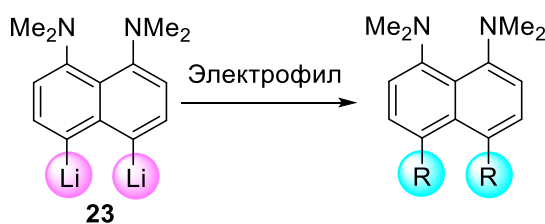


Схема 19. Получение *пери*-дизамещенных нафталиновых «протонных губок»

Взаимодействие **23** с бромом, однако, не приводит к образованию ожидаемого дибромиды **38**. Ввиду избытка брома реакция идет дальше и в результате наблюдается формирование трибромиды **39** (схема 20). Напротив, в случае использования дибромтетрахлорэтана в качестве бромлирующего реагента, удастся селективно получить дибромид **38** [150].

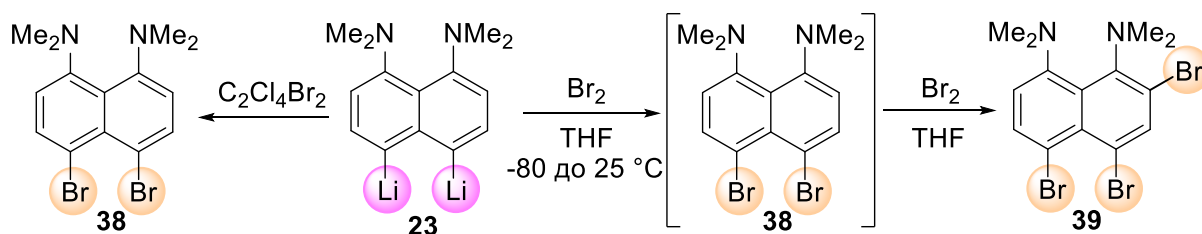
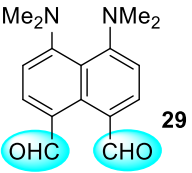
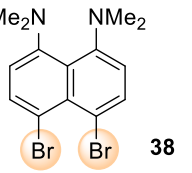
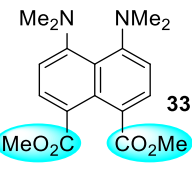
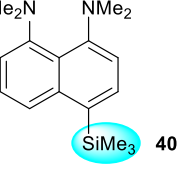
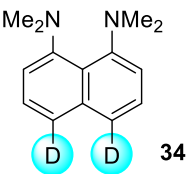
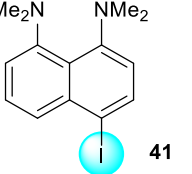
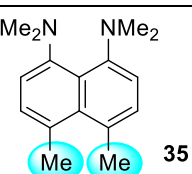
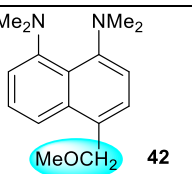
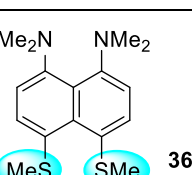
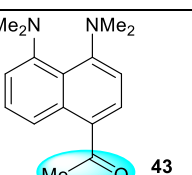
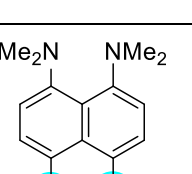
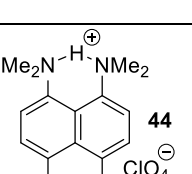


Схема 20. Взаимодействие **23** с элементарным бромом и $C_2Br_2Cl_4$

Использование объемных электрофилов, например, триметилсилилхлорида и иода, приводит к образованию монозамещенных **40** и **41**. Мы связываем данный

результат со стерическим напряжением, препятствующим введению второго заместителя. В свою очередь, обработка сравнительно небольшими по размеру хлорметилметилowym эфиром и диметилацетамидом также приводит к продуктам однократного замещения **42**, **43** с небольшим выходом. Этот результат объясняется высокой основностью **7**, приводящей к депротонированию даже С-Н кислот средней силы [17]. Наконец, путем гашения триметилборатом дилитийнафталина **23** с последующим подкислением хлорной кислотой с умеренным выходом удастся выделить нафто[1,8-*cd*][1,2,6]оксадиборинин **44** [68].

Таблица 5. Взаимодействие дилитийнафталина **23** с электрофилами.

№	Электрофил	Продукт	Выход (%)	№	Электрофил	Продукт	Выход (%)
1	ДМФА	 29	86	7	C ₂ Br ₂ Cl ₄	 38	52
2	CO(OMe) ₂	 33	87	8	Me ₃ SiCl	 40	32
3	CH ₃ OD	 34	74	9	I ₂	 41	39
4	MeI	 35	77	10	ClCH ₂ OMe	 42	34
5	Me ₂ S ₂	 36	61	11	Me(CO)NMe ₂	 43	10
6	S	 37	62	12	B(OMe) ₃	 44	55

2.2. Исследование галоген-литиевого обмена в полибром-пери-диаминонафталинах

В разделе обзора 1.1 уже упоминалось, что исследования в области металл-галогенного обмена на нафталиновых субстратах весьма малочисленны. Почти все работы на эту тему были выпущены в нашей научной группе. Это не позволяет построить общую теорию того, какие факторы и каким образом влияют на селективность и возможность протекания этого процесса.

Имея это ввиду, путем бромирования ранее полученного соединения **38** действием *N*-бромсукцинимид (NBS) в тетрагидрофуране был получен 2,4,5,7-тетратрабром-1,8-бис(диметиламино)нафталин **45** вместе с небольшой примесью 4,6,7,9-тетрабром-1,3-диметил-2,3-дигидро-1*H*-перимидина **46** (схема 21, рисунок 2).

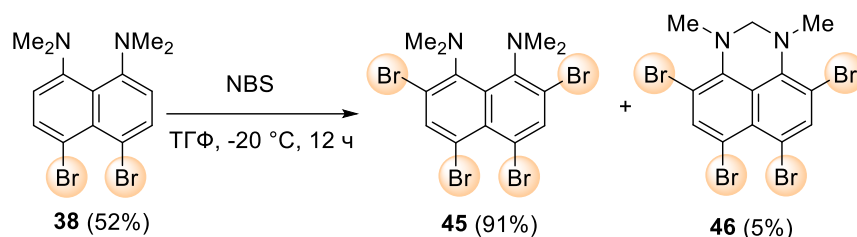


Схема 21. Схема синтеза **45** и **46**

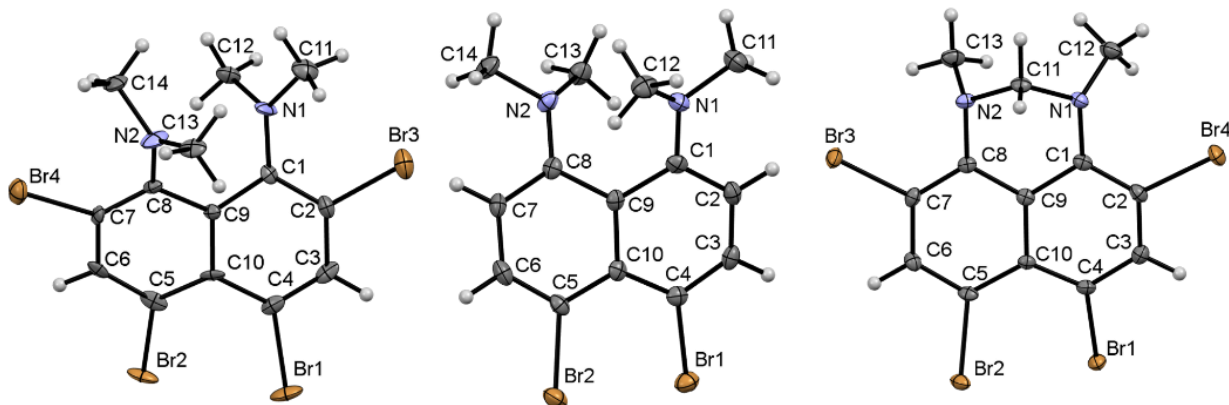


Рисунок 2. Молекулярные структуры **38** (посередине) **45** (слева) и **46** (справа)

Чтобы получить **46** с более высоким выходом, мы исследовали окисление **45** с помощью *N*-бромсукцинимид в тетрагидрофуране (схема 22). Было обнаружено, что результат реакции существенно зависит от температуры. Так, после обработки реакционной массы при 25 °С в реакционной смеси наблюдаются только **46** и **47**, которые удалось выделить с выходами 31% и 44% соответственно. Деметилирование 1,8-бис(диметиламино)нафталина известно в присутствии нуклеофилов [151], однако в нашем случае это превращение имеет скорее радикальный характер. Поскольку NBS

является известным окислителем, мы полагаем, что **46** образуется при окислении **47** с помощью NBS. Действительно, повышение температуры реакции до 40 °С оставляет только следы **47** и делает **46** основным продуктом с выходом 42%. Удивительно, но в этих условиях также образуются дебромированные продукты **48a-50a**. К сожалению, **49a** и **50a** удастся получить только в виде неразделимой смеси с общим выходом 19% и соотношением **49a:50a** равным 6.7:1. Кипячение **45** с двумя эквивалентами NBS в тетрагидрофуране облегчает дебромирование, приводящее к образованию **48a** с выходом 29%. Несмотря на сложность этой реакции, образование **48a-50a** оказалось чрезвычайно полезным для дальнейшего исследования литий-галогенного обмена. Рентгеноструктурный анализ кристаллов **47** и **48a** дополнительно подтвердил строение соединений (рисунок 3).

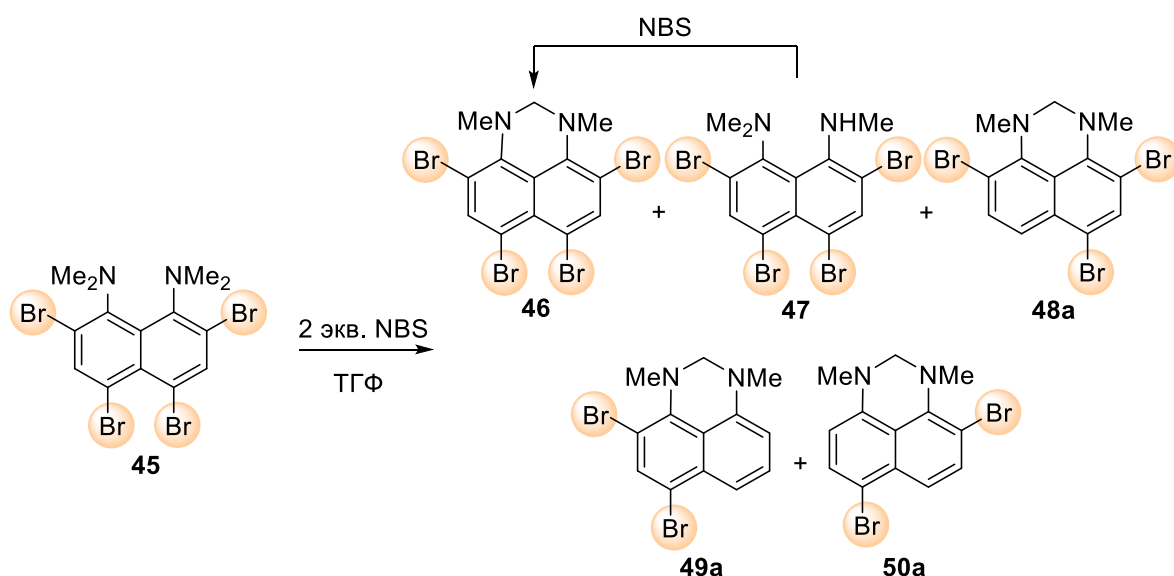


Схема 22

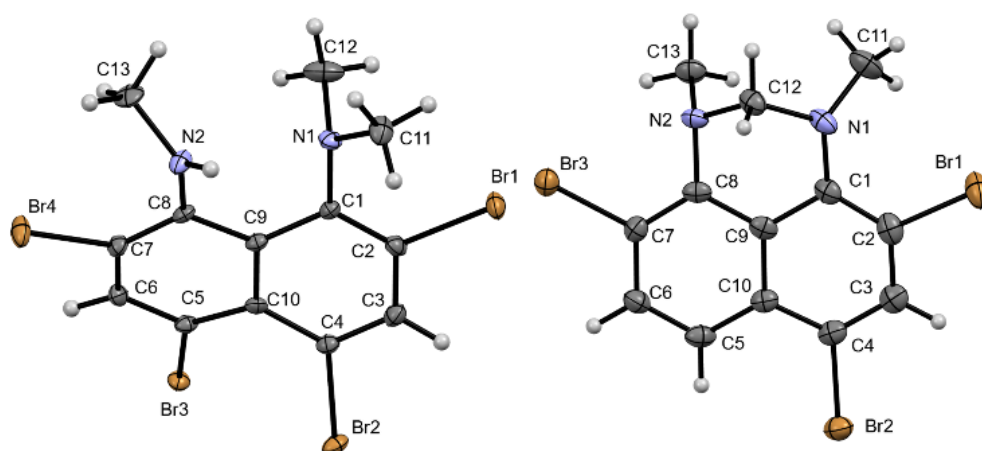


Рисунок 3. Молекулярная структура **47** (слева) и **48a** (справа)

Соединения **45** и **46** являются хорошими модельными субстратами для изучения особенностей металл-галогенного обмена и возможностей получения тетралитийнафталинов (рисунок 2). Их главными особенностями являются: наличие четырех атомов брома, подходящих для обмена, существенное стерическое напряжение в молекулах, а также различная конформационная мобильность аминогрупп. Соединение **45** обладает большей конформационной подвижностью аминогрупп в сравнении с **46**, *in,out*-ориентацией диметиламиногрупп и существенными торсионными искажениями (рисунки 4 и 5).

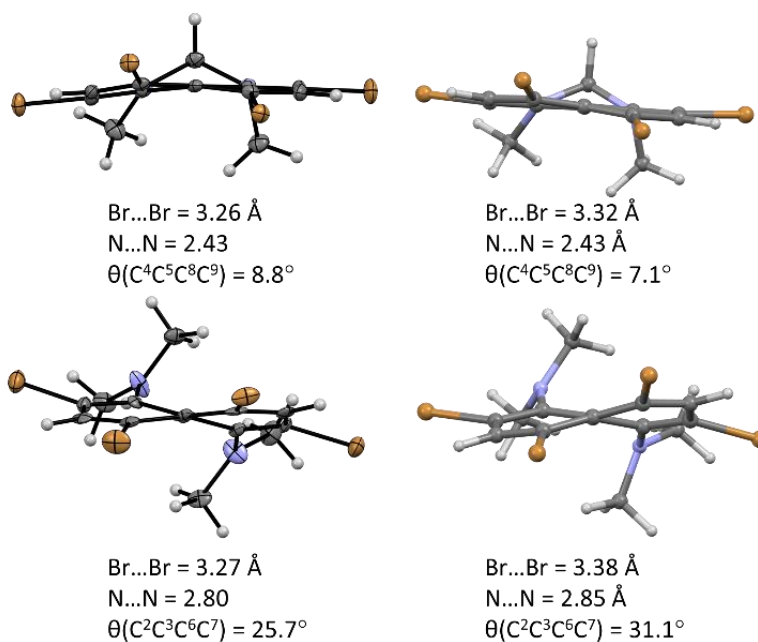


Рисунок 4. Молекулярные структуры по результатам РСА (слева) и оптимизированные в вакууме геометрии (справа) для **46** (сверху) and **45** (снизу)

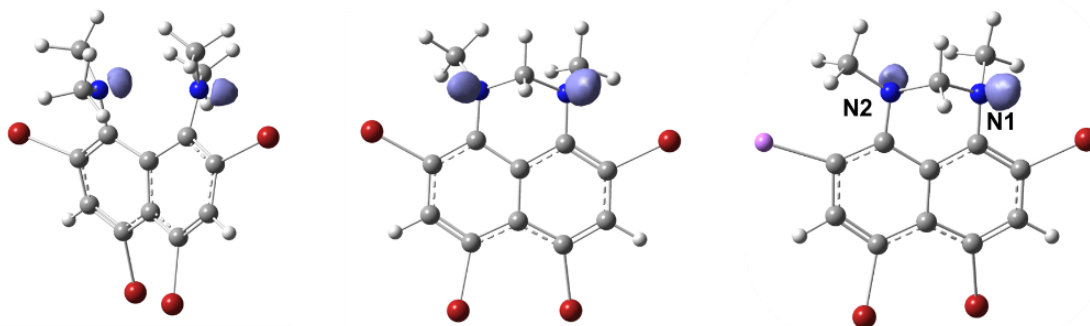


Рисунок 5. Изоповерхности функции локализации электронных пар (ELF) **45** (слева), **46** (посередине) и **60b** (изозначение 0.85)

Особенности бром-литиевого обмена были исследованы путем обработки **45** и **46** *n*-BuLi в различных условиях. Поэтапное литиирование каждого из субстратов

может дать два монолитийпроизводных, четыре дилитийпроизводных, два трилитийпроизводных и, наконец, один тетралитийпроизводное (схемы 23, 24). Образовавшиеся литийпроизводные были обработаны MeOD в случае 45 (MeOH в случае 46). Полученные смеси дейтерированных (протонированных) нафталинов были изучены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (рисунки 6 и 7). В обоих случаях проводилось сравнение химических сдвигов протонов алкиламино групп с аутентичными образцами бромнафталинов (рисунки 8 и 9). Результаты экспериментов приведены в таблицах 6 и 7. Вещества, образование которых наблюдалось в ходе эксперимента отмечены синим на схемах 23 и 24.

Для того чтобы объяснить наблюдаемую последовательность обмена брома на литий, нашими коллегами (к.х.н., старший преподаватель кафедры физической органической химии Е. Ю. Тупикина и В. В. Карпов) была проведена серия квантово-химических расчетов. Оптимизированные структуры серии производных 45 показаны на рисунке 10. Помня о тенденции литийорганических соединений насыщать координационное число металла путем агрегации даже в разбавленных растворах в некоординирующих растворителях, были рассчитаны геометрии и энергии сэндвичеподобных комплексов с толуолом, в которых каждый атом лития координирован с одной молекулой толуола. Для некоторых структур была учтена возможность координации атома лития с NMe_2 группой. Несмотря на насыщение координационной сферы атома лития, роль этой координации в термодинамической стабилизации не очевидна. В большинстве случаев такая координация обеспечивает довольно небольшую стабилизацию, которая сильно зависит от условий расчетов или даже приводит к дестабилизации геометрии. Это явление обусловлено значительным стерическим отталкиванием *peri*-заместителей и дополнительно усиливается громоздкими атомами брома в положениях 2 и 7. В целом участие NMe_2 группы в координации соседнего лития усиливает это отталкивание, что приводит к довольно низким энергиям стабилизации (по сравнению с менее стерически напряженными литийнафталинами) [67]. Результаты расчетов далее будут использованы для объяснения наших экспериментальных наблюдений.

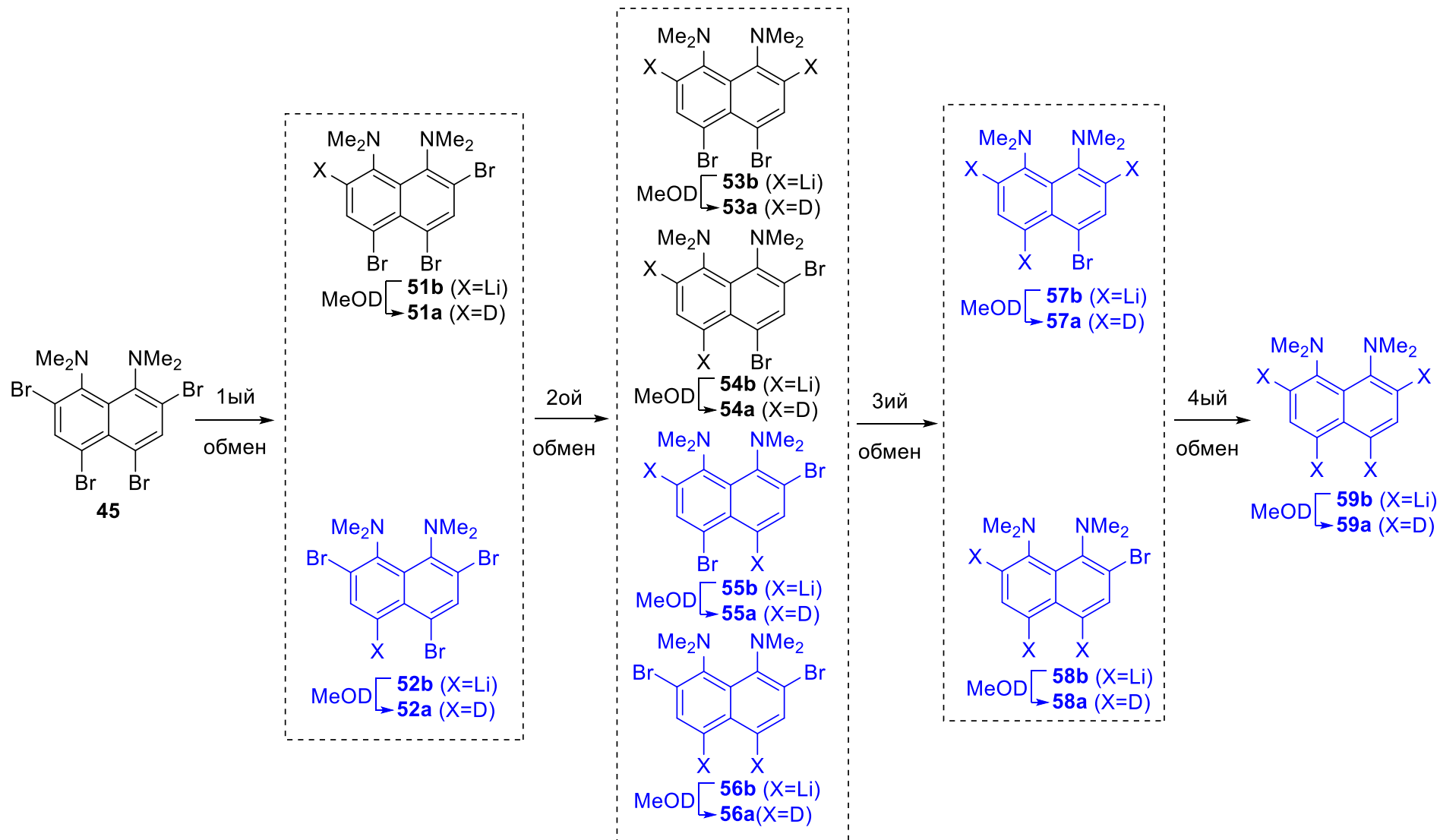


Схема 23

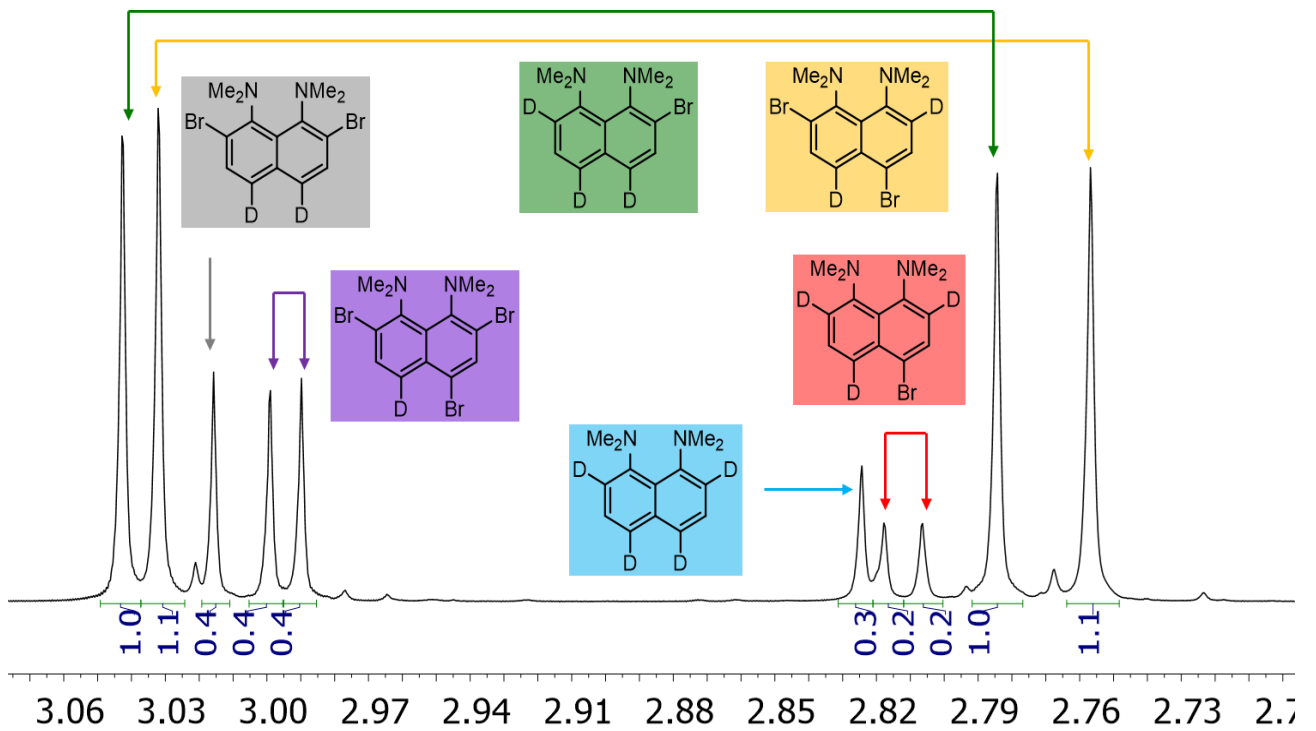


Рисунок 6. Область диметиламино групп ^1H ЯМР спектра реакционной массы для опыта 14 таблицы 6 (CDCl_3 , 400 МГц)

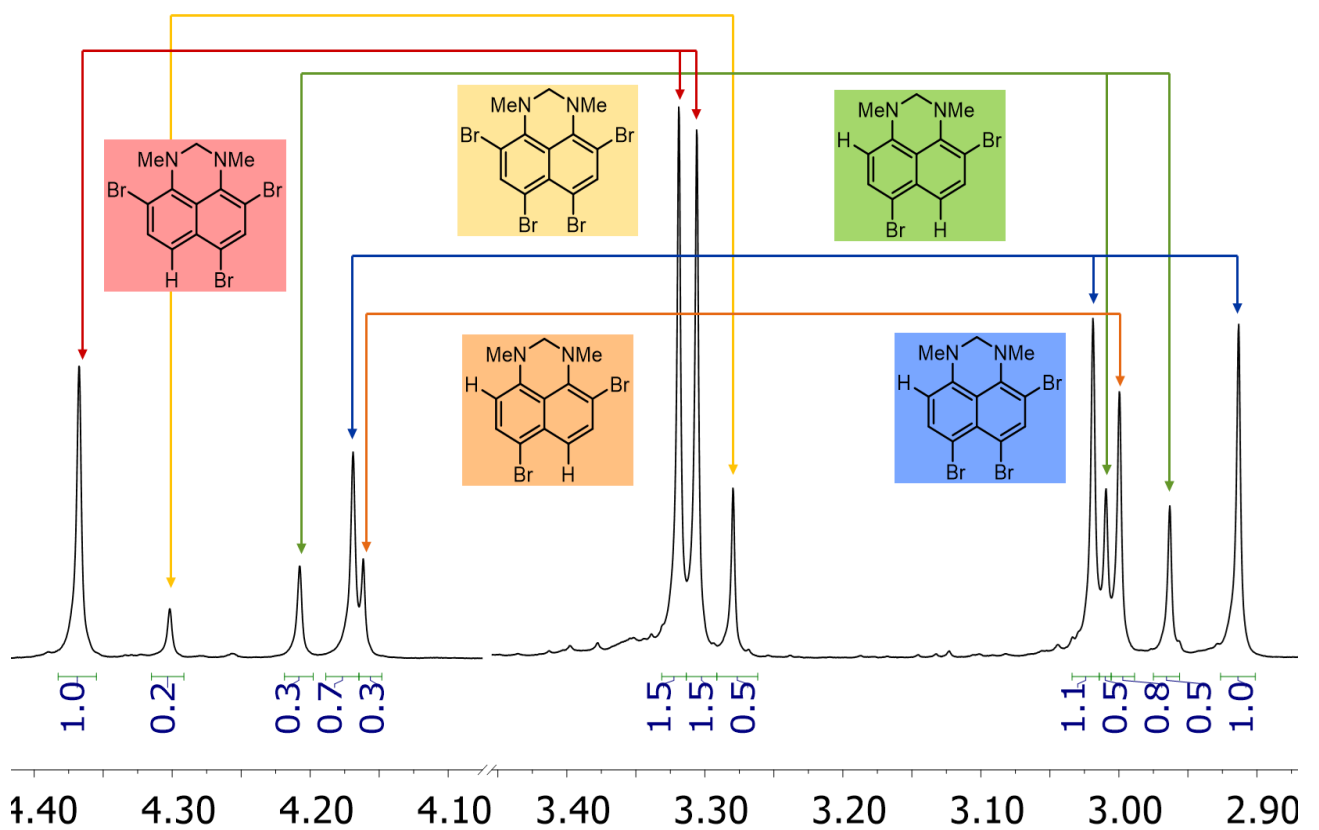


Рисунок 7. Область диметиламино групп ^1H ЯМР спектра реакционной массы для опыта 4 таблицы 7 (CDCl_3 , 400 МГц)

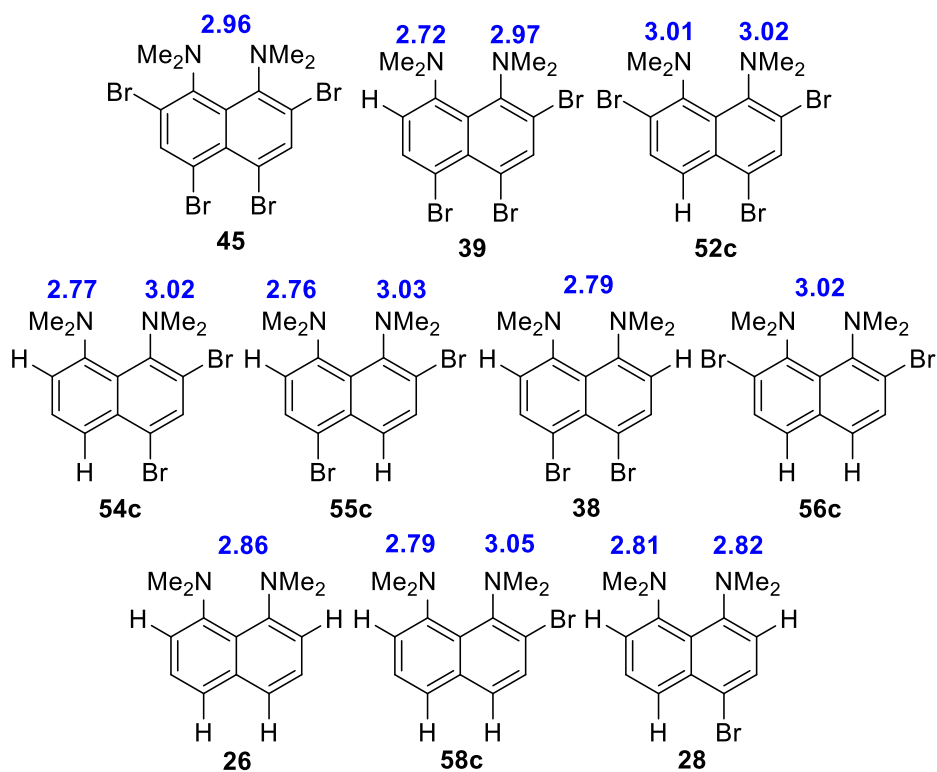


Рисунок 8. Химические сдвиги (м.д.) протонов алкиламино групп 1,8-бис(диметиламино)нафталина и его известных бромпроизводных в CDCl_3

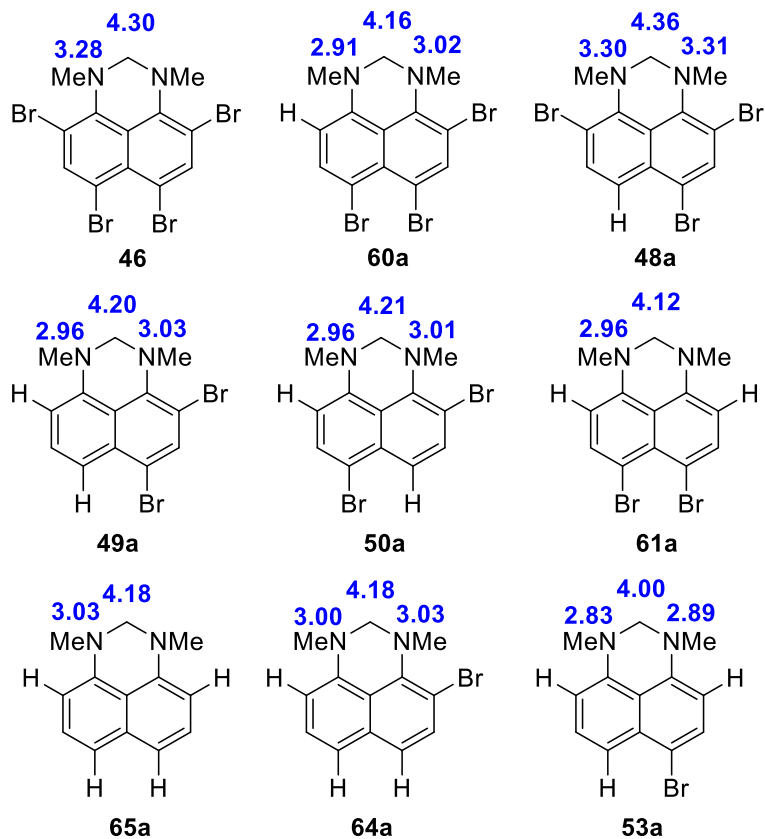


Рисунок 9. Химические сдвиги (м.д.) протонов алкиламино групп 1,3-диметил-2,3-дигидро-1H-перимидина и его известных бромпроизводных в CDCl_3

Таблица 6. Состав реакционной смеси после обработки **45** *n*-BuLi в различных условиях и последующего гашения образовавшихся литийнафталинов с помощью MeOD

Опыт	<i>n</i> -BuLi, эквив.	Растворитель	Т, °С	Время, ч	Относительное содержание продуктов									
					45	51a	52a	53a	54a	55a	56a	57a	58a	59a
1	0,9	толуол	-24	1	1,5	0	1	0	0	0	0	0	0	0
2	1,7	толуол	-24	1	0	0	1	0	0	0,3	0,2	0	0	0
3	4	толуол	-24	1	0	0	0	0	0	0,6	0,2	0,2	1,0	0,2
4	4	толуол	-24	24	0	0	0	0	0	0,6	0,1	0,2	1,0	0,3
5	8	толуол	-24	1	0	0	0	0	0	0,3	0,1	0,2	1,0	0,2
6	8	толуол	-24	24	0	0	0	0	0	0,6	0,2	0,2	1,0	0,3
7	4	толуол	25	1	0	0	0	0	0	0,4	0	0,3	1,0	0,7
8	4	толуол	25	24	0	0	0	0	0	0,4	0,1	0,6	1,0	1,2
9	4	Et ₂ O	-24	1	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0,5	1,0	0,2
10	4	гексан	-24	1	0	0	1,3	0	0	1,4	0,9	0,2	1,0	0,1
12	4	гексан	-24	24	0	0	1,2	0	0	2,4	1,5	0,7	1,0	0,2
11	8	гексан	-24	1	0	0	0,4	0	0	1,1	0,2	0,2	1,0	0,2
13	8	гексан	-24	24	0	0	0,2	0	0	0,8	0,1	0,4	1,0	0,6
14	4	гексан	25	1	0	0	0,2	0	0	0,5	0,1	0,3	1,0	0,9
15	8	гексан	25	24	0	0	0,1	0	0	0,3	0,1	0,4	1,0	2,8

Таблица 7. Состав реакционной смеси после обработки **46** *n*-BuLi при различных условиях и последующего гашения образовавшихся литийнафталинов с помощью MeOH

Опыт	<i>n</i> -BuLi, экв.	Р-ль	Т, °С	Время, ч	Соотношение продуктов									
					46	60a	48a	61a	49a	50a	62a	63a	64a	65a
1	0,9	толуол	-20	1	1,6	0,4	1,0	0	0	0,1	0	0	0	0
2	0,9	толуол	25	1	1,9	0,4	1,0	0,1	0	0,1	0	0	0	0
3	0,9	толуол	-20	24	1,4	0,3	1,0	0	0	0,1	0	0	0	0
4	1,5	толуол	-20	1	0,2	0,7	1,0	0,3	0	0,3	0	0	0	0
5	1,5	толуол	25	1	0,1	0,2	1,0	0	0	0,2	0	0	0	0
6	2,8	толуол	-20	1	0	0,3	1,0	1,2	0	1,6	0	0	0	0
7	2,8	толуол	25	1	0	1,6	1,0	2,4	0	3,3	0	0	0	0
8	4,1	толуол	-20	1	0	0	1,0	2,8	0	3,6	0	0	2,3	0,1
9	4,1	толуол	25	1	0	0	0	0,5	0	0,7	0	0	1,0	0,1
10	8,1	толуол	-20	1	0	0	0	0,2	0	0,2	0	0	1,0	0,1
11	8,1	толуол	25	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0,5
12	8,1	толуол	25	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0,5
13	8,1	толуол	25	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0,5
14	8,1	толуол	25	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0,7
15	8,1	бензол	25	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	1,1
16	8,1	бензол	25	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0,3
17	16,0	бензол	25	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0	2,8

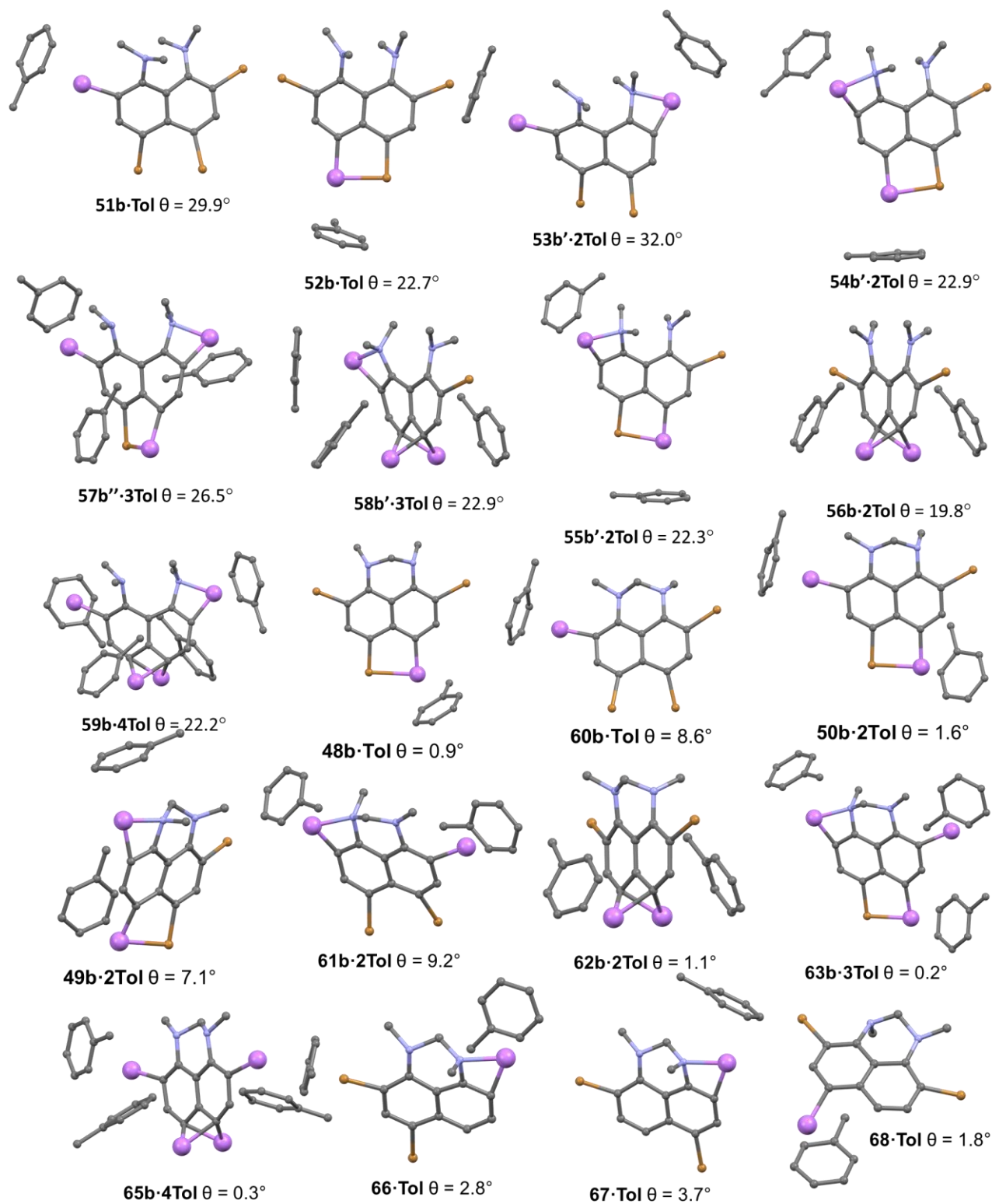


Рисунок 10. Оптимизированные геометрии изученных литийнафталинов в виде комплексов с толуолом. B3LYP-D3/6-311++G(d,p). Значения $\theta(C^2C^3C^6C^7)$ показаны для расчета в среде бесконечного поляризованного диэлектрика (толуол)

Мы начали эксперименты с обработки диамина **45** и перимидина **46** 0.9 эквив. *n*-BuLi при -20°C в течение 1 ч. В случае диамина **45** первый металл-гелогенный обмен

протекает селективно с образованием монолитийнафталина **52b** (таблица 6, опыт 1). Наоборот, реакция перимидина **46** приводит к образованию двух возможных монолитийнафталинов **60b** и **48b** в соотношении 1:4 (таблица 7, опыт 1). Увеличение температуры до 25 °С или времени реакции до 24 ч не оказывает заметного влияния на результат (таблица 7, опыты 2 и 3).

Сравнение геометрий и энергий Гиббса изомерных литийнафталинов позволяет объяснить наблюдаемую реакционную способность. Так, среди монолитийнафталинов **52b·Tol** на 8-10 ккал/моль стабильнее изомерного **51b·Tol**. Мы объясняем это явление координацией атома лития в *para*-положении к атому брома, что приводит к значительному уменьшению стерической деформации: $\Delta\theta$ (**52b·Tol** → **51b·Tol**) $\approx 8^\circ$. Несмотря на аналогичное значение $\Delta\theta \approx 6^\circ$, первый обмен в **46** не является селективным. Очень заманчиво предположить, что *out, out*-конформация аминогрупп облегчает координацию атома лития в *ortho*-положении, тем самым принося термодинамическую стабилизацию. Однако оптимизированная геометрия **60b** (рисунок 14) не демонстрирует такой координации ни в присутствии, ни в отсутствии молекулы толуола, насыщающей координационные требования лития. Более того, визуализация функции локализации электронов (ELF) и NBO-анализ ясно показывают, что неподеленная электронная пара атома N2 вовлечена в сопряжение с ароматической системой и эффективно взаимодействует с C-C антисвязывающими σ^* орбиталями: энергия этого взаимодействия для орбитали N2 составляет 27,8 ккал/моль, а для орбитали N1 – 11,2 ккал/моль (рисунки 5 и 11). В целом обмен брома в *ortho*-положении приводит к образованию **60b** и снимает стерическое давление на соседнюю аминогруппу. Это позволяет осуществить ее эффективное сопряжение, которое успешно конкурирует с планаризацией нафталинового кольца и координацией брома к литию в случае образования **48b**.

Устранение отталкивания атомов брома в *peri*-положениях при переходе к трибромпроизводному **40a** повышает влияние сопряжения на региоселективность бром-литиевого обмена. Так, обработка **40a** 0.9 эквив. *n*-BuLi приводит только к образованию *ortho*-литийпроизводных **66** и **67** в соотношении 1:4, в то время как образование **68** не наблюдается (схема 25).

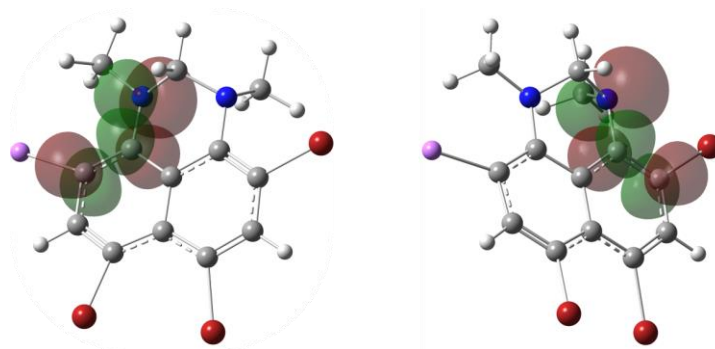


Рисунок 11. NBO для **60b·Tol**. Перекрытие неподеленных электронных пар атома азота N2 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (слева), электронных пар атома азота N1 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (справа). Иззначения для визуализации 0.02.

Молекулы толуола опущены для наглядности.

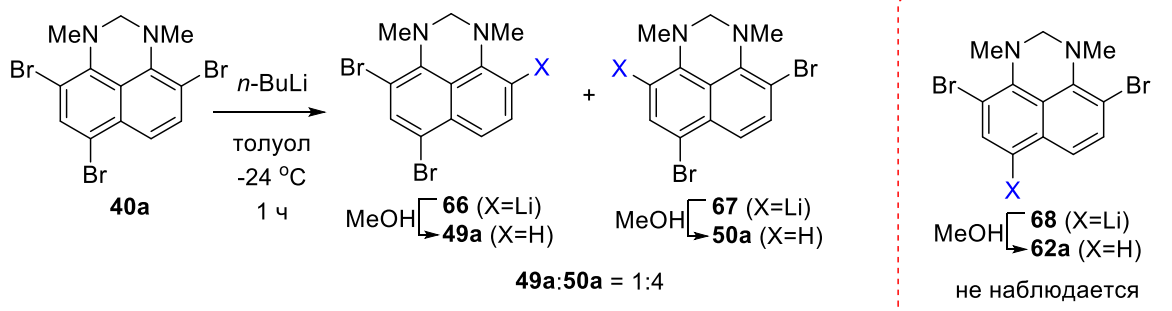


Схема 25

В то время как атом N2 в соединениях **66** и **67** участвует в координации лития, неподеленная электронная пара N1 эффективно сопрягается с ароматической системой ($E = 38,6$ и $37,7$ ккал/моль в **66** и **67** соответственно, рисунок 12). Несмотря на наибольшее искажение молекулы **67**, вызванное отталкиванием атома брома и метильной группы ($\theta = 3.7^\circ$), сопряжение приводит к наибольшей термодинамической стабильности **67** среди изомеров: $\Delta G(\mathbf{67} \rightarrow \mathbf{66}) = +0.9$ ккал/моль, $\Delta G(\mathbf{67} \rightarrow \mathbf{68}) = +4.3$ ккал/моль.

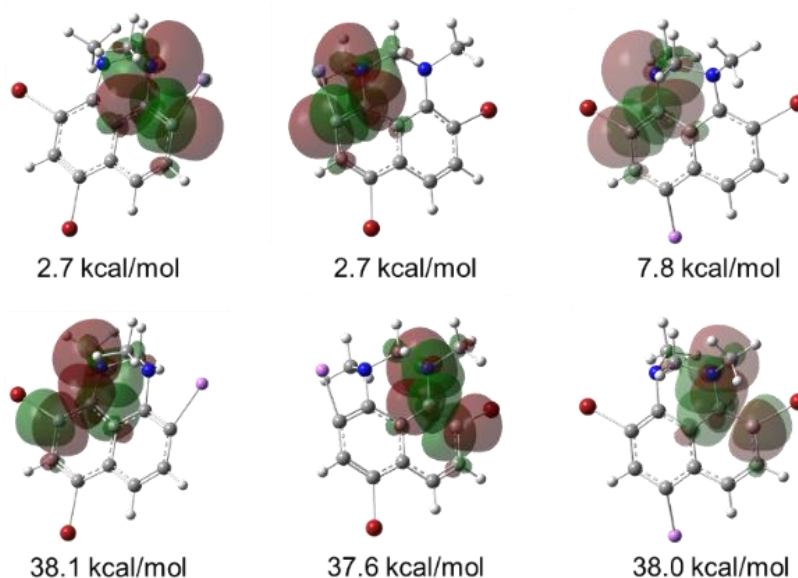


Рисунок 12. NBO для **66·Tol** (слева), **67·Tol** (в центре), **68·Tol** (справа).

Перекрывание неподеленных электронных пар атома азота N2 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (сверху), электронных пар атома азота N1 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (снизу). Изозначения для визуализации 0.02. Молекулы толуола опущены для наглядности.

Второй металл-галогенный обмен протекает неселективно как в диаминах **45**, так и в перимидине **46**. Так, обработка диамина **45** 1,7 эквив. *n*-BuLi при $-24\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию *перу*-дилитийнафталина **56b** и *орто-пара*-дилитийнафталина **55b**, содержащего атомы лития в разных карбациклах (таблица 6, опыт 2). Напротив, взаимодействие перимидина **46** с 1,5 эквив. *n*-BuLi в аналогичных условиях приводит к образованию *орто-орто*-дилитийнафталина **61b** и, как и в случае **45**, *орто-пара*-дилитийнафталина **50b** (таблица 7, опыт 4). Повышение температуры до $25\text{ }^\circ\text{C}$ дает плохо воспроизводимые, но в целом похожие результаты (таблица 7, опыт 5). Примечательно, что *перу*-дилитийнафталин **62b** при этом не образуется. В обоих случаях не удастся обнаружить *орто-пара*-дилитийнафталины **49b** и **54b**, содержащих атомы лития в одном карбацикле.

Среди дилитийнафталинов, способных образоваться из диамина **45**, **53b** является наиболее энергетически неблагоприятным, поскольку это единственный изомер, имеющий два атома брома в *перу*-положениях, что приводит к наиболее значительной стерической деформации ($\theta(\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^6\text{C}^7)$ 32°) среди всех литийнафталинов, изученных в данной работе. **54b**, **55b** и **56b** значительно менее напряжены из-за координации лития

в *para*-положении к атомам брома (**54b** и **55b**) или углерода (**56b**) в *peri*-положении, что приводит к уплощению нафталинового кольца ($\theta(C^2C^3C^6C^7)$ 17-23°). Несмотря на значительно более плоскую структуру, **55b** обладает термодинамической стабильностью, сравнимой с **56b** (если не равной). Однако, мы считаем, что образование двух четырехчленных металлоциклов в **56b** менее благоприятно, чем образование одного пятичленного и одного четырехчленного металлоциклов в **55b**. Хотя **55b** имеет схожую геометрию с **54b**, последний на 10 ккал/моль менее стабилен. Мы объясняем это избытком отрицательного заряда, приходящегося на одного бензольное кольцо в **54b** (рисунок 13). Последнее обстоятельство также объясняет дестабилизацию дилитийнафталина **49b**, потенциально способного образоваться из перимидина **46**: $\Delta G(61b \rightarrow 49b) = +6.3$ ккал/моль. Анализ орбитальных взаимодействий литийнафталинов способных к образованию из перимидина **46** ясно показывает, что наиболее эффективное сопряжение для обоих атомов азота происходит в **62b** (рисунок 14). Тем не менее, это взаимодействие перевешивается лучшим насыщением координационной сферы лития в **49b**, **50b** и **61b**. Сочетание вышеуказанных факторов делает **50b** и **61b** наиболее термодинамически стабильными изомерами ($\Delta G(50b \rightarrow 61b) = +1.9$ ккал/моль).

Тройной галоген-литиевый обмен в диамине **45** сопровождается образованием обоих возможных трилитийнафталинов **57b** и **58b**, при этом **58b** образуется в большем количестве (Таблица 6, опыты 3,4). Увеличение времени и температуры реакции делает количество **57b** и **58b** сравнимым (Таблица 6, опыты 7, 8). Мы полагаем, что **58b** образуется быстрее чем **57b**, но постепенно изомеризуется в последний. Напротив, обработка перимидина **46** 2.8 эквивалентами *n*-BuLi (таблица 7, опыт 8 и 9) приводит к образованию **64b** в качестве единственного продукта тройного обмена.

Хотя **64b**, в отличие от изомерного **63b**, не имеет координации аминогруппы к соседнему атому лития, выигрыш энергии сопряжения облегчает его образование. Из анализа NBO ясно видно, что в случае **64b** оба атома азота эффективно сопряжены с ароматическим ядром (рисунок 15). В случае тройного обмена в диамине **45** влияния координации $N \rightarrow Li$ на термодинамическую стабилизацию является более выраженным, что и объясняет неселективность процесса. Трилитийнафталины **57b** и **58b** имеют сходное распределение отрицательного заряда, но **57b** значительно более деформирован ($\theta(C^2C^3C^6C^7) = 26,5^\circ$) и, следовательно, менее стабилен, чем **58b**.

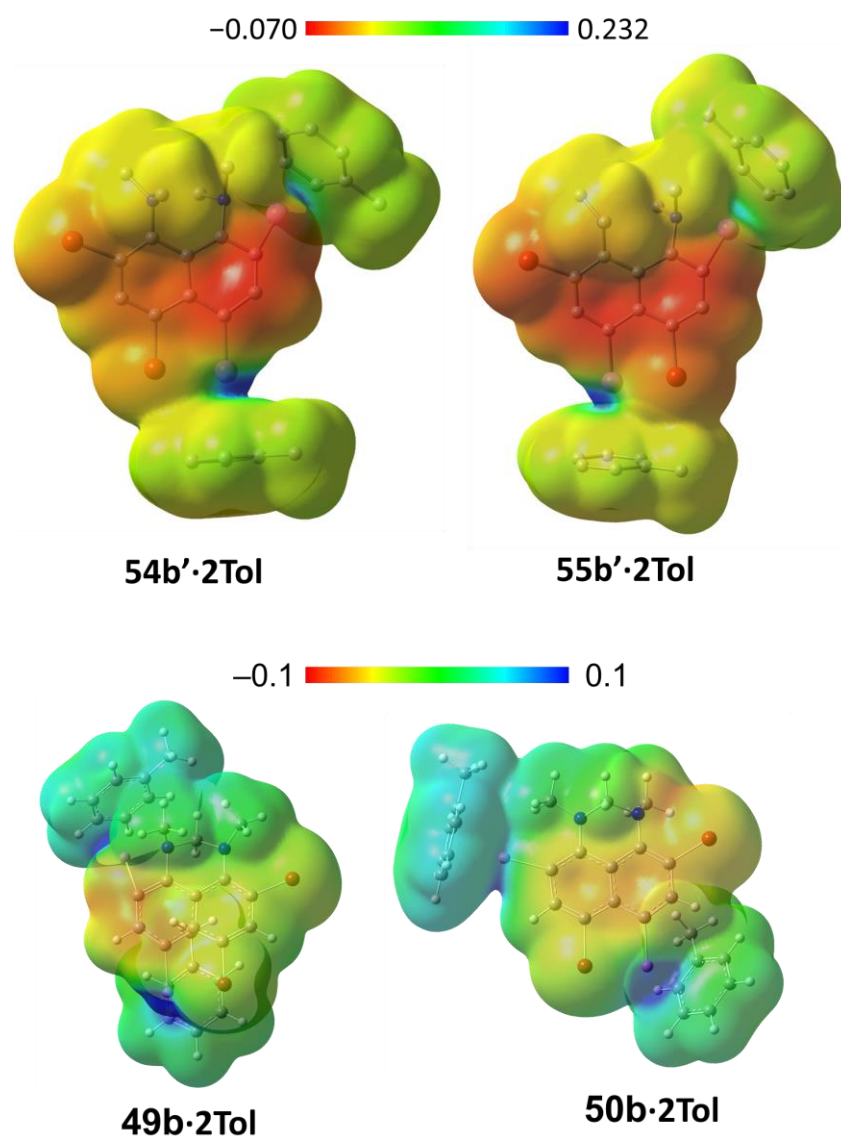


Рисунок 13. Изоповерхность электронной плотности (изозначение = 0.001 а.е.) раскрашенная молекулярным электростатическим потенциалом для **49b·2Tol**, **50b·2Tol**, **54b'·2Tol** и **55b'·2Tol**

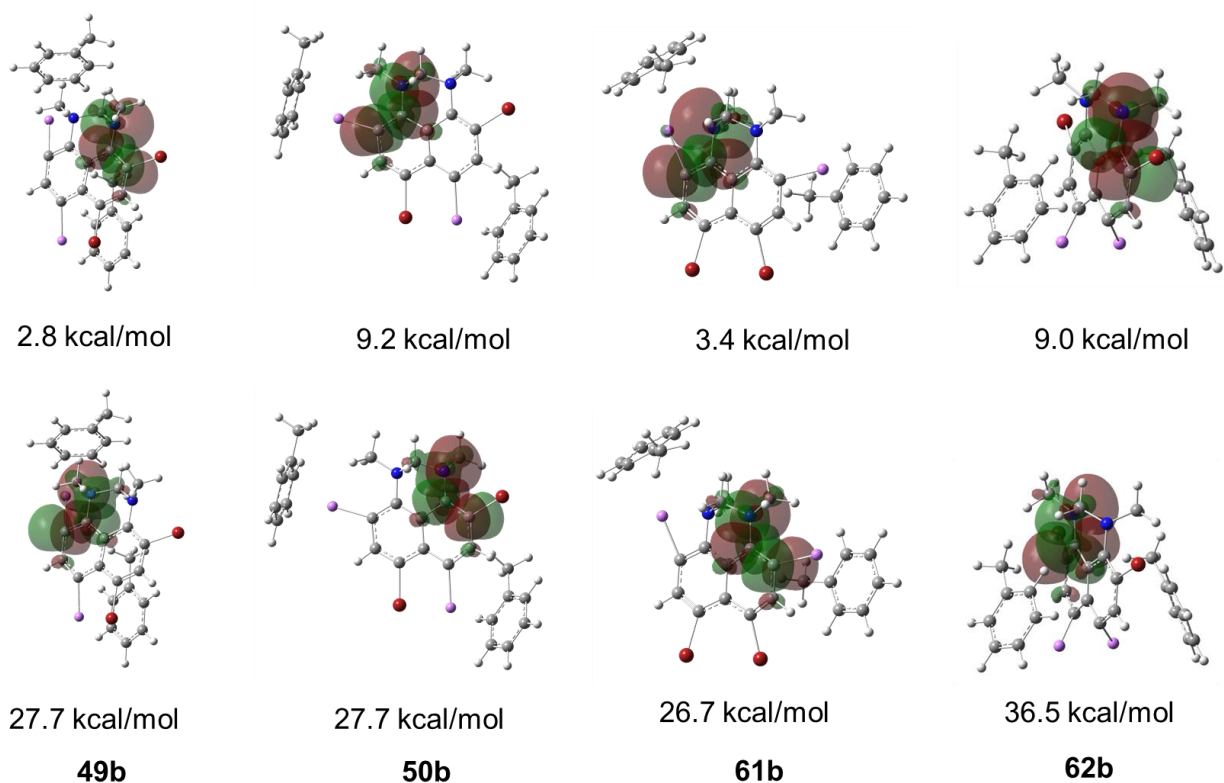


Рисунок 14. NBO для **49b·2Tol**, **50b·2Tol**, **61b·2Tol**, **62b·2Tol**. Перекрывание неподеленных электронных пар атома азота N2 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (сверху), электронных пар атома азота N1 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (снизу). Изозначения для визуализации 0.02. Молекулы толуола опущены для наглядности

Каждый бром-литиевый обмен приводит к увеличению плотности отрицательного заряда в нафталиновом ядре, достигая максимальных значений в случае образования тетралитийпроизводных **59b** и **65b**. Эта особенность препятствует эффективному обмену даже при использовании большого избытка *n*-BuLi при комнатной температуре с выдерживанием в течение 24 часов. Тем не менее нам удалось провести четырехкратный обмен в диамине **45** и перимидине **46** (таблица 6, опыт 15; таблица 7, опыт 8-16).

Примечательно, что структура **65b** избегает координации N→Li в пользу наиболее эффективного сопряжения неподеленных электронных пар обоих атомов азота с ароматической системой (рисунок 15).

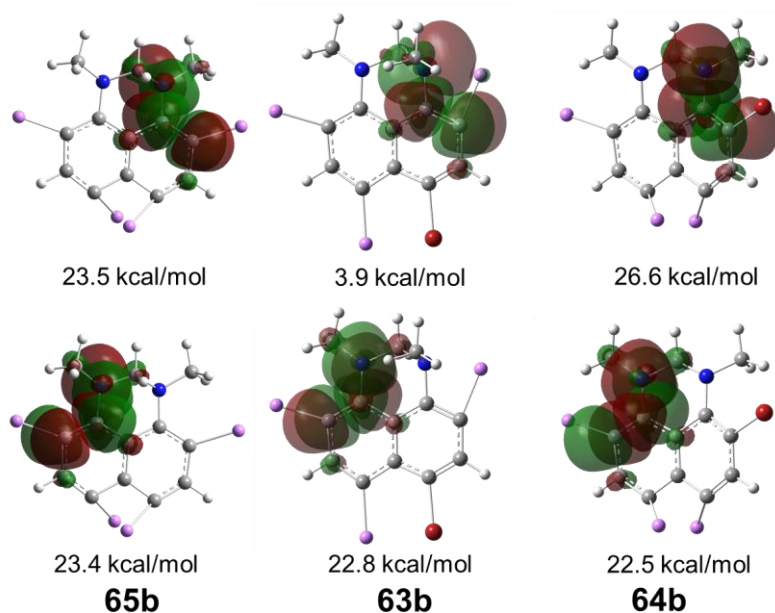


Рисунок 15. NBO для **65b**·3Tol, **63b**·3Tol, **64b**·3Tol. Перекрытие неподеленных электронных пар атома азота N2 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (сверху), электронных пар атома азота N1 с C–C разрыхляющей σ^* орбиталью (снизу). Изначения для визуализации 0.02. Молекулы толуола опущены для наглядности

Для демонстрации реакционной способности соединений **59b** и **65b**, они были обработаны электрофилами, в результате чего с хорошим выходом были выделены производные **69-71** (схема 26). Строение соединений **70** и **71** было доказано методом РСА (рисунок 16).

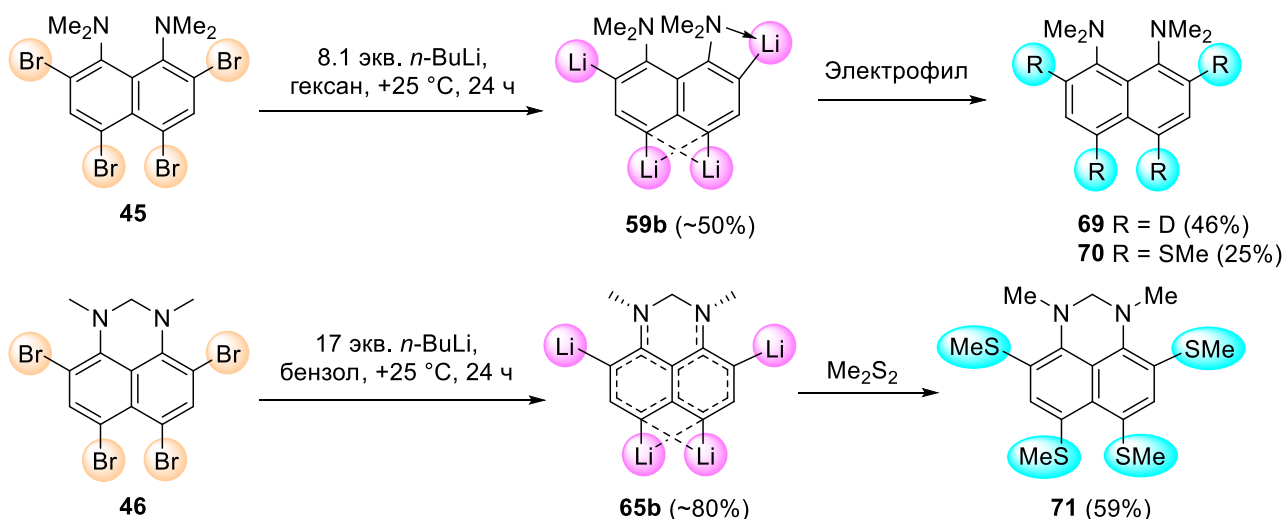


Схема 26

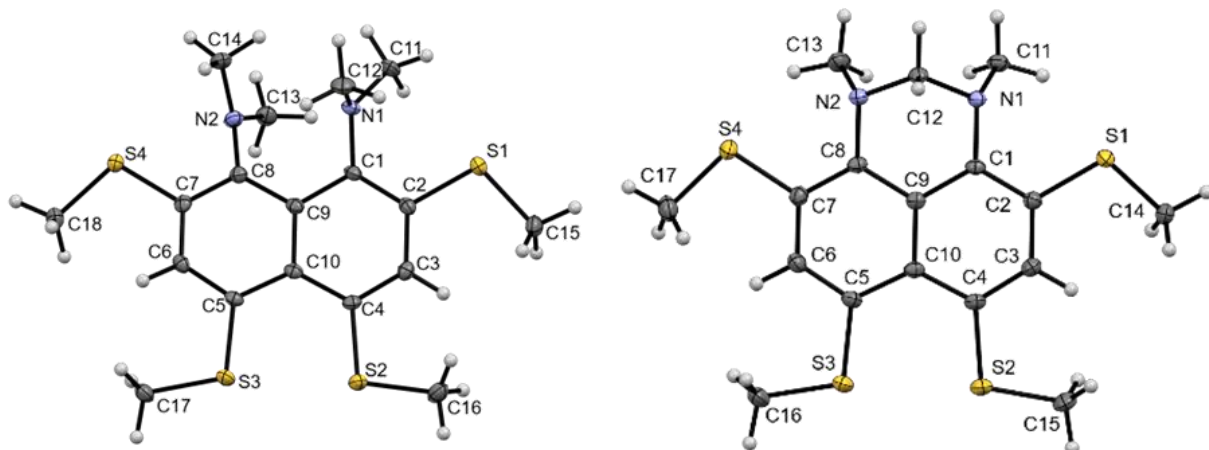


Рисунок 16. Молекулярная структура **70** (слева) и **71** (справа)

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общие сведения

Жидкостные ЯМР спектры были сняты при помощи спектрометра ЯМР Bruker Avance iii (400 МГц для ^1H и 100 МГц для ^{13}C) в Ресурсном Центре «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Полученные в ходе работы ЯМР спектры приведены в приложении 1.

Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) были получены на спектрометре Bruker maXis методом ионизации распылением в электрическом поле (ESI) в Ресурсном Центре «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ. Для растворения образцов был использован метанол. Съёмка спектров велась в положительной области в диапазоне m/z 50–1200. Капиллярное напряжение источника ионизации было установлено на уровне 4000 В. Давление газа в распылителе составляло 1.0 бар, а поток осушающего газа был установлен на 4.0 л/мин.

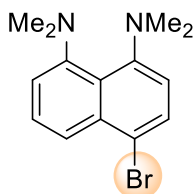
Монокристаллы соединений **38**, **45**, **46**, **47**, **48a**, **70**, **71** были получены путем медленного упаривания раствора в гексане при комнатной температуре в темноте. Данные монокристалльной дифракции были получены на дифрактометре SuperNova, оснащённом детектором HyPix-3000 и микрофокусным $\text{Cu K}\alpha$ источником рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) при температуре $T = 100 (2) \text{ K}$ в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Используя программный пакет Olex2 [152], кристаллическая структура соединений была решена методом внутренней фазировки при помощи программы SHELXT [153] и уточнена при помощи пакета SHELXL [154] методом наименьших квадратов. Эмпирическая коррекция абсорбции была проведена в программном обеспечении CrysAlisPro [155] при помощи сферических гармоник, реализованных в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Кристаллические структуры были депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC): **38** – 2098998, **45** – 2098999, **46** – 2099000, **47** – 2227277, **48a** – 2227276, **70** – 2114827, **71** – 2252223. Структурные параметры приведены в приложении 2.

Квантово-химические расчеты, упоминаемые в работе были проведены к.х.н., старшим преподавателем кафедры физической органической химии Е. Ю. Тупикиной и В. В. Карповым.

2.2. Методики получения соединений

4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталин (28)

Для бромирования 1,8-бис(диметиламино)нафталина **26** был использован модифицированный подход, предложенный Сонгом [156]. В круглодонную колбу объемом 500 мл поместили смесь **26** (10.0 г, 46.8 ммоль), этилацетата (200 мл), диметилсульфоксида (ДМСО) и 49% водного раствора HBr (26 мл, 234 ммоль). Смесь нагрели до 60 °С и перемешивали в течение 20 часов в темноте. Темно-красную реакционную массу охладили до комнатной температуры и нейтрализовали 2.5% водным раствором аммиака (примерно 100 мл). К полученной смеси добавили 200 мл водного раствора поваренной соли (5 г NaCl в 200 мл) и интенсивно взболтали. Отделили органический слой и проэкстрагировали продукт *n*-гексаном (3 × 100 мл). Собранные органические фазы объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Отогнали растворитель на роторном испарителе. Полученный вязкий остаток растворили в петролейном эфире (50 мл) и профильтровали через слой оксида алюминия (5 × 5 × 5 см) на фильтре Шотта. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное светло-желтое масло **28** просушили в вакууме над оксидом фосфора (V). Выход вещества составил 92% (12.6 г).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): δ = 7.86 (dd, 1H, $J=8.4, 1.1$ Гц), 7.65 (d, 1H, $J=8.2$ Гц), 7.47 (t, 1H, $J=7.9$ Гц), 7.05 (dd, 1H, $J=7.7, 1.0$ Гц), 6.81 (d, 1H, $J=8.2$ Гц), 2.86 (s, 6H), 2.85 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): δ = 150.93, 150.65, 135.39, 129.49, 126.75, 121.15, 120.29, 114.28, 113.15, 112.50, 44.17, 44.05.

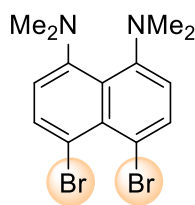
4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталин (23)

В высушенную в пламени газовой горелки колбу объемом 50 мл поместили навеску 4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталина **28** (200 мг, 0,75 ммоль) и 10 мл свежеперегнанного над смесью натрий/бензофенон *n*-гексана. Колбу продули аргоном и закрыли силиконовой септой. Смесь охладили до -24 °С и добавили 1.6М раствор *n*-BuLi в гексанах (2,8 мл, 4,5 ммоль) при помощи шприца. Желтый раствор выдержали при -24 °С в течение часа для образования 4-литий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **27**. К полученной желтой суспензии **27** добавили свежеперегнаный ТМЭДА (0,7 мл, 4,5 ммоль) при помощи шприца. Образованный ярко-оранжевый раствор

перемешивали при 25 °С в течение 72 часов. Полученная серо-коричневая суспензия 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталин **23** была использована для дальнейших превращений.

4,5-дибром-1,8-бис(диметиламино)нафталин (**38**)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до –70 °С, добавили навеску 1,2-дибромтетрахлорэтана (1,47 г, 4,5 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при –20 °С в течение 2 часов, после чего перенесли в 200 мл 2,5% водного раствора NaCl. Продукт проэкстрагировали *n*-гексаном (3 × 50 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и профильтровали через слой оксида алюминия (5 × 5 × 5 см). Из полученного желтого раствора отогнали растворитель на роторном испарителе. Твердый остаток перекристаллизовали из петролейного эфира. Полученные желтые кристаллы 4,5-дибром-1,8-бис(диметиламино)нафталина **38** с температурой плавления 100–101 °С просушили в вакууме над оксидом фосфора (V). Выход вещества составил 55% (153 мг).

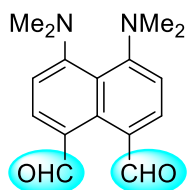


¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц): δ = 7.65 (d, 1H, *J*=8.2 Гц), 6.66 (d, 1H, *J*=8.2 Гц), 2.79 (s, 6H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц): δ = 150.36, 134.14, 132.75, 122.94, 111.71, 109.74, 43.42. HRMS (ESI): *m/z* [M+H]⁺ рассчитано для C₁₄H₁₇Br₂N₂: 372.9738, 370.9758, 374.9718; найдено: 372.9740, 370.9738, 374.9697. Структура соединения была подтверждена методом PCA (CCDC № 2098998).

4,5-дикарбальдегид-1,8-бис(диметиламино)нафталин (**29**)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до –24 °С, через шприц добавили абсолютный *N,N*-диметилформамид (0,36 мл, 4,5 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при –20 °С в течение 12 часов, после чего обработали водой (10 мл). Продукты проэкстрагировали Et₂O (2 × 25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Образовавшийся остаток очистили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь

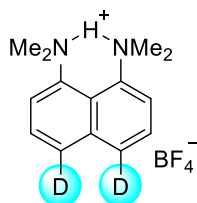
ацетонитрила и бензола в соотношении 1 : 10. Отобрали оранжевую фракцию с $R_f = 0,1$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные оранжевые кристаллы **29** с температурой плавления 146-147 °С просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 88% (178 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 9.91$ (s, 2H), 7.96 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 6.83 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 2.97 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 188.61$, 156.68, 135.76, 135.33, 122.25, 114.89, 108.76, 42.81. HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{MeOH}+\text{H}^+]$ рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3$: 303.1703; найдено: 303.1709.

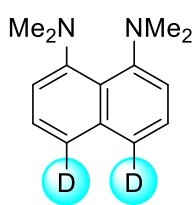
4,5-дидейтеро-1,8-бис(диметиламино)нафталин (34)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, через шприц добавили безводный CH_3OD (0,43 мл, 10 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали водой (10 мл). Продукты проэкстрагировали гексаном (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному остатку, растворенному в Et_2O (5 мл), добавили 48% раствор HBF_4 в воде (0,07 мл, 0,75 ммоль). Образовавшийся белый осадок был отфильтрован и перекристаллизован из воды. Образовавшиеся бесцветные иглы с температурой плавления 271-272 °С представляют из себя комплекс **34**· HBF_4 .



^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц): $\delta = 18.32$ (s, 1H), 8.10 (d, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.75 (d, $J = 7.6$ Гц, 2H), 3.15 (d, $J = 2.5$ Гц, 12H).

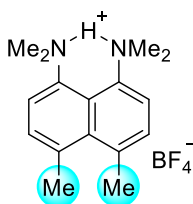
Кристаллы **34**· HBF_4 нейтрализовали 5% водным аммиаком (10 мл) и проэкстрагировали продукт *n*-гексаном (3×10 мл). Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные бесцветные кристаллы **34** с температурой плавления 45-47 °С просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 80% (130 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.36$ (d, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.00 (d, $J = 7.5$ Гц, 1H), 2.87 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 150.79$, 137.71, 125.32, 121.37 (m), 120.61, 44.44. HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{D}_2\text{N}_2$: 217.1668; найдено: 217.1741.

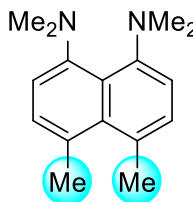
4,5-диметил-1,8-бис(диметиламино)нафталин (35)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, через шприц добавили абсолютный MeI (0,61 мл, 10 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали водой (10 мл). Продукты проэкстрагировали гексаном (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному остатку, растворенному в Et_2O (5 мл), добавили 48% раствор HBF_4 в воде (0,07 мл, 0,75 ммоль). Полученный бледно-желтый осадок отфильтровали и перекристаллизовали из воды. Образовавшиеся бледно-желтые иглы с температурой плавления 279 - 280 °С представляют из себя комплекс **35**· HBF_4 .



^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц): $\delta = 19.28$ (s, 1H), 7.92 (d, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.54 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 3.08 (d, $J = 2.5$ Гц, 12H), 2.93 (s, 6H).

Кристаллы **35**· HBF_4 нейтрализовали 5% водным аммиаком (10 мл) и проэкстрагировали продукт *n*-гексаном (3×10 мл). Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное бледно-желтое масло **35** просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 83% (149 мг).

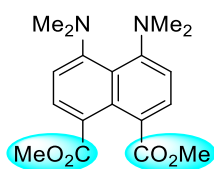


^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.10$ (d, $J = 7.6$ Гц, 2H), 6.78 (d, $J = 7.6$ Гц, 2H), 2.81 (s, 6H), 2.78 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 149.24$, 137.20, 128.84, 127.28, 121.24, 110.88, 43.83, 25.29. HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2$: 243.1856; найдено 243.1904.

Диметил 4,5-бис(диметиламино)нафталин-1,8-дикарбоксилат (33)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, через шприц добавили

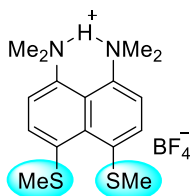
абсолютный диметилкарбонат (0,84 мл, 10 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов, после чего обработали водой (10 мл). Продукты проэкстрагировали Et_2O (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученный остаток очистили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь ацетонитрила и бензола в соотношении 1 : 20. Отобрали желтую фракцию с $R_f = 0,5$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Образовавшиеся желтые кристаллы **33** с температурой плавления $179\text{--}181\text{ }^{\circ}\text{C}$ просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 89% (220 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.87$ (d, $J = 8.1$ Гц, 2H), 6.79 (d, $J = 8.1$ Гц, 2H), 3.85 (s, 6H), 2.87 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 169.58$, 154.00 , 133.28 , 131.15 , 119.96 , 118.35 , 109.13 , 51.49 , 43.22 . HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4$: $331,1662$; найдено $331,1652$.

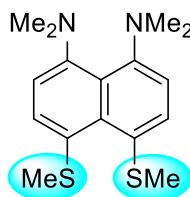
4,5-Бис(метилсульфанил)-1,8-бис(диметиламино)нафталин (**36**)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, через шприц добавили абсолютный Me_2S_2 (0,5 мл, 5 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов, после чего обработали водой (10 мл). Продукты проэкстрагировали Et_2O (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученный остаток очистили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь этилацетата и *n*-гексана 1 : 15. Отобрали желтую фракцию с $R_f = 0,6$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному остатку, растворенному в Et_2O (5 мл), добавили 48% раствор HBF_4 в воде (0,07 мл, 0,75 ммоль). Полученный белый осадок **36·HBF₄** отфильтровали и перекристаллизовали из 50% водного изопропанола. Получили бесцветные иглы с температурой плавления $209\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$.



^1H ЯМР (CD_3CN , 400 МГц): $\delta = 19.44$ (s, 1H), 7.82 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.69 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 3.09 (d, $J = 2.4$ Гц, 12H), 2.58 (s, 6H)

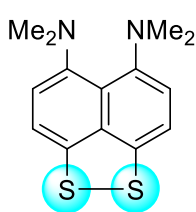
Кристаллы **36**· HBF_4 нейтрализовали 5% водным аммиаком (10 мл) и проэкстрагировали продукт *n*-гексаном (3×10 мл). Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное темно-желтое масло **36** просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 78% (179 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.44$ (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 6.79 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.80 (s, 12H), 2.47 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 149.80, 137.86, 130.67, 125.86, 121.21, 111.06, 43.58, 21.76$. HRMS (ESI): m/z [M^+] рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}_2$: 306,1219; найдено: 306,1259.

5,6-бис(диметиламино)нафто[1,8-*cd*][1,2]дитиол (37)

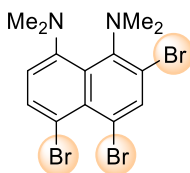
К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, добавили навеску серы (160 мг, 5 ммоль) и 10 мл абсолютного ТНФ. Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали насыщенным водным раствором сульфата аммония (50 мл) и дихлорметаном (50 мл). Пропускали воздух через полученную смесь в течение 2 часов. Продукты проэкстрагировали дихлорметаном (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Образовавшийся остаток очистили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь Et_2O и *n*-гексана в соотношении 1 : 10. Отобрали желтую фракцию с $R_f = 0,8$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Твердый остаток перекристаллизовали из *n*-гексана. Полученные темно-красные кристаллы **37** с температурой плавления 99-100 °С и сильным чесночным запахом просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 62% (128 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.05$ (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 6.84 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.74 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 147.20$, 138.25, 135.49, 123.83, 116.10, 115.24, 44.57. HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_2$: 277,0828; найдено: 277,0829.

2,4,5-Трибromo-1,8-бис(диметиламино)нафталин (39)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, добавили через шприц раствор брома (0,25 мл, 5 ммоль) в абсолютном ТГФ (5 мл). Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали насыщенным водным раствором сульфита натрия (20 мл). Продукты проэкстрагировали дихлорметаном (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Образовавшийся остаток очистили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента *n*-гексан. Отобрали желтую фракцию с $R_f = 0,75$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное желтое воскообразное масло **39** просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 36% (122 мг).

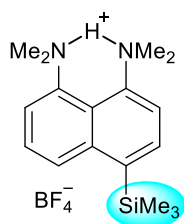


^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.90$ (s, 1H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Гц, 1H), 6.81 (d, $J = 8.1$ Гц, 1H), 2.97 (s, 6H), 2.72 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 151.35$, 146.84, 137.65, 134.10, 132.11, 128.93, 118.22, 113.85, 112.75, 111.85, 45.09, 43.81. HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{N}_2$: 450.8838, 452.8817; найдено: 450.8833 and 452.8816.

4-триметилсиллил-1,8-бис(диметиламино)нафталин (40)

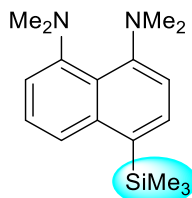
К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, добавили через шприц Me_3SiCl (0,7 мл, 5 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали водой (10 мл). Продукты проэкстрагировали дихлорметаном (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному остатку, растворенному в Et_2O (5 мл), добавили 48% раствор HBF_4 в воде (0,07 мл, 0,75 ммоль). Полученный бледно-зеленый осадок **40**· HBF_4 отфильтровали и

перекристаллизовали из воды. Получили бесцветные пластины с температурой плавления 241-243 °С.



¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 400 МГц): δ = 18.69 (s, 1H), 8.22 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.12 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 8.04 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 7.86 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 7.81 (t, J = 8.0 Гц, 1H), 3.15 (d, J = 2.3 Гц, 6H), 3.13 (d, J = 2.0 Гц, 6H), 0.47 (s, 9H).

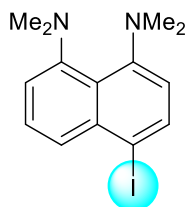
Кристаллы **40**·НВF₄ нейтрализовали 5% водным аммиаком (10 мл) и проэкстрагировали продукт *n*-гексаном (3 × 10 мл). Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное бесцветное масло **40** просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 32% (69 мг). Характеристики продуктов соответствуют описанным в литературе [157].



¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц): δ = 7.61 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 7.53 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 7.34 (t, J = 7.9 Гц, 1H), 6.95 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 6.89 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 2.84 (s, 6H), 2.82 (s, 6H), 0.10 (s, 9H).

4-Иодо-1,8-бис(диметиламино)нафталин (**41**)

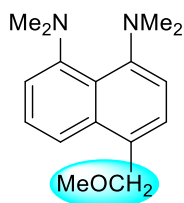
К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, добавили через шприц раствор йода (1270 мг, 5 ммоль) в абсолютном ТГФ (5 мл). Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали насыщенным водным раствором сульфита натрия (20 мл). Продукты проэкстрагировали дихлорметаном (2 × 25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Образовавшийся остаток очистили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента бензол. Отобрали желтую фракцию с *R_f* = 0,8. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное темно-желтое масло **41** просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 39% (100 мг). Характеристики продуктов соответствуют описанным в литературе [157].



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.88$ (d, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.64 (dd, $J = 8.3$, 0.8 Гц, 1H), 7.39 (t, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.99 (d, $J = 7.2$ Гц, 1H), 6.65 (d, $J = 8.1$ Гц, 1H), 2.82 (s, 6H), 2.81 (s, 6H).

4-(Метоксиметил)-1,8-бис(диметиламино)нафталин (42)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, добавили через шприц метилхлорметиловый эфир (0,4 мл, 5 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали водой (20 мл). Продукты проэкстрагировали дихлорметаном (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Образовавшийся остаток очистили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь этилацетата и *n*-гексана в соотношении 1 : 15. Отобрали бесцветную фракцию с $R_f = 0,7$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное бледно-желтое масло **42** просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 34% (66 мг). Характеристики продуктов соответствуют описанным в литературе [158].

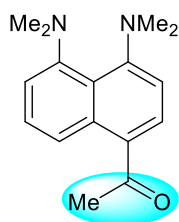


^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.63$ (dd, $J = 8.3$, 0.7 Гц, 1H), 7.39 (t, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.32 (d, $J = 7.7$ Гц, 1H), 6.97 (d, $J = 6.9$ Гц, 2H), 6.86 (d, $J = 7.7$ Гц, 1H), 4.79 (s, 2H), 3.46 (s, 3H), 2.81 (s, 12H).

4-Ацетил -1,8-бис(диметиламино)нафталин (43)

К полученной серо-коричневой суспензии 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23**, охлажденной до -24 °С, добавили через шприц *N,N*-диметилацетамид (0,5 мл, 5 ммоль). Реакционную массу энергично перемешивали при -20 °С в течение 12 часов, после чего обработали водой (20 мл). Продукты проэкстрагировали дихлорметаном (2×25 мл). Органические фракции объединили, просушили над безводным сульфатом натрия и растворитель отогнали на роторном испарителе. Образовавшийся остаток очистили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь этилацетата и *n*-гексана в соотношении 1 : 15. Отобрали желтую фракцию с $R_f = 0,8$. Растворитель отогнали на роторном испарителе.

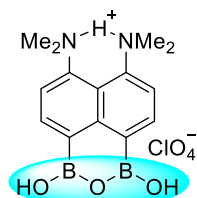
Полученное темно-желтое масло **43** просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 10% (20 мг). Характеристики соответствовали данным, приведенным в литературе [159].



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 8.63$ (dd, $J = 8.5, 0.8$ Гц, 1H), 7.89 (d, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.47 – 7.38 (m, 1H), 6.96 (d, $J = 7.1$ Гц, 1H), 6.78 (d, $J = 8.3$ Гц, 1H), 2.93 (s, 6H), 2.79 (s, 6H), 2.68 (s, 3H).

6,7-бис(диметиламино)-1H,3H-нафто[1,8-cd][1,2,6]оксадиборинин-1,3-диол перхлорат (**44**)

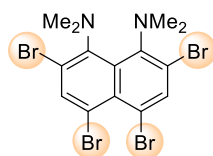
В просушенную в пламени горелки круглодонную колбу объемом 50 мл поместили навеску 4,5-дибром-1,8-бис(диметиламино)нафталина **38** (300 мг, 0.81 ммоль) и *n*-гексан (15 мл), свежеперегнанный над натрием. Колбу продули аргоном и закрыли силиконовой септой. Смесь охладили до -24 °С и добавили 1,6 М раствор *n*-BuLi в гексанах (2 мл, 3,2 ммоль) при помощи шприца. Желтый раствор перемешивали при 25 °С в течение 24 часов для образования 4,5-дилитио-1,8-бис(диметиламино)нафталина **23** в виде оранжевой суспензии. Полученную суспензию охладили до -78 °С и добавили свежеперегнанный над гидридом кальция охлажденный до -24 °С триметилборат (0,5 мл, 2,4 ммоль). Суспензию тщательно перемешивали при -24 °С в течение 24 часов и добавляли 50%-ный раствор HClO_4 (0,5 мл, 3,4 ммоль). Образовавшийся белый осадок **44** отделили центрифугированием и промыли 1%-ным водным раствором HClO_4 (2 мл), ледяной водой (2 мл) и Et_2O (4×15 мл). Твердый остаток после промывания просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 55% (173 мг).



^1H ЯМР (DMCO-d_6 , 400 МГц): $\delta = 18.37 - 18.33$ (m, 1H), 9.43 (s, 2H), 8.34 (d, 2H, $J=7.6$ Гц), 8.16 (d, 2H, $J=7.6$ Гц), 3.15 (d, 12H, $J=2.5$ Гц). ^{13}C ЯМР (DMCO-d_6 , 400 МГц): $\delta = 148.15, 143.43, 135.33, 129.64, 121.56, 118.18, 46.13$. HRMS (ESI в MeCN): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_3$: 285.1576, 284.1613, 286.1610; найдено: 285.1587, 284.1619, 286.1599.

2,4,5,7-тетрабром-1,8-бис(диметиламино)нафталин (45)

В круглодонную колбу на 100 мл внесли навески 4,5-дибром-1,8-бис(диметиламино)нафталина **38** (100 мг, 0.27 ммоль) и *N*-бромсукцинимид (105 мг, 0.59 ммоль). Полученную смесь залили охлажденным до $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ тетрагидрофураном (20 мл). Реакционную массу перемешивали при $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов, после чего залили 2.5% водным раствором аммиака (50 мл). Продукт проэкстрагировали дихлорметаном (3×20 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на оксиде алюминия, используя в качестве элюента петролейный эфир. Сбрали желтую фракцию с $R_f = 0.9$. Продукт смыли с сорбента дихлорметаном (примерно 20 мл). Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные ярко-оранжевые кристаллы **45** с температурой плавления $151\text{--}152\text{ }^{\circ}\text{C}$ просушили в вакууме над оксидом фосфора (V). Выход продукта составил 91% (130 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.89$ (s, 2H), 2.96 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 147.08, 138.01, 134.84, 131.74, 119.89, 114.51, 44.34$. HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_4\text{N}_2$: 530.7928, 528.7948, 532.7907, 526.7969, 534.7887; найдено: 530.7924, 528.7941, 532.7902, 526.7954, 534.7878. Структура соединения была подтверждена методом PCA (CCDC № 2098999).

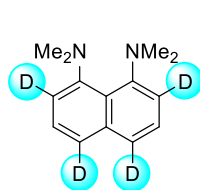
2,4,5,7-тетралитий-1,8-бис(диметиламино)нафталин (59b)

В просушенную в пламени газовой горелки колбу на 50 мл поместили навеску **45** (100 мг, 0.19 ммоль) и свежеперегнанный над смесью натрия/бензофенон *n*-гексан (10 мл). Колбу продули аргоном и закрыли силиконовой септой. Смесь охладили до $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавили раствор 1.6М раствор *n*-BuLi в гексанах (0.95 мл, 1.52 ммоль) при помощи шприца. Желтый раствор перемешивали при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. Полученная оранжевая суспензия 2,4,5,7-тетралитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **59b** была использована для дальнейших превращений.

2,4,5,7-тетрадейтеро-1,8-бис(диметиламино)нафталин (69)

К охлажденной до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ суспензии тетралитийнафталина **59b**, добавили CH_3OD (0.15 мл, 3.59 ммоль). Суспензию тщательно перемешали при комнатной температуре

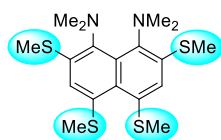
в течение 2 часов и перенесли в 2,5 % водный раствор NaCl (30 мл). Продукт проэкстрагировали *n*-гексаном (3 × 20 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь бензол/ацетонитрил (40:1). Отобрали бесцветную фракцию с $R_f = 0,35$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное бесцветное масло **69** просушили в вакууме над оксидом фосфора (V). Выход продукта составил 46% (19 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.33$ (s, 2H), 2.84 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 150.73$, 137.68, 125.19, 121.33 (t, $J = 24.5$ Гц), 120.58, 112.44 (t, $J = 23.6$ Гц), 44.42. HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{D}_4\text{N}_2$: 219.1799; найдено: 219.1791.

2,4,5,7-тетраметилсульфанил-1,8-бис(диметиламино)нафталин (70)

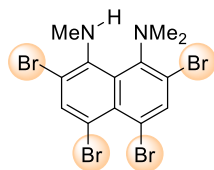
К охлажденной до -70 °С суспензии тетралитийнафталина **59b**, добавили Me_2S_2 (0.3 мл, 3.38 ммоль). Суспензию тщательно перемешали при комнатной температуре в течение 24 часов и перенесли в перенесли в 2,5 % водный раствор NaCl (30 мл). Продукт проэкстрагировали *n*-гексаном (3 × 20 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента смесь петролейного эфира и этилацетата в соотношении 50:1. Отобрали желтую фракцию с $R_f = 0,45$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные оранжевые кристаллы **70** с температурой плавления 108–109 °С просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 25% (19 мг).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.27$ (s, 2H), 2.91 (s, 12H), 2.51 (s, 6H), 2.49 (s, H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 144.31$, 135.93, 132.63, 132.54, 132.46, 126.10, 43.96, 20.68, 16.53. HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{S}_4$: 399.1057; найдено: 399.1057. Структура соединения была подтверждена методом PCA (CCDC № 2114827).

2,4,5,7-тетрабром-*N*1,*N*1,*N*8-триметилнафталин-1,8-диамин (47)

Навеску **45** (100 мг, 0,19 ммоль), NBS (71 мг, 0,40 ммоль) и THF (15 мл) смешали в колбе объемом 100 мл. Полученную смесь перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре. Растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному темно-оранжевому воскообразному остатку добавили 10% водный раствор аммиака (20 мл). Продукт проэкстрагировали дихлорметаном (3 × 10 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом колоночной хроматографии на оксиде кремния, используя в качестве элюента бензол. Отобрали зеленовато-желтую фракцию с $R_f = 0,35$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные зеленовато-желтые кристаллы **47** с температурой плавления 72-74 °С просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 29% (28 мг)

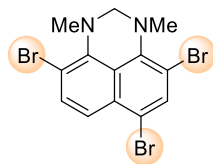


^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 8.84$ (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 3.04 (s, 3H), 3.01 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 148.78$, 145.49, 140.00, 139.30, 130.58, 130.39, 121.00, 118.43, 111.21, 109.68, 42.28, 37.00. HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Br}_4\text{N}_2^+$: 516.7766, 514.7786, 518.7745, 512.7807, 520.7725; найдено: 516.7768, 514.7795, 518.7748, 512.7850, 520.7723. Структура соединения была подтверждена методом PCA (CCDC № 2227277).

4,6,9-трибром-1,3-диметил-2,3-дигидро-1*H*-перимидин (48a)

Навеску **45** (150 мг, 0,28 ммоль), NBS (106 мг, 0,59 ммоль) и THF (15 мл) смешали в колбе объемом 100 мл. Полученную смесь кипятили в течение 12 часов. Растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному темно-оранжевому воскообразному остатку добавили 10% водный раствор аммиака (20 мл). Продукт проэкстрагировали дихлорметаном (3 × 10 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом колоночной хроматографии на оксиде кремния, используя в качестве элюента смесь бензола и *n*-гексана в соотношении 10:1. Отобрали бесцветную фракцию с $R_f = 0,5$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные сероватые кристаллы **48a** с температурой плавления 87-88 °С

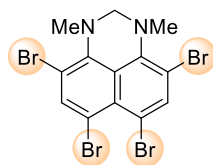
просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 29% (35 мг).



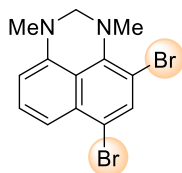
^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.90$ (s, 1H), 7.68 (s, 2H), 4.36 (s, 2H), 3.31 (s, 3H), 3.30 (s, 3H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 142.71$, 142.44, 134.66, 132.85, 131.28, 124.71, 122.65, 115.25, 112.41, 110.05, 71.82, 43.52, 43.48. HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{N}_2^+$: 434.8525, 436.8504, 432.8545, 438.8484; найдено: 434.8532, 436.8513, 432.8553, 438.8493. Структура соединения была подтверждена методом PCA (CCDC № 2227276).

4,6,7,9-тетрабром- (46), 4,6-дибром- (49а) и 4,7-дибром- (50а) 1,3-диметил-2,3-дигидро-1H-перимидины

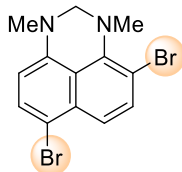
Навеску **45** (750 мг, 1,42 ммоль), NBS (529 мг, 2,97 ммоль) и THF (150 мл) смешали в колбе объемом 250 мл. Полученную смесь перемешивали в течение 12 часов при 40 °С. Растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному темно-оранжевому воскообразному остатку добавили 10% водный раствор аммиака (25 мл). Продукт проэкстрагировали дихлорметаном (3 × 15 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом колоночной хроматографии на оксиде кремния, используя в качестве элюента бензол. Отобрали бесцветную фракцию с $R_f = 0,55$ (**49а** и **50а**) и светло-желтую фракцию с $R_f = 0,6$ (**46**). Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные светло-желтые кристаллы **46** с температурой плавления 108-109 °С и смесь **49а** и **50а** в виде бесцветного масла просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход продуктов составил 42% (305 мг) для **46** и 19% (96 мг) для смеси **49а** и **50а**.



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 8.08$ (s, 2H), 4.30 (s, 2H), 3.28 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 142.90$, 139.59, 128.44, 126.63, 112.60, 111.54, 70.82, 43.64. HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Br}_4\text{N}_2^+$: 514.7610, 512.7630, 516.7590, 510.7650, 518.7572; найдено: 514.7622, 512.7639, 516.7608, 510.7658, 518.7613. Структура соединения была подтверждена методом PCA (CCDC № 2099000).



^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.90$ (s, 1H), 7.55 (d, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.49 (t, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.64 (d, $J = 7.5$ Гц, 1H), 4.20 (s, 2H), 3.03 (s, 3H), 2.96 (s, 3H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 144.35$, 143.01, 133.72, 132.35, 128.45, 120.25, 117.18, 116.37, 110.64, 105.10, 71.32, 40.86, 36.86.

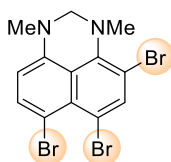


^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.77$ (d, $J = 9.1$ Гц, 1H), 7.67 (d, $J = 9.1$ Гц, 1H), 7.64 (d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 6.45 (d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 4.21 (s, 3H), 3.01 (s, 4H), 2.96 (s, 4H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 143.98$, 143.15, 131.98, 131.94, 130.80, 123.87, 120.77, 112.73, 109.55, 104.79, 71.32, 40.94, 36.67.

HRMS (ESI) (для **49a** и **50a**): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{N}_2^+$: 356.9420, 354.9440, 358.9399; найдено: 356.9427, 354.9444, 358.9417.

4,6,9-трибром- (48a) и 4,6,7-трибром- (60a) 1,3-диметил-2,3-дигидро-1H-перимидины

В прогретую в пламени газовой горелки колбу объемом 50 мл поместили навеску **46** (100 мг, 0,19 ммоль) и свежеперегнанный над смесью натрий/бензофенон толуол (10 мл). Колбу продули аргоном и закрыли силиконовой септой. Смесью охладили до -24 °C и добавили 1.6M раствор *n*-BuLi в гексанах (0,13 мл, 0,21 ммоль) при помощи шприца. Желтый раствор перемешивали при -20 °C в течение 1 часа. К реакционной массе добавили метанол (0,2 мл) при помощи шприца, после чего реакционную массу перемешивали в течение 10 мин. Растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному остатку добавили воду (25 мл). Продукт проэкстрагировали дихлорметаном (3×10 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом колоночной хроматографии на оксиде кремния, используя в качестве элюента смесь бензола гексана в соотношении 10:1. Отобрали бесцветную фракцию с $R_f = 0,5$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученную смесь **48a** и **60a** в виде сероватого масла просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход продуктов составил 45% (37 мг).

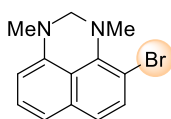


^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 8.07$ (s, 1H), 7.79 (d, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.45 (d, $J = 8.5$ Гц, 1H), 4.16 (s, 2H), 3.02 (s, 3H), 2.91 (s, 4H).

4-бром-1,3-диметил-2,3-дигидро-1H-перимидин (64a)

В прогретую в пламени газовой горелки колбу объемом 50 мл поместили навеску **46** (100 мг, 0,19 ммоль) и свежеперегнанный над смесью натрий/бензофенон толуол (10 мл). Колбу продули аргоном и закрыли силиконовой септой. Смесью охладили до -24 °С и добавили 1.6М раствор *n*-BuLi в гексанах (1 мл, 1,6 ммоль) при помощи шприца. Полученную ярко-желтую смесь перемешивали при 25 °С в течение 1 часа. К реакционной массе добавили метанол (0,5 мл) при помощи шприца, после чего реакционную массу перемешивали в течение 10 мин. Растворитель отогнали на роторном испарителе. К полученному остатку добавили воду (25 мл). Продукт проэкстрагировали дихлорметаном (3×10 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом колоночной хроматографии на оксиде кремния, используя в качестве элюента смесь бензол. Отобрали бесцветную фракцию с $R_f = 0,5$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные бесцветные кристаллы **64a** с температурой плавления 103-104 °С просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 46% (24 мг).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.69 - 7.54$ (m, 2H), 7.46 (dd, $J = 8.5$, 7.6 Гц, 1H), 6.63 (d, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.40 (d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 4.18 (s, 2H), 3.03 (s, 3H), 3.00 (s, 3H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 144.58$, 144.29, 132.75, 130.54, 128.16, 116.74, 115.73, 110.42, 104.34, 103.80, 70.23, 37.04, 36.89. HRMS (ESI): m/z $[\text{M} - \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrN}_2^+$: 275.0178, 277.0158; найдено: 275.0183, 277.0164.

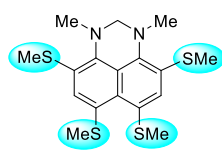


2,4,5,7-Тетракис(метилсульфанил)-1,3-диметил-2,3-дигидро-1H-перимидин (71)

В прогретую в пламени газовой горелки колбу объемом 50 мл поместили навеску **46** (100 мг, 0,19 ммоль) и свежеперегнанный над смесью натрий/бензофенон бензол (10 мл). Колбу продули аргоном и закрыли силиконовой септой. Смесью охладили до -24 °С и добавили 1.6М раствор *n*-BuLi в гексанах (2 мл, 3,2 ммоль) при помощи шприца. Полученную ярко-желтую смесь перемешивали при 25 °С в течение 24 часов. К

реакционной массе добавили диметилдисульфид (420 мкл, 4,8 ммоль) при помощи шприца. Все последующие действия проводились в темноте ввиду светочувствительности целевого соединения. Реакционную массу перемешивали в течение 48 часов, после чего перенесли в воду (100 мл). Органический слой отделили, остатки продукта проэкстрагировали дихлорметаном (3 × 10 мл). Органические фракции объединили и просушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Остаток разделили методом ТСХ на оксиде кремния, используя в качестве элюента смесь дихлорметан. Отобрали желтоватую фракцию с желто-зеленой флуоресценцией и $R_f = 0,5$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Продукт выделили методом ТСХ на оксиде алюминия, используя в качестве элюента бензол. Отобрали желтоватую фракцию с желто-зеленой флуоресценцией и $R_f = 0,9$. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученные бледно-желтые кристаллы с температурой плавления 88-89 °С просушили в вакууме над слоем оксида фосфора (V). Выход вещества составил 59% (44 мг).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7.46$ (s, 2H), 4.31 (s, 2H), 3.22 (s, 6H), 2.55 (s, 6H), 2.52 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): $\delta = 140.34$, 130.23, 129.91, 128.89, 125.19, 123.65, 71.47, 43.31, 21.59, 15.85.

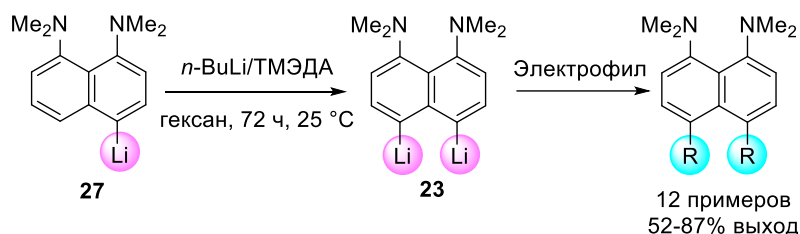


HRMS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}_4^+$: 383.0739, 384.0772, 385.0697; найдено: 383.0731, 384.0739, 385.0699.

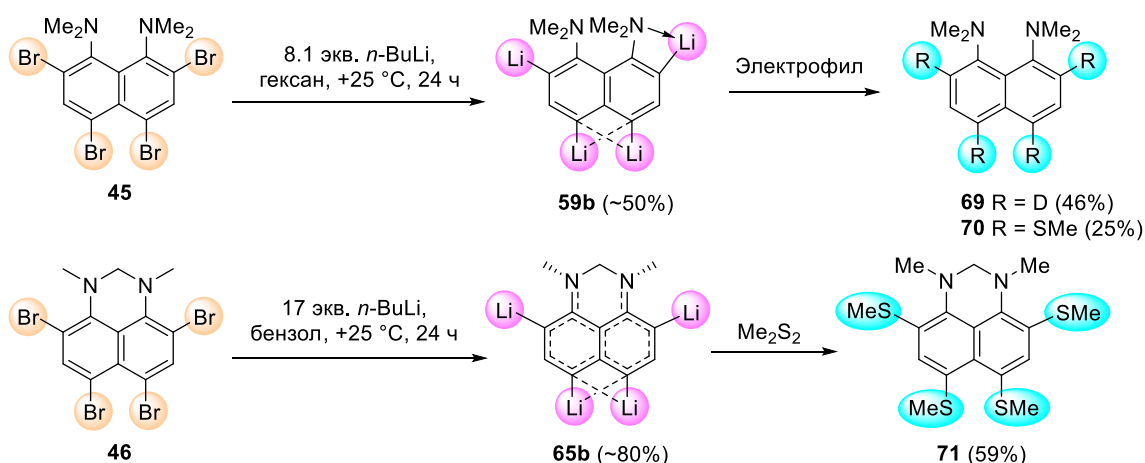
Структура соединения была подтверждена методом PCA (CCDC № 2252223).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс второго литирования литийнафталина **27**. Показано, что реакция протекает селективно с образованием *перу*-дилитийнафталина **23**.
2. Полученный дилитийнафталин **23** был использован для синтеза 12 *перу*-дизамещенных нафталиновых «протонных губок» с хорошим выходом



3. Исследован процесс галоген-литиевого обмена в диамине **45** и дигидроперимидине **46**. Предложено объяснение региоселективности обмена в обоих субстратах, включающее влияние следующих эффектов: 1) стерическое напряжение молекул; 2) координация атома лития направляющими группами, а также 3) эффект сопряжения алкиламиногруппы с ароматической системой.
4. Впервые установлено определяющее влияние эффекта сопряжения на порядок и селективность галоген-литиевого обмена.
5. Получены первые представители семейства тетралитийнафталинов **59b** и **65b**.
6. Продемонстрирована возможность одновременной четырехкратной функционализации при взаимодействии тетралитийнафталинов **59b** и **65b** с электрофильными реагентами.



По результатам данной работы было опубликовано 3 статьи и 1 статья находится на рецензии:

1. Antonov A.S., Yakubenko A.A. Noncovalent Li \cdots H Interaction in the Synthesis of peri -Disubstituted Naphthalene Proton Sponges. *Synthesis*, **2020**, 52, 1, 98.
2. Yakubenko A.A., Karpov V.V., Tupikina E.Yu., Antonov A.S. Lithiation of 2,4,5,7-Tetrabromo-1,8-bis(dimethylamino)naphthalene: Peculiarities of Directing Groups' Effects and the Possibility of Polymetalation. *Organometallics*, **2021**, 40, 21, 3627.
3. Bardakov V.G., Yakubenko A.A., Verkhov V.A., Antonov A.S. Organoboron Derivatives of 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene: Synthesis, Structure, Stability, and Reactivity. *Organometallics*, **2022**, 41, 12, 1501.
4. Yakubenko A.A., Tupikina E.Yu., Antonov A.S. The Role of Conjugation in the Halogen-Lithium Exchange Selectivity. *Chemistry - A European Journal*, **2023**, under review.

Результаты этой работы были представлены на 3 конференциях:

1. XII Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2021», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, 6-10 сентября, 2021 г. *Устный доклад.*
2. VI Северо-Кавказский Симпозиум по Органической Химии, г. Ставрополь, Российская Федерация, 18-22 апреля 2022 г. *Устный доклад.*
3. III научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», г. Казань, Российская Федерация, 12-15 сентября, 2022 г. *Устный доклад.*

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор не находит подходящих слов чтобы выразить благодарность своему руководителю Александру Сергеевичу Антонову за поддержку и мотивацию, за неоценимый вклад в профессиональное развитие и личностный рост, а также за годы совместной продуктивной работы.

Автор выражает благодарность Елене Юрьевне Тупикиной и Валерию Владимировичу Карпову за проведенные квантово-химические расчеты.

Отдельная благодарность выражается Елене Юрьевне Тупикиной за эмоциональную поддержку и успешную совместную работу.

Выражается благодарность руководителю лаборатории невалентных взаимодействий профессору Петру Михайловичу Толстому, а также всему коллективу лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

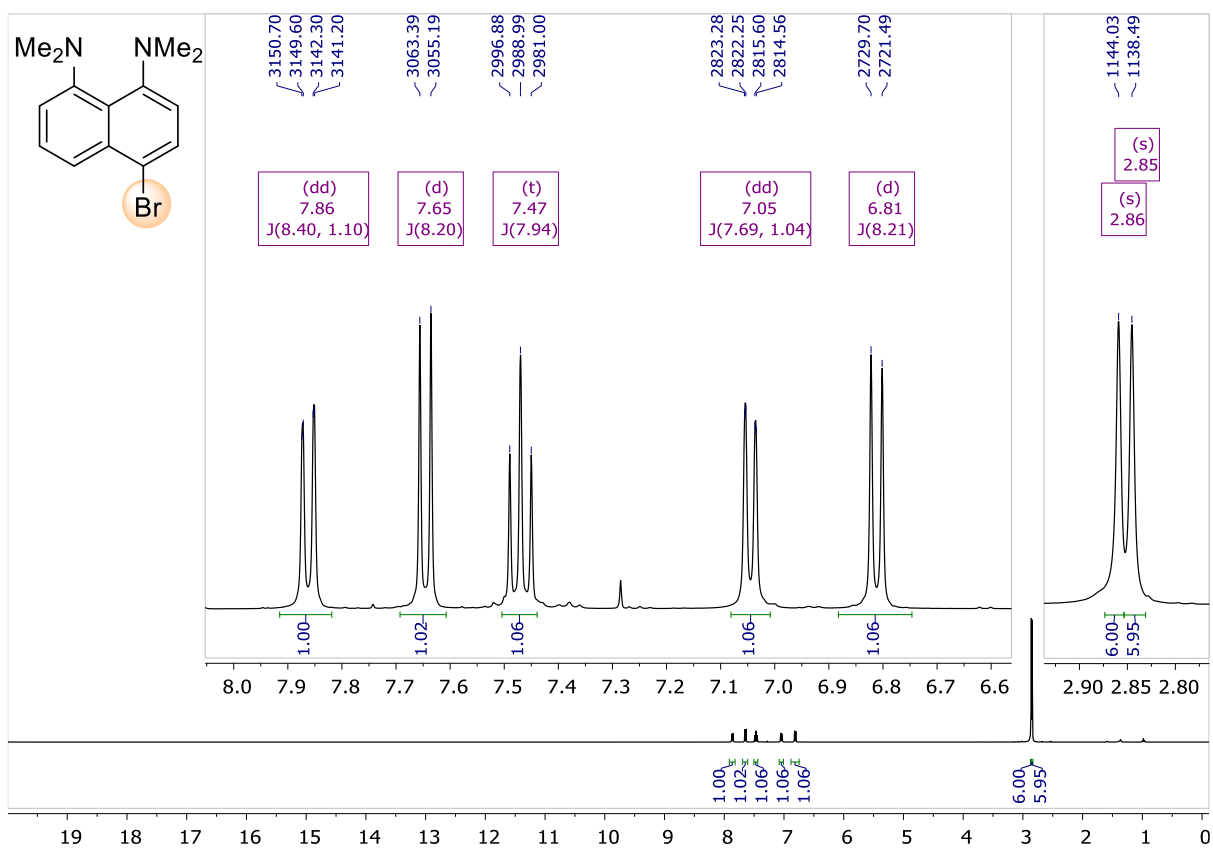


Рисунок 17. ¹H ЯМР спектр 28 (CDCl₃, 400 МГц)

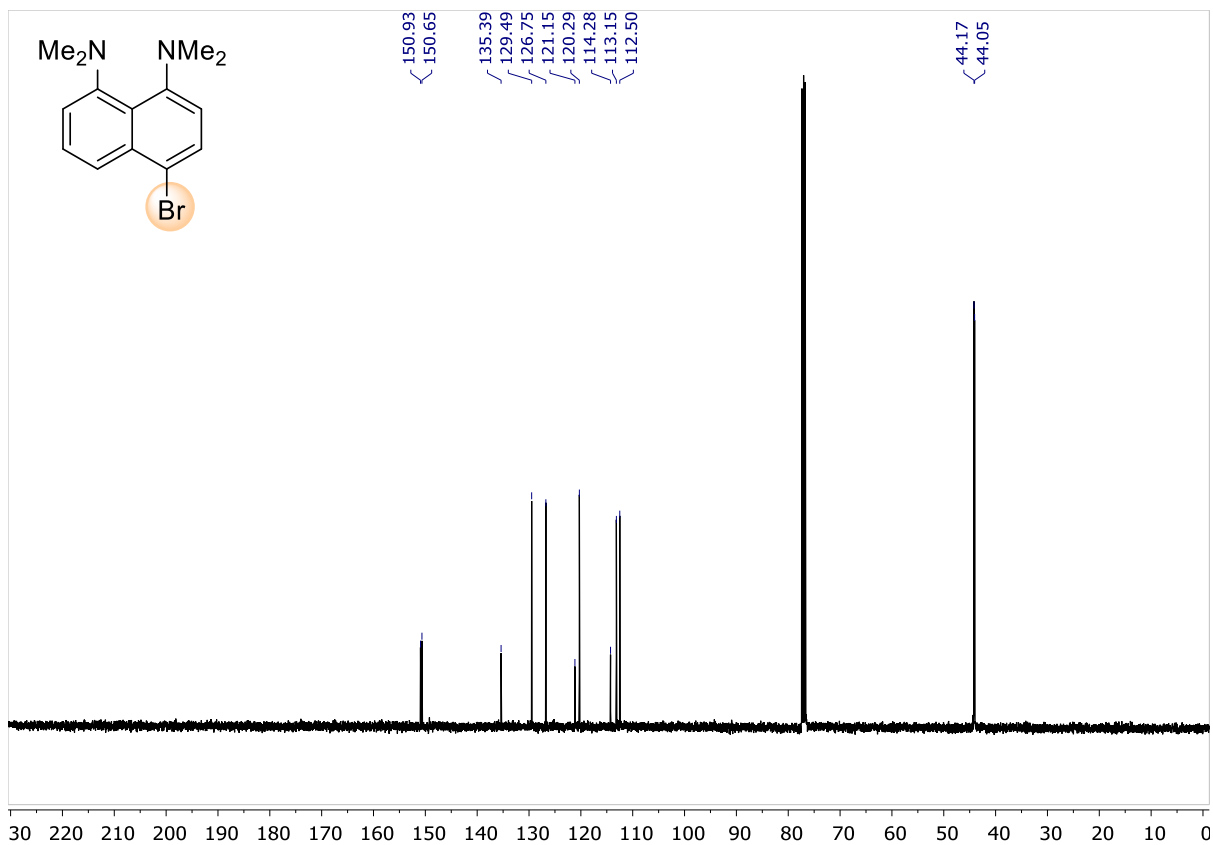


Рисунок 18. ¹³C{¹H} ЯМР спектр 28 (CDCl₃, 100 МГц)

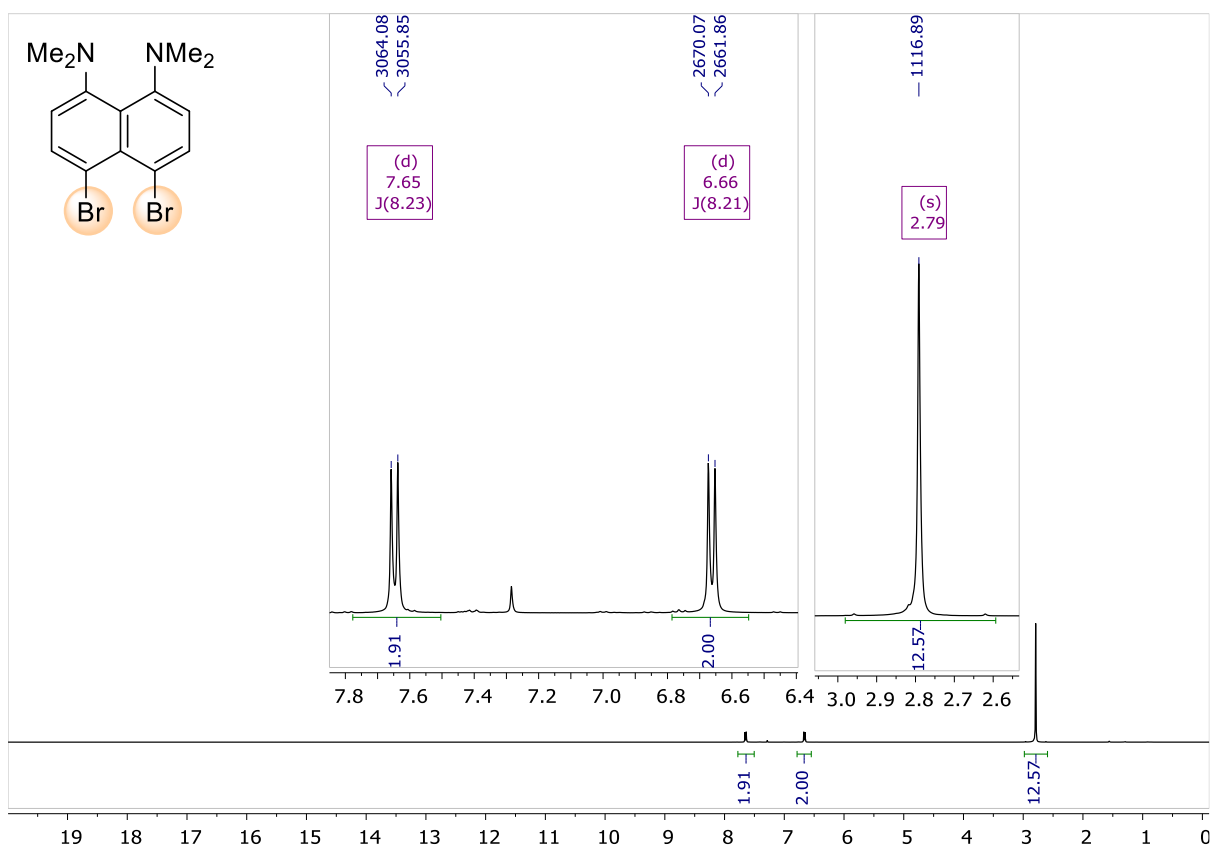


Рисунок 19. ^1H ЯМР спектр **38** (CDCl₃, 400 МГц)

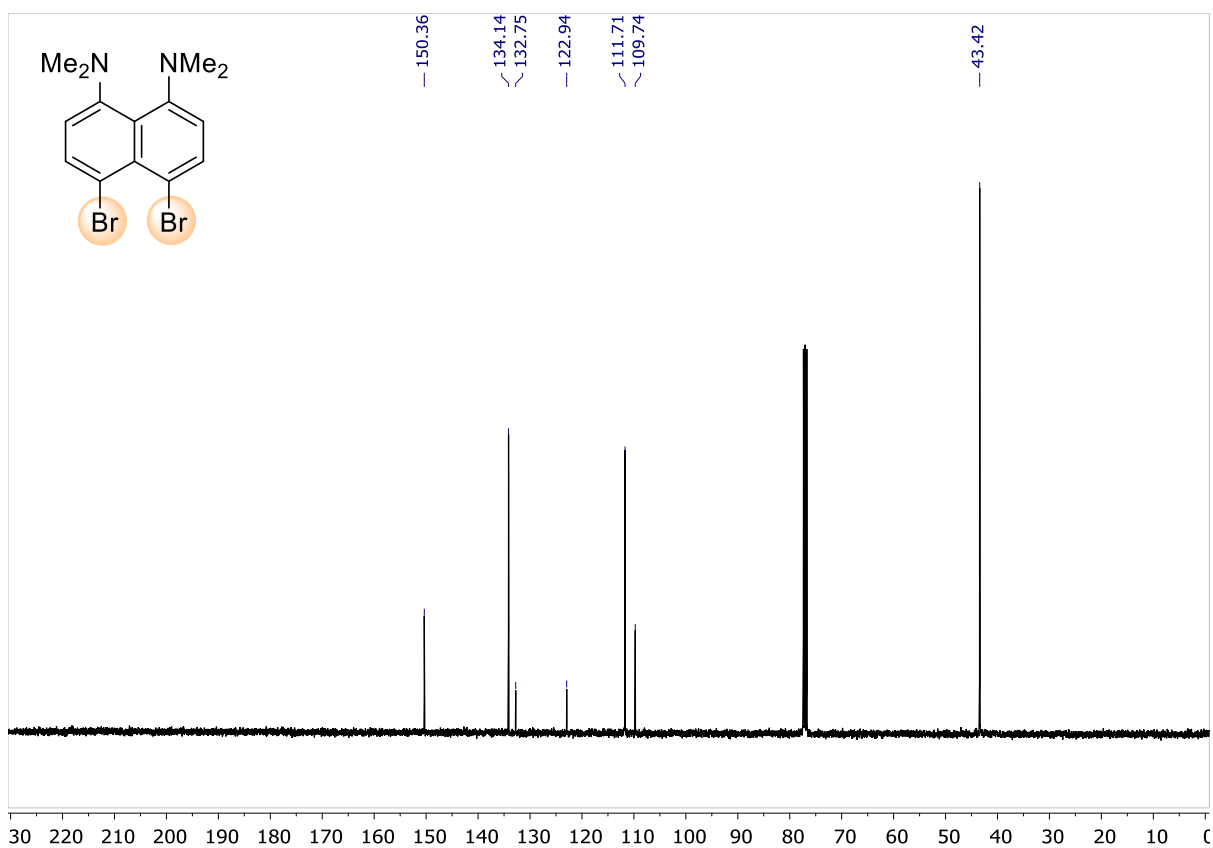


Рисунок 20. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **38** (CDCl₃, 100 МГц)

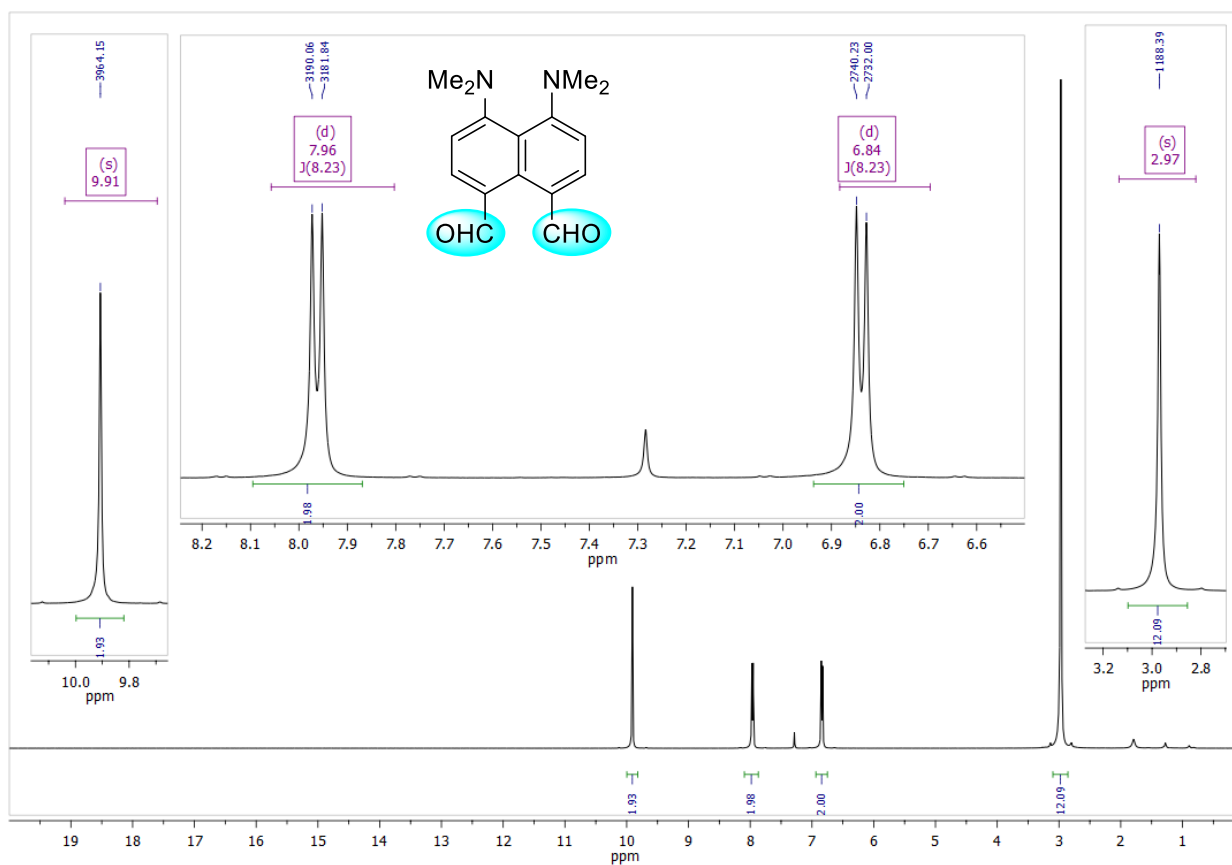


Рисунок 21. ^1H ЯМР спектр **29** (CDCl₃, 400 МГц)

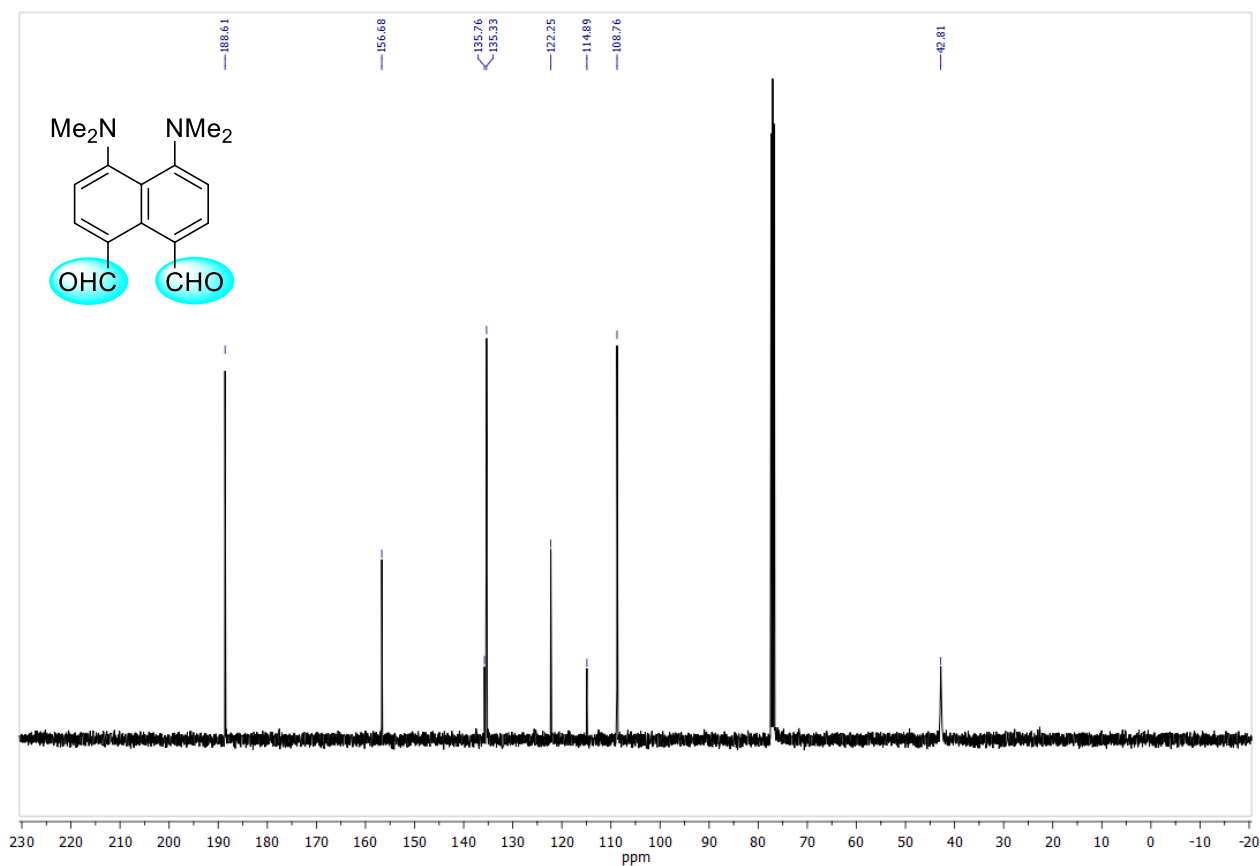


Рисунок 22. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **29** (CDCl₃, 100 МГц)

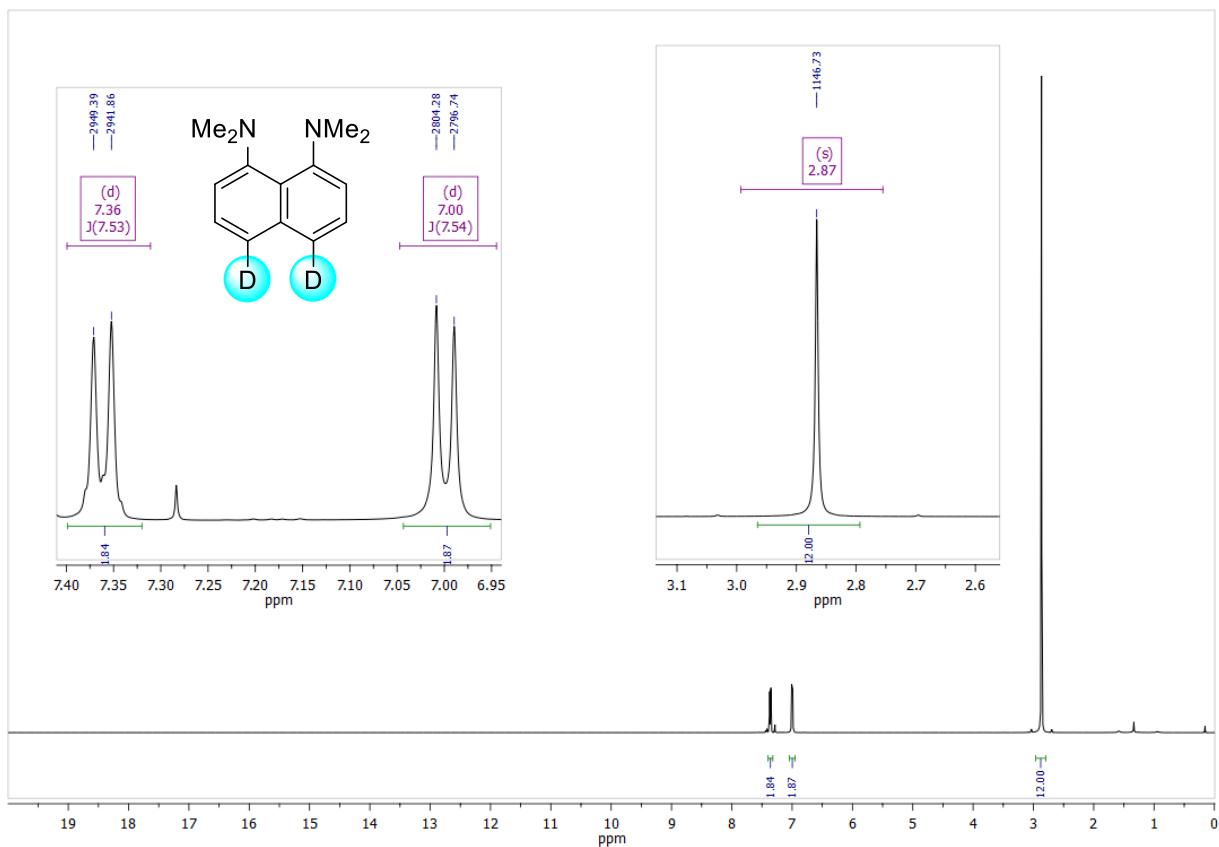


Рисунок 23. ¹H ЯМР спектр 34 (CDCl₃, 400 МГц)

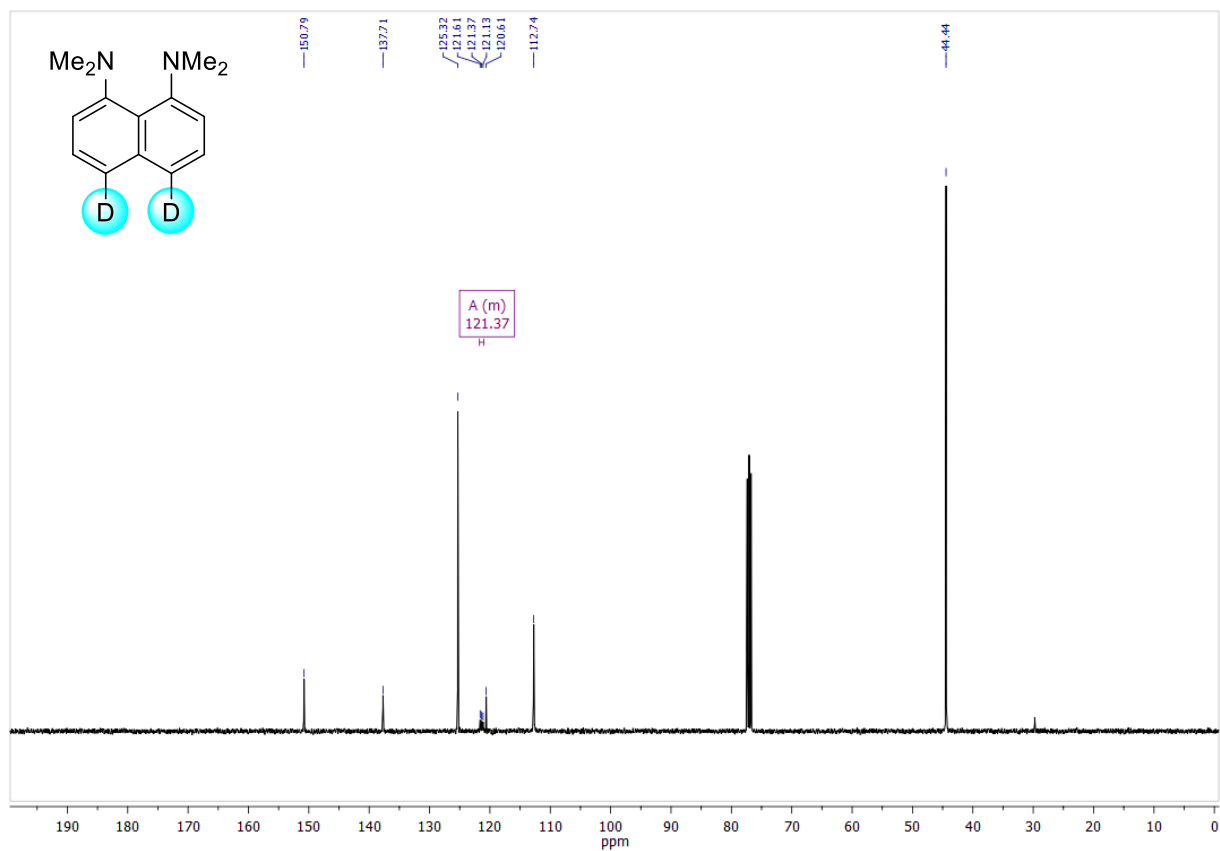


Рисунок 24. ¹³C{¹H} ЯМР спектр 34 (CDCl₃, 100 МГц)

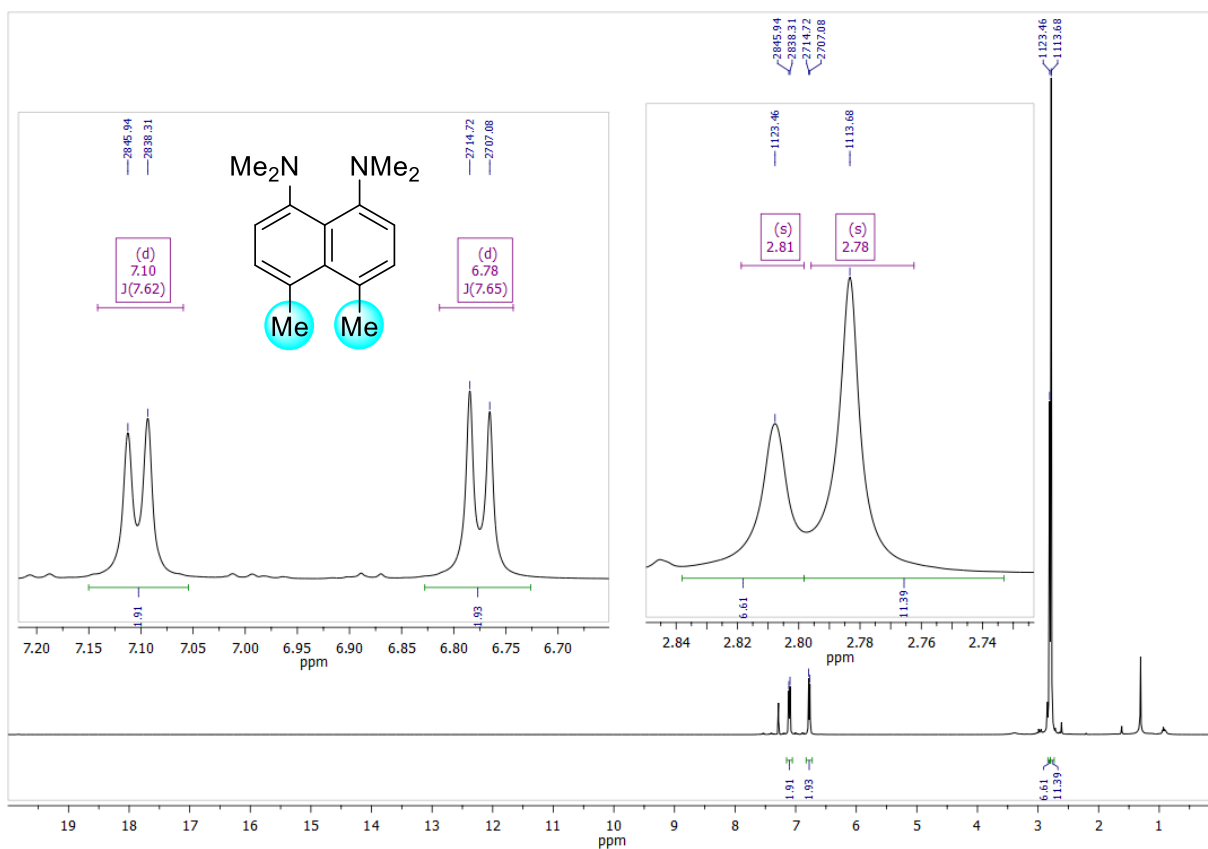


Рисунок 25. ^1H ЯМР спектр 35 (CDCl_3 , 400 МГц)

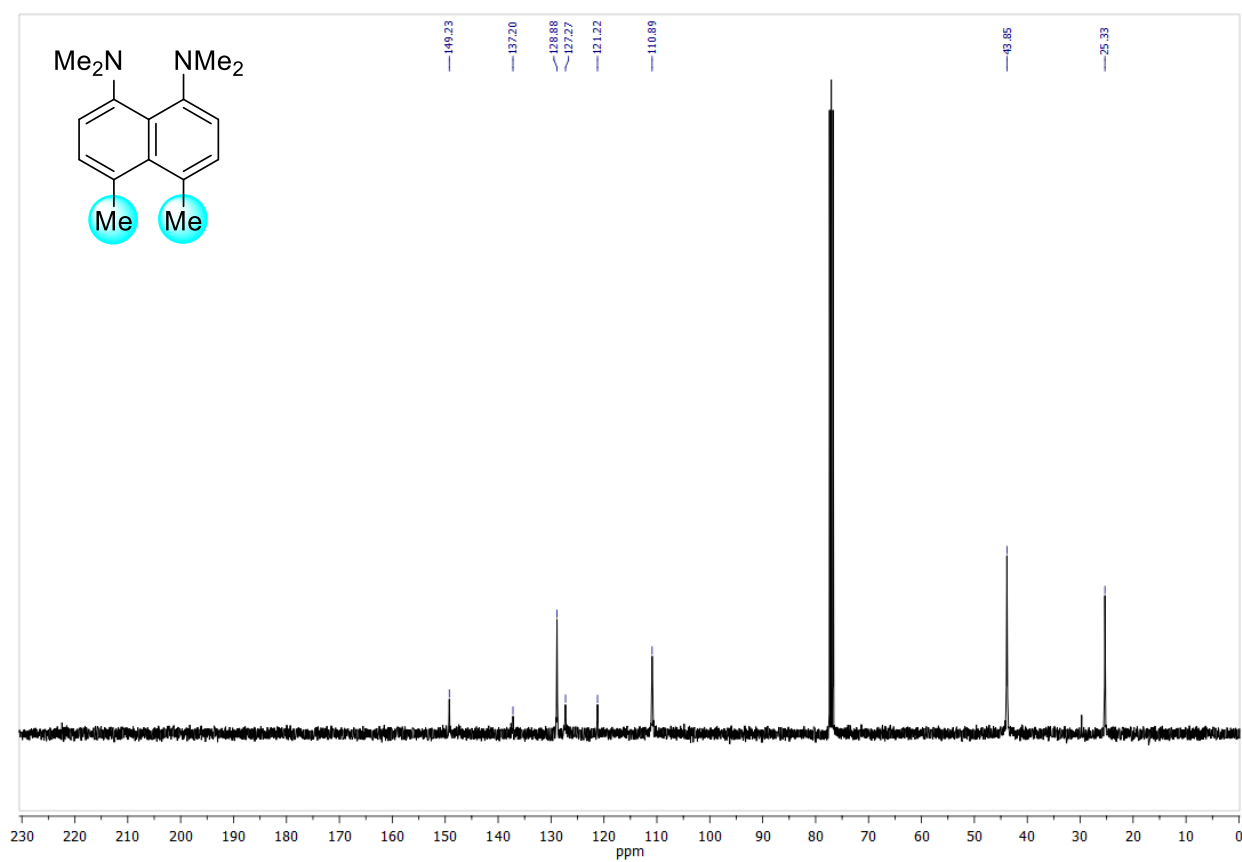


Рисунок 26. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр 35 (CDCl_3 , 100 МГц)

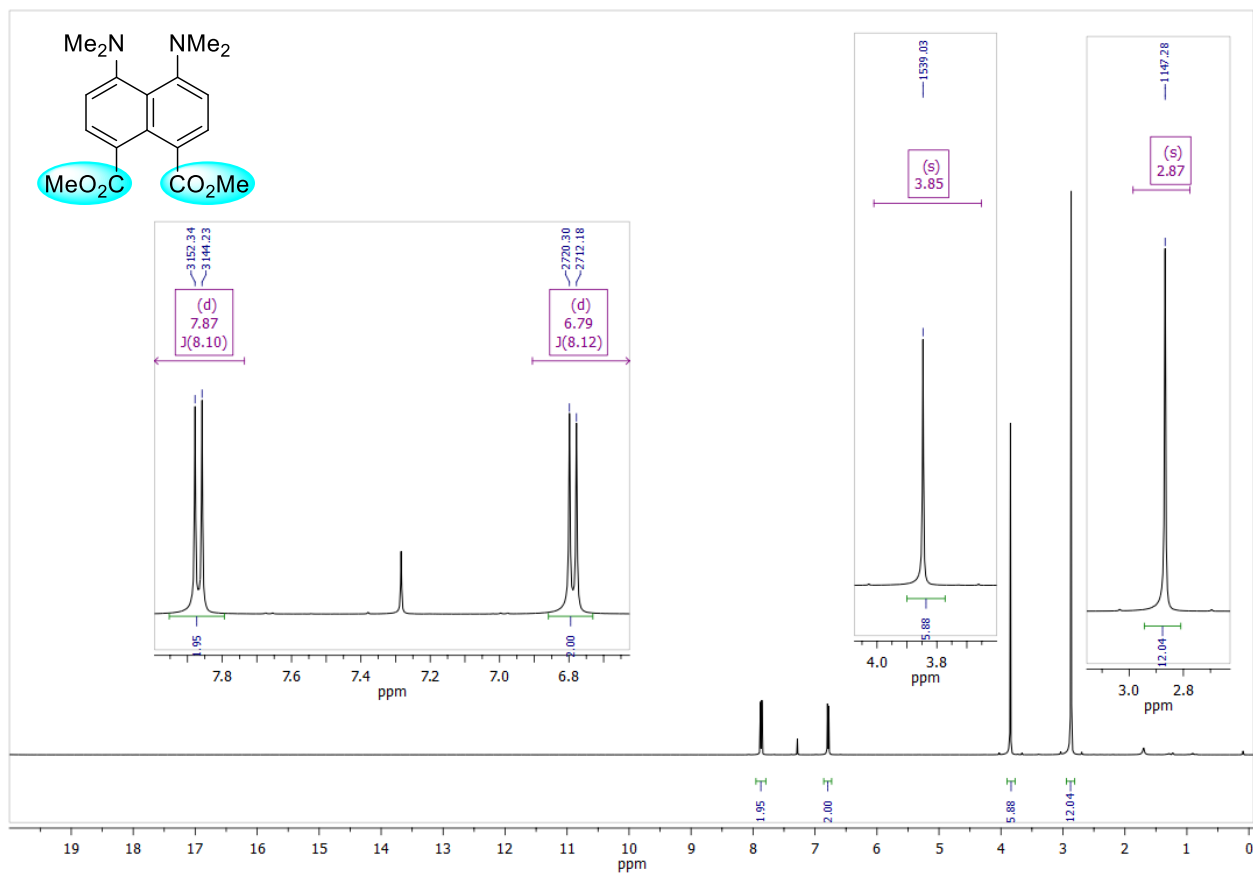


Рисунок 27. ^1H ЯМР спектр 33 (CDCl₃, 400 МГц)

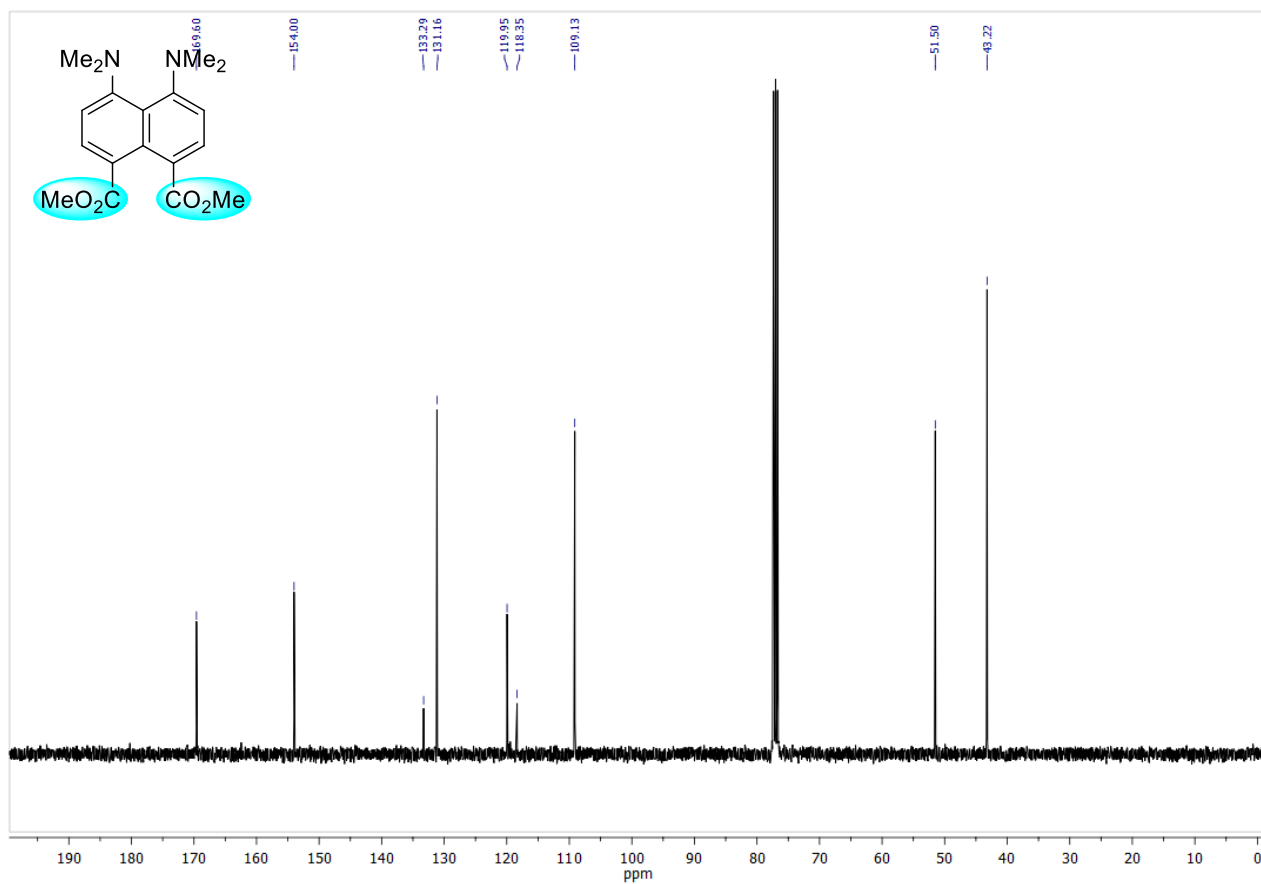


Рисунок 28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр 33 (CDCl₃, 100 МГц)

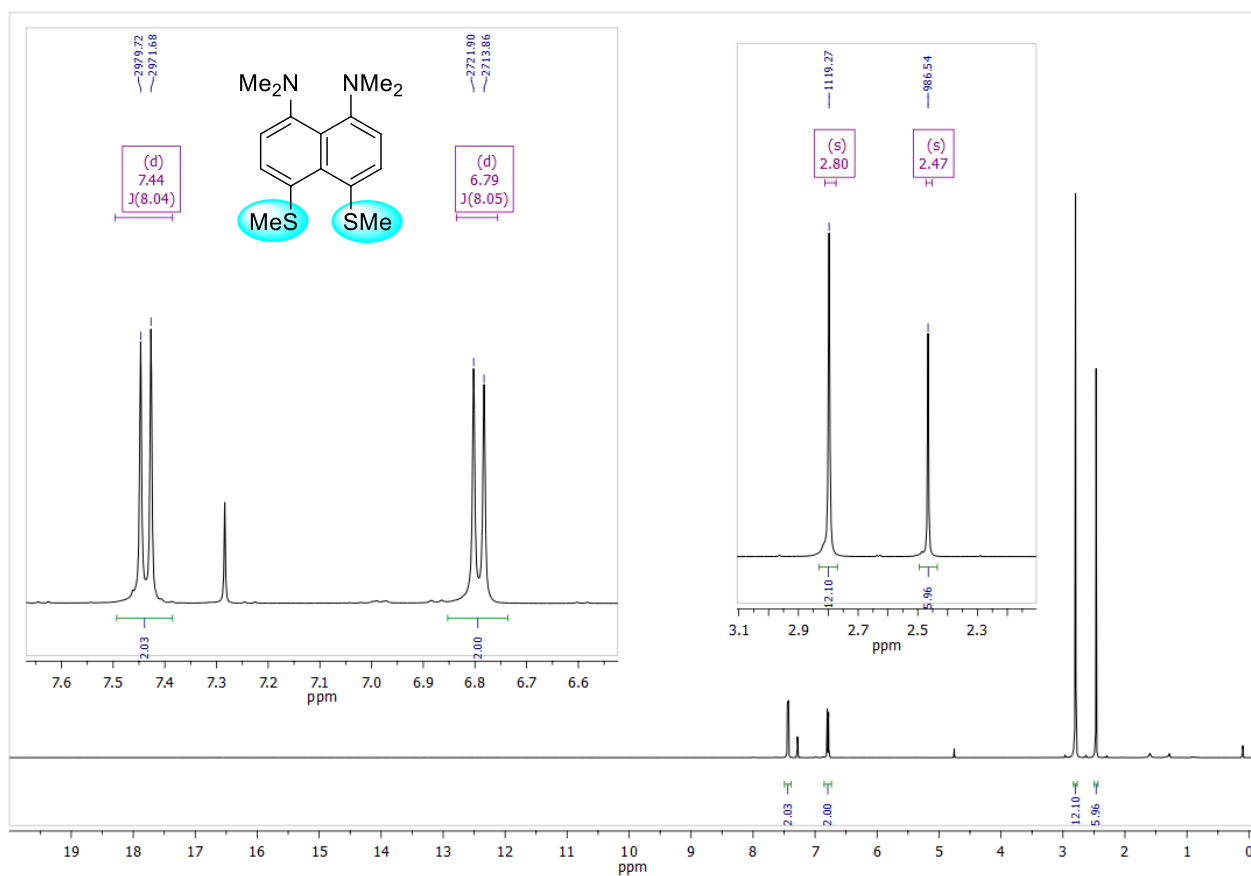


Рисунок 29. ^1H ЯМР спектр **36** (CDCl₃, 400 МГц)

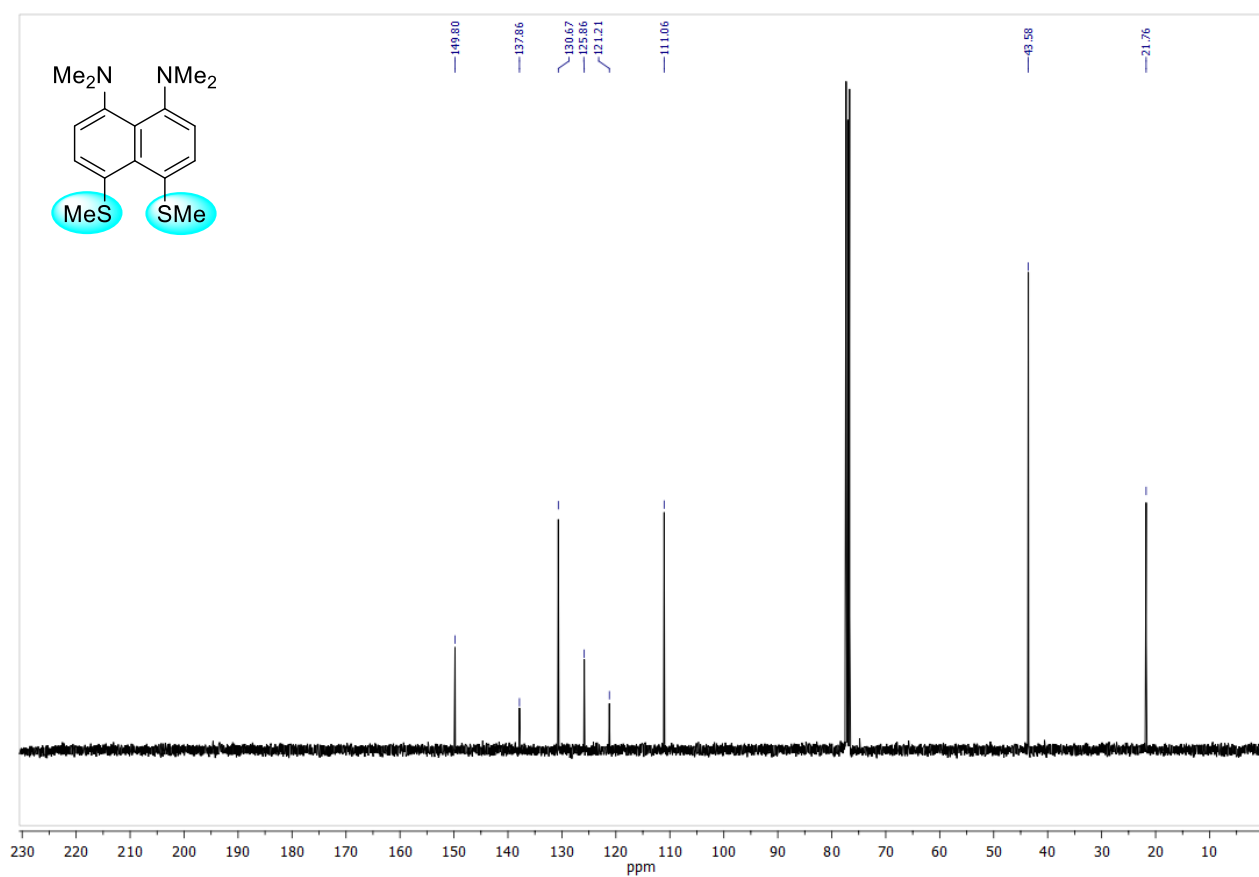


Рисунок 30. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **36** (CDCl₃, 100 МГц)

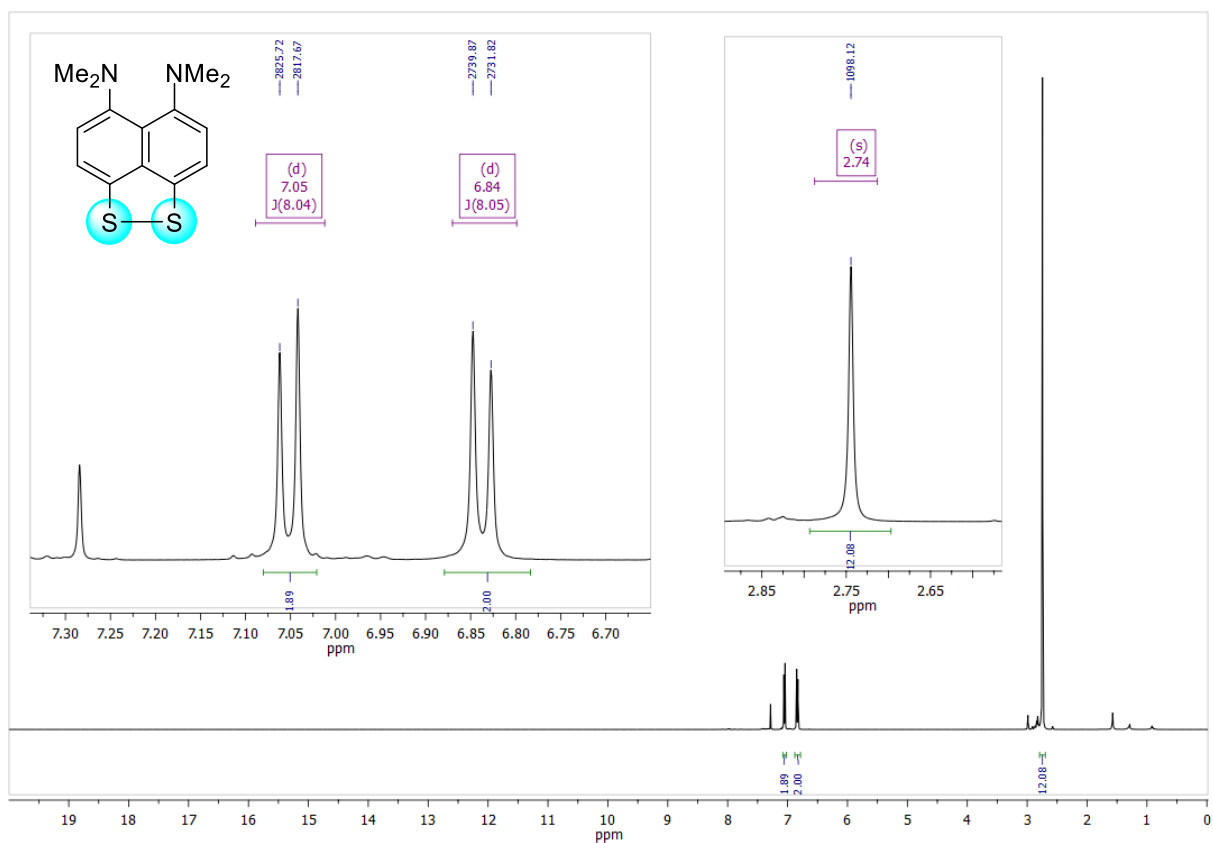


Рисунок 31. ^1H ЯМР спектр 37 (CDCl₃, 400 МГц)

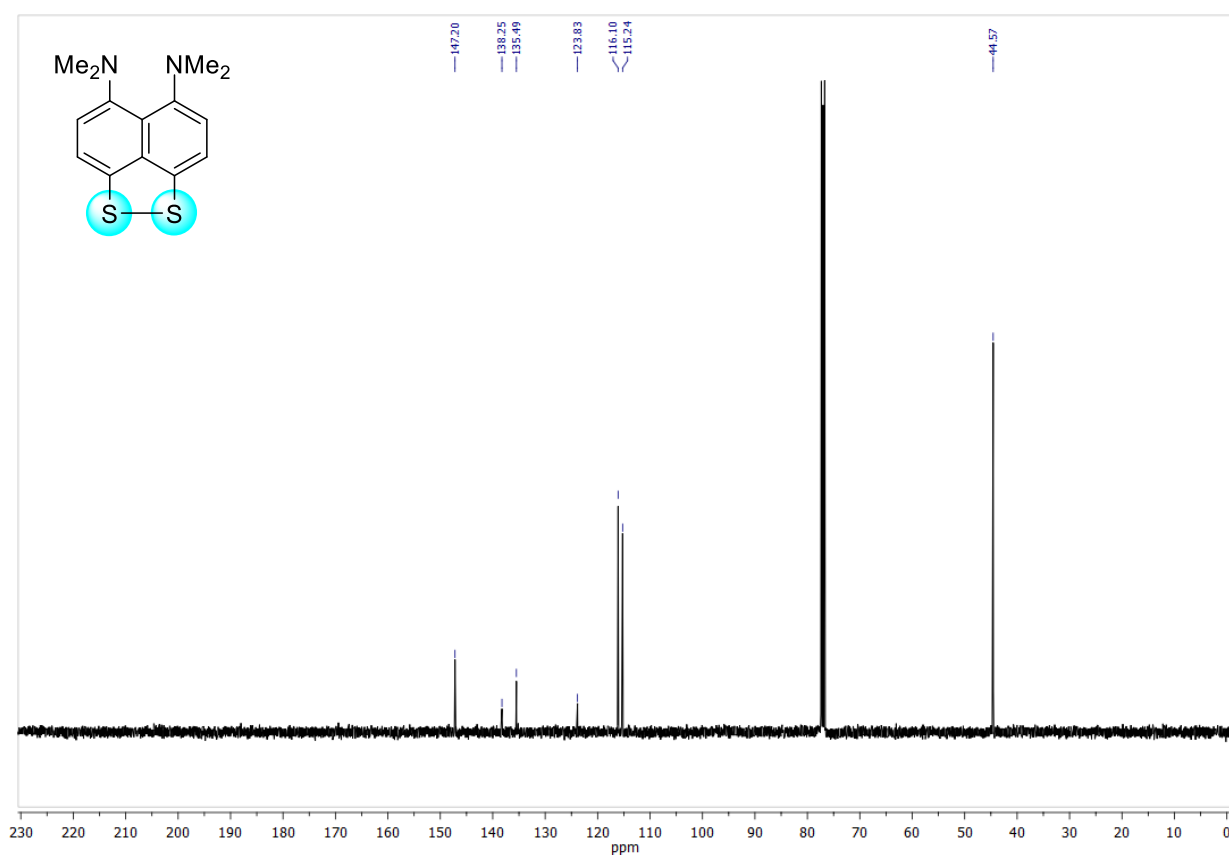


Рисунок 32. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр 37 (CDCl₃, 100 МГц)

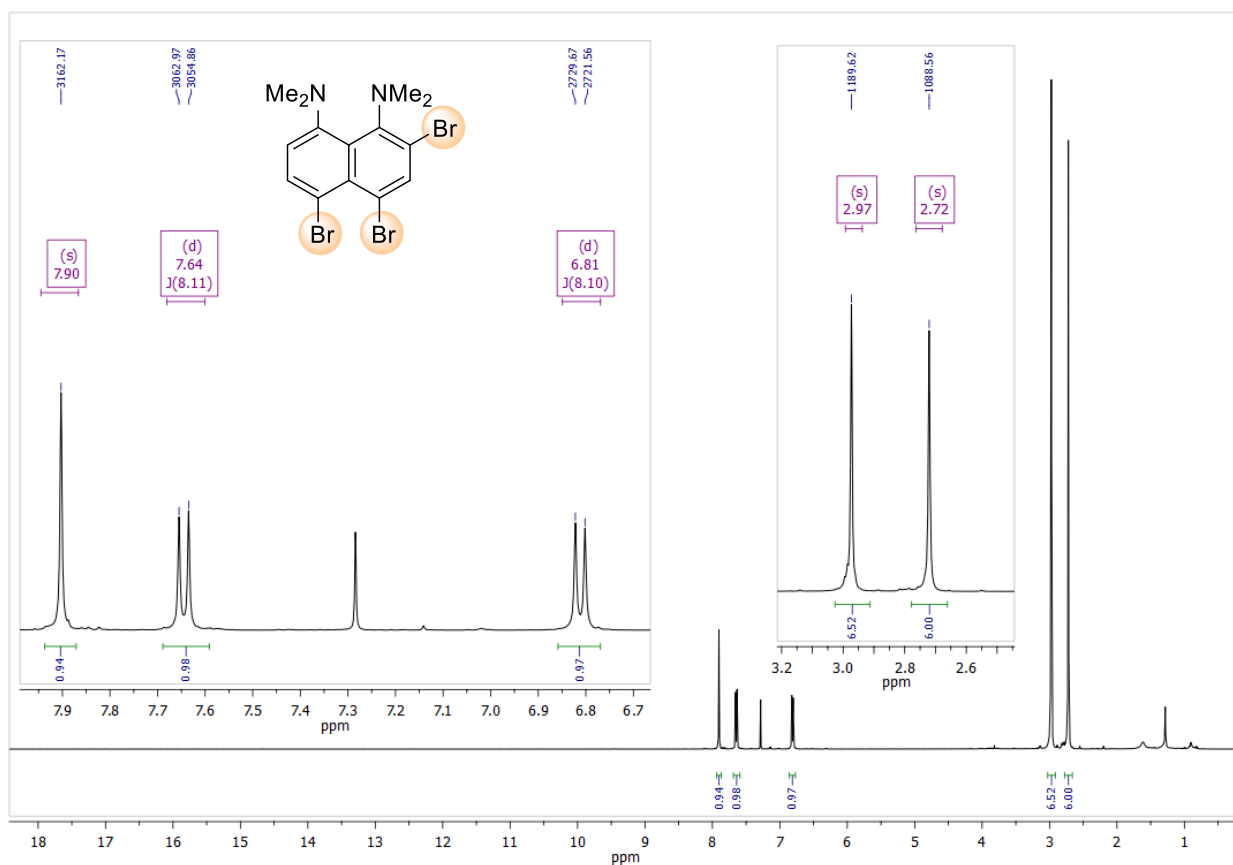


Рисунок 33. ^1H ЯМР спектр **39** (CDCl₃, 400 МГц)

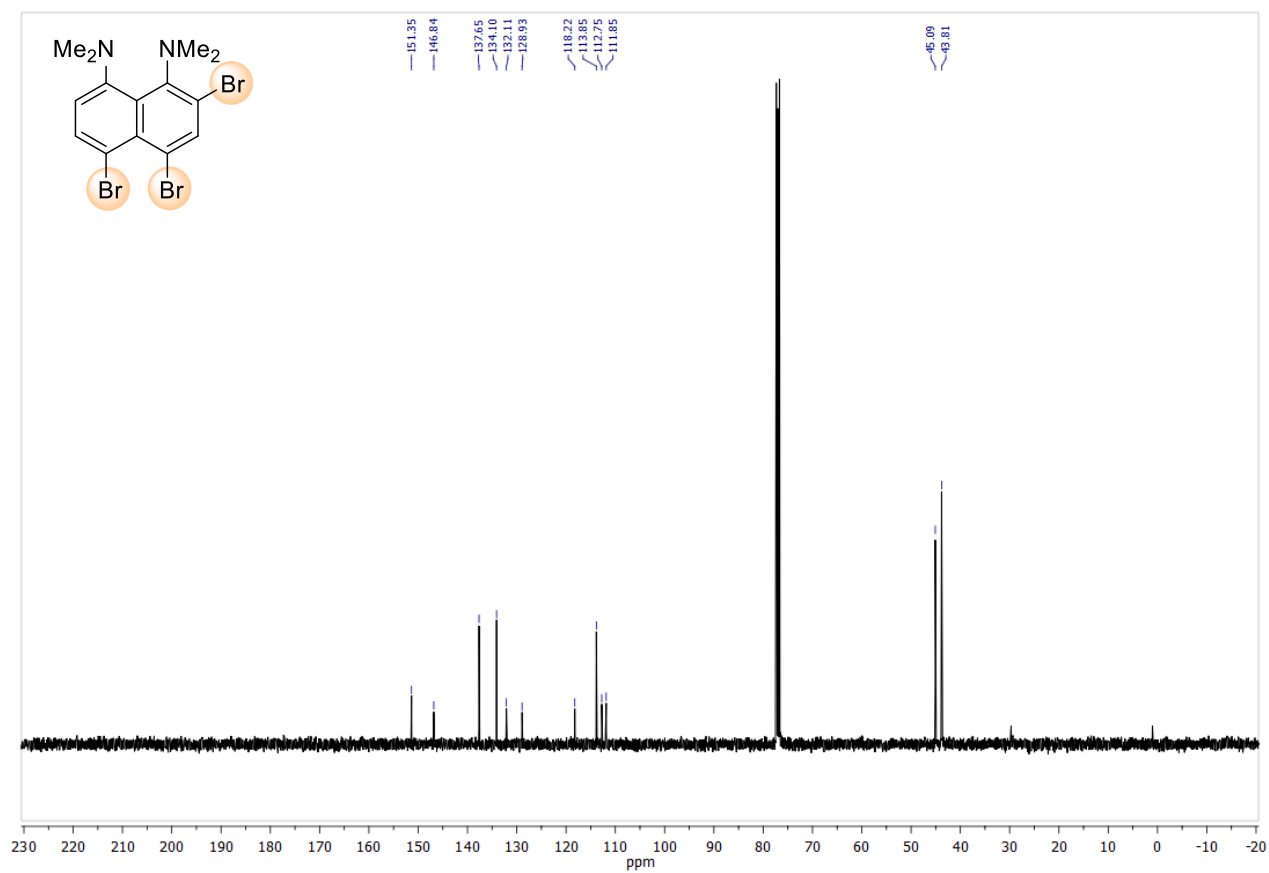


Рисунок 34. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **39** (CDCl₃, 100 МГц)

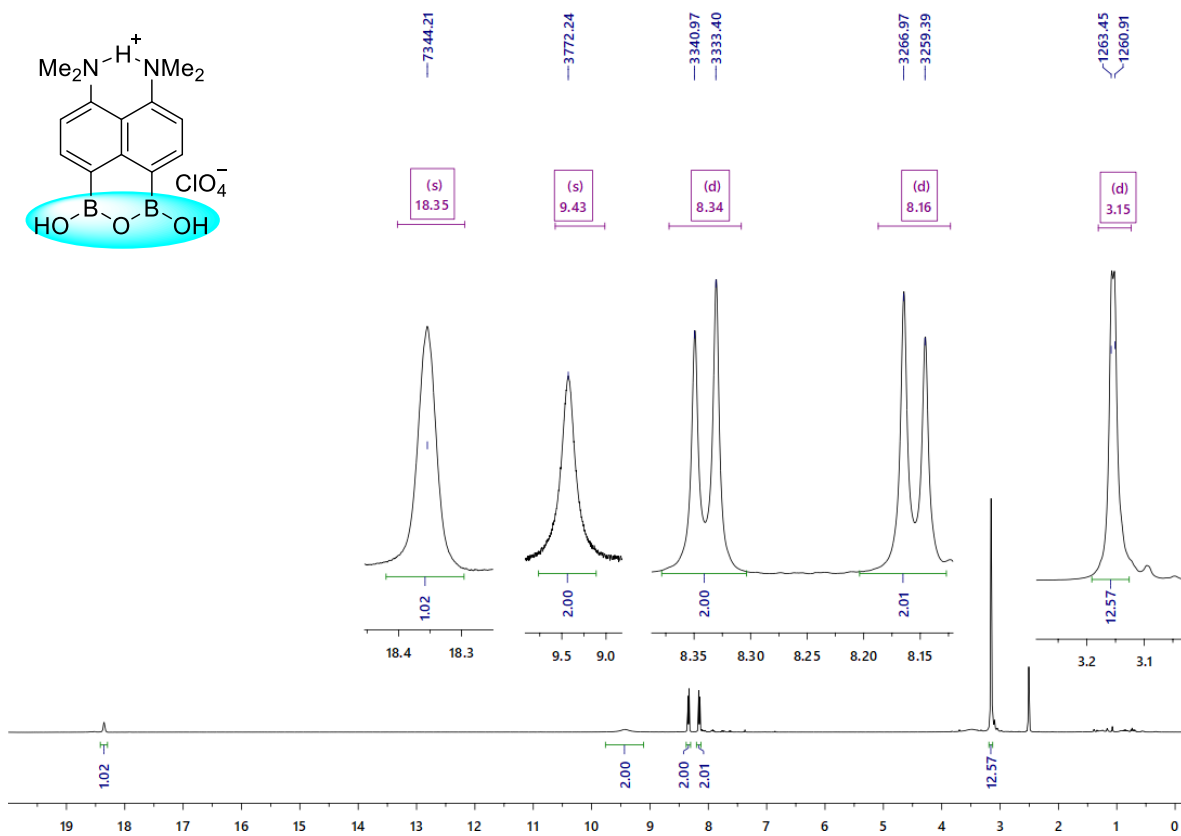


Рисунок 35. ^1H ЯМР спектр **44** (ДМСО- d_6 , 400 МГц)

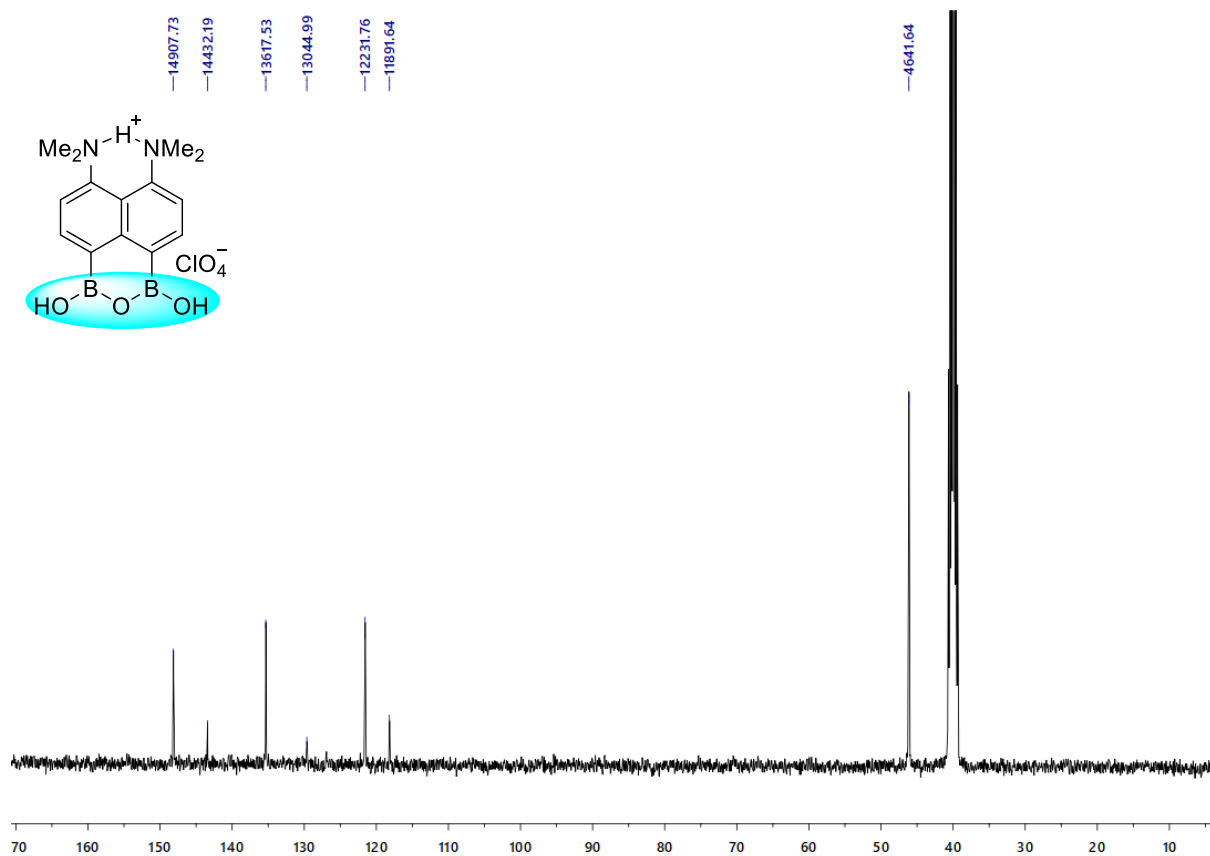


Рисунок 36. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **44** (ДМСО- d_6 , 100 МГц)

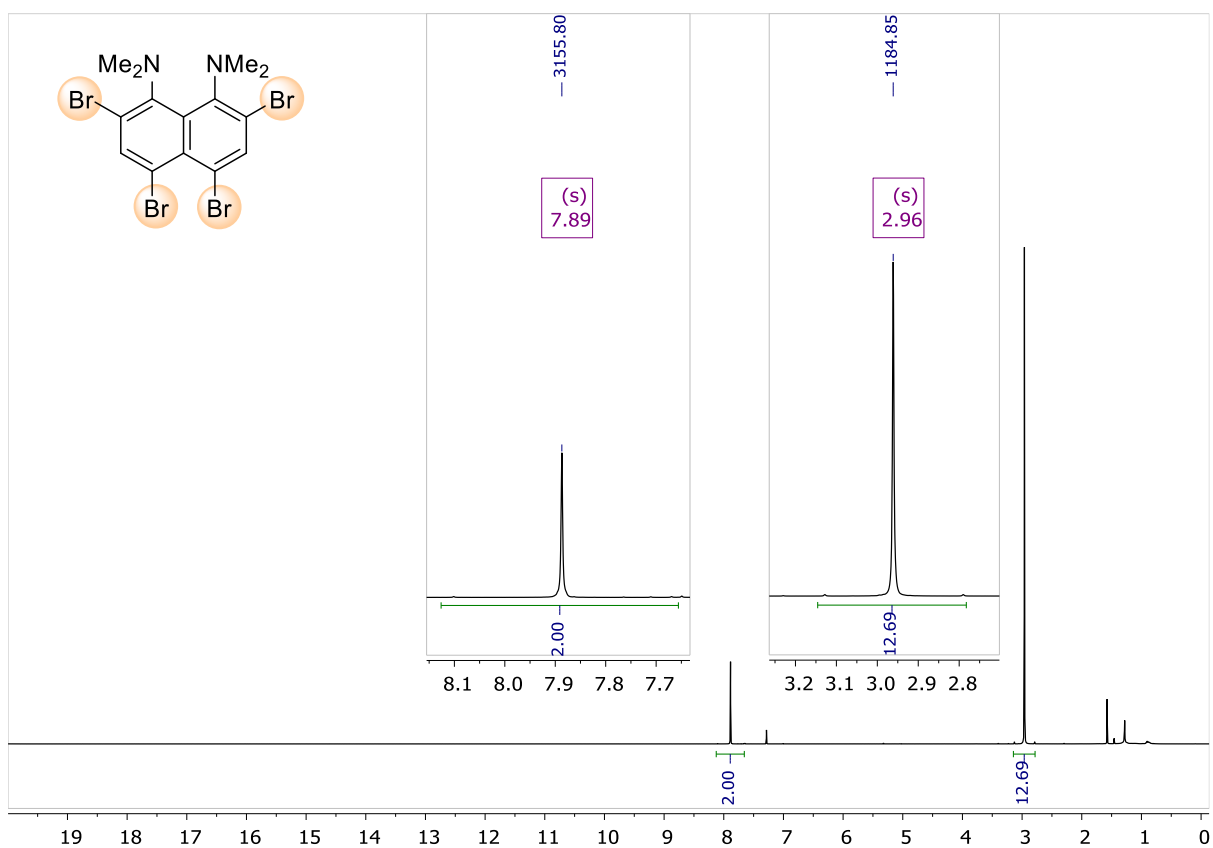


Рисунок 37. ^1H ЯМР спектр **39** (CDCl_3 , 400 МГц)

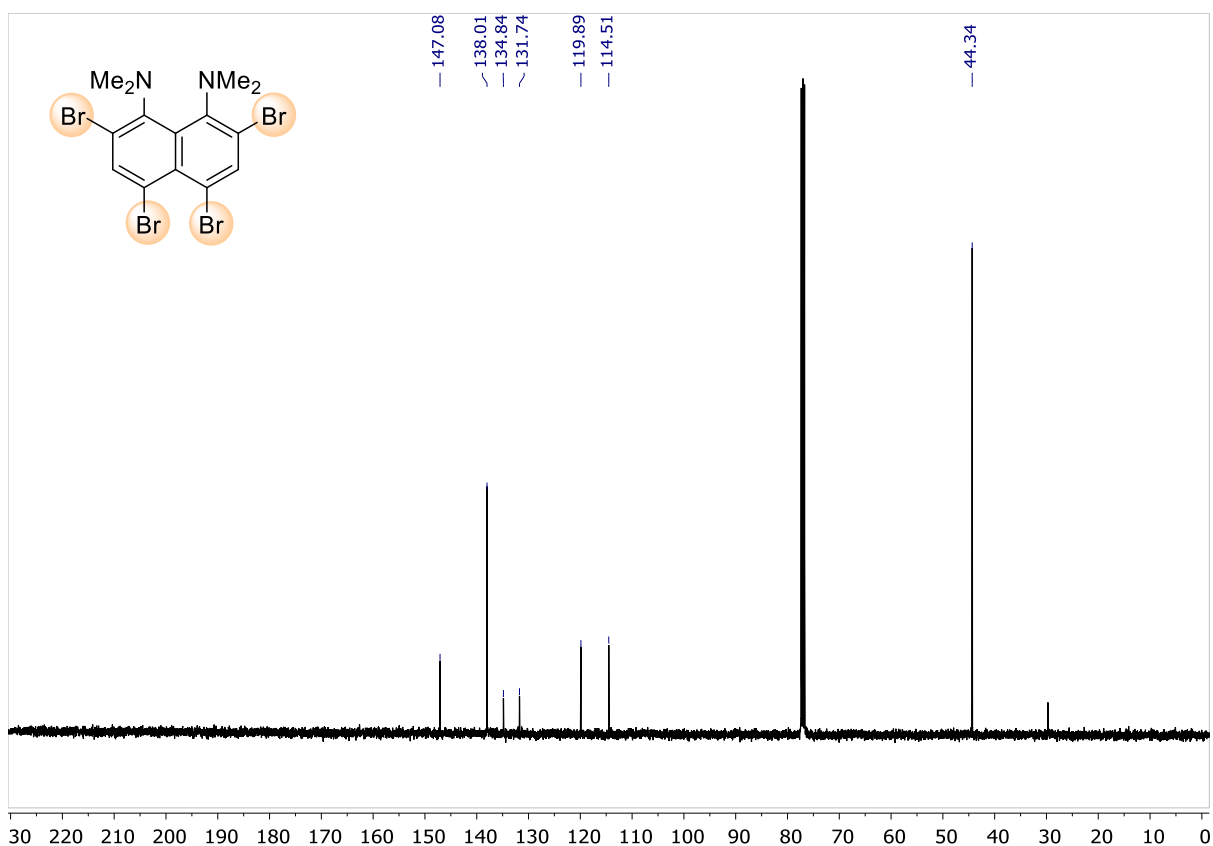


Рисунок 38. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **39** (CDCl_3 , 100 МГц)

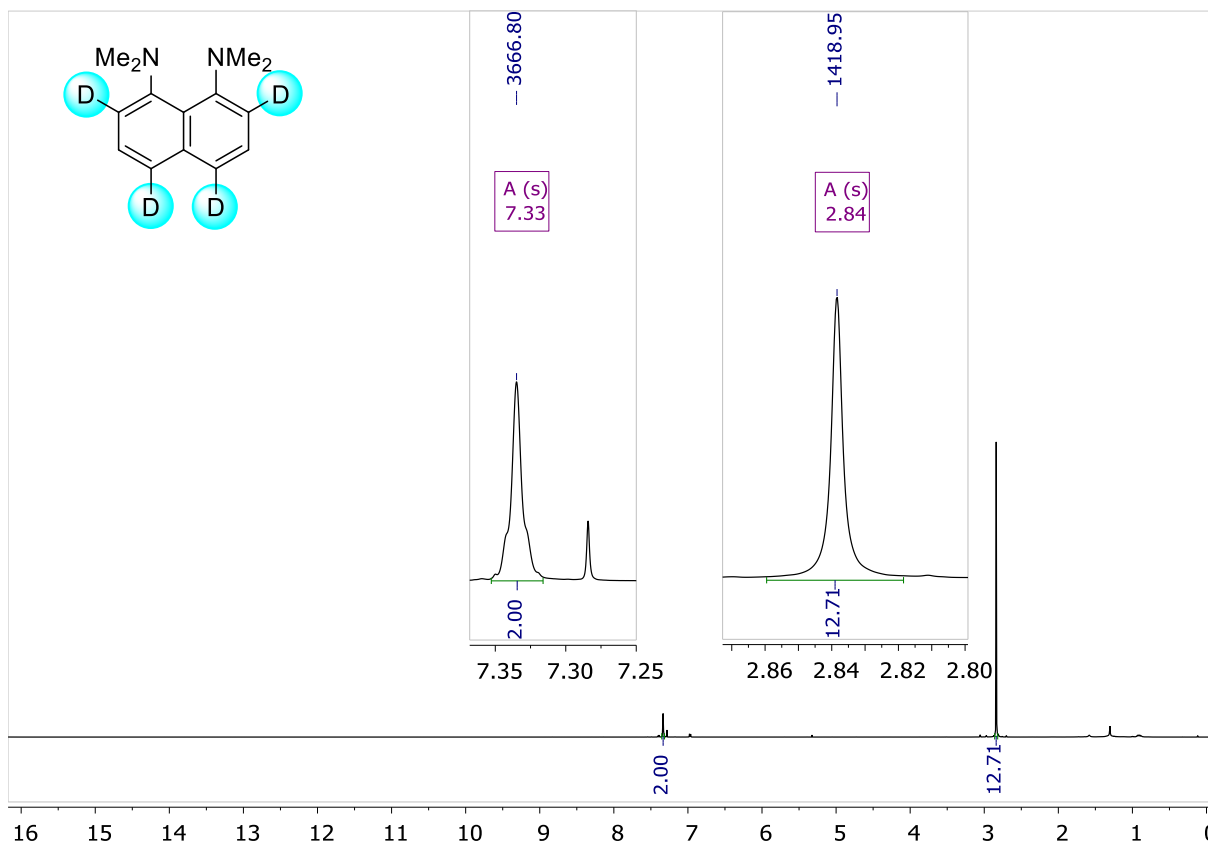


Рисунок 39. ^1H ЯМР спектр **69** (CDCl_3 , 400 МГц)

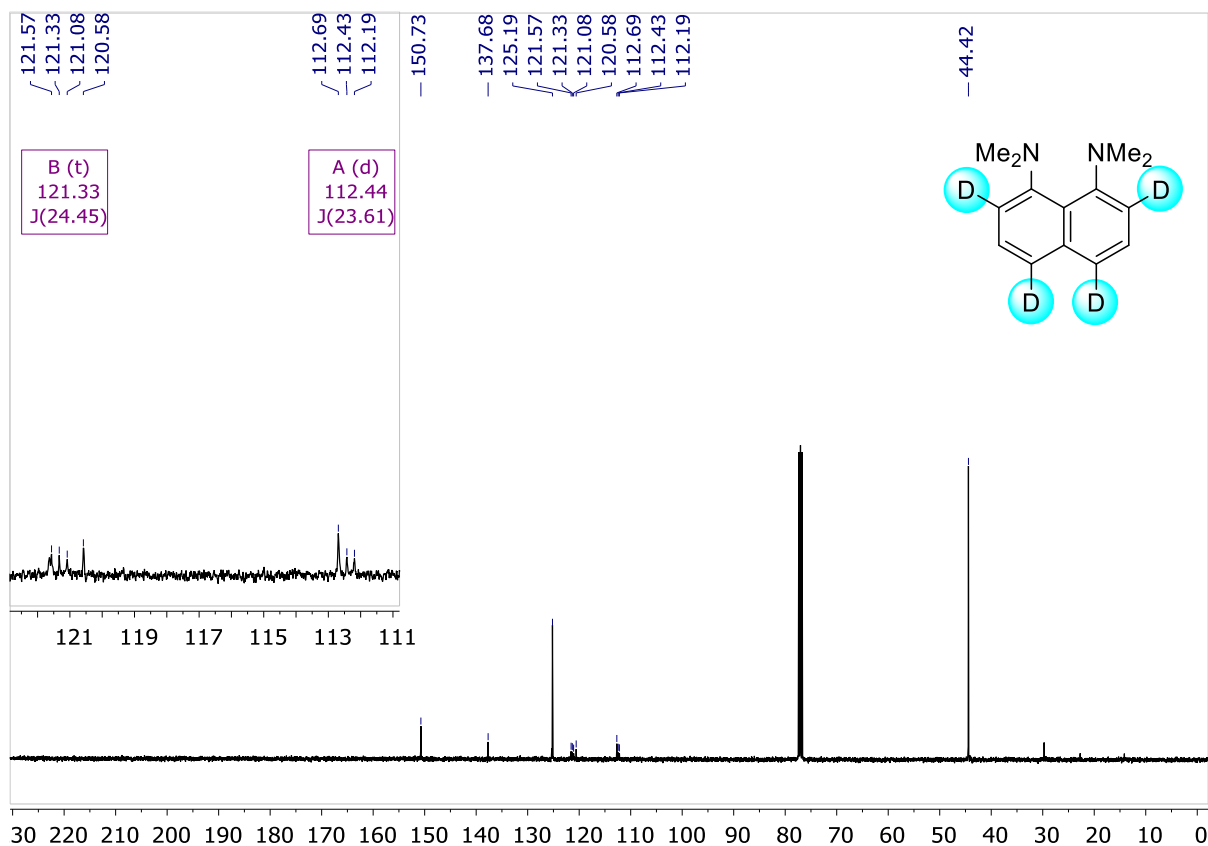


Рисунок 40. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **69** (CDCl_3 , 100 МГц)

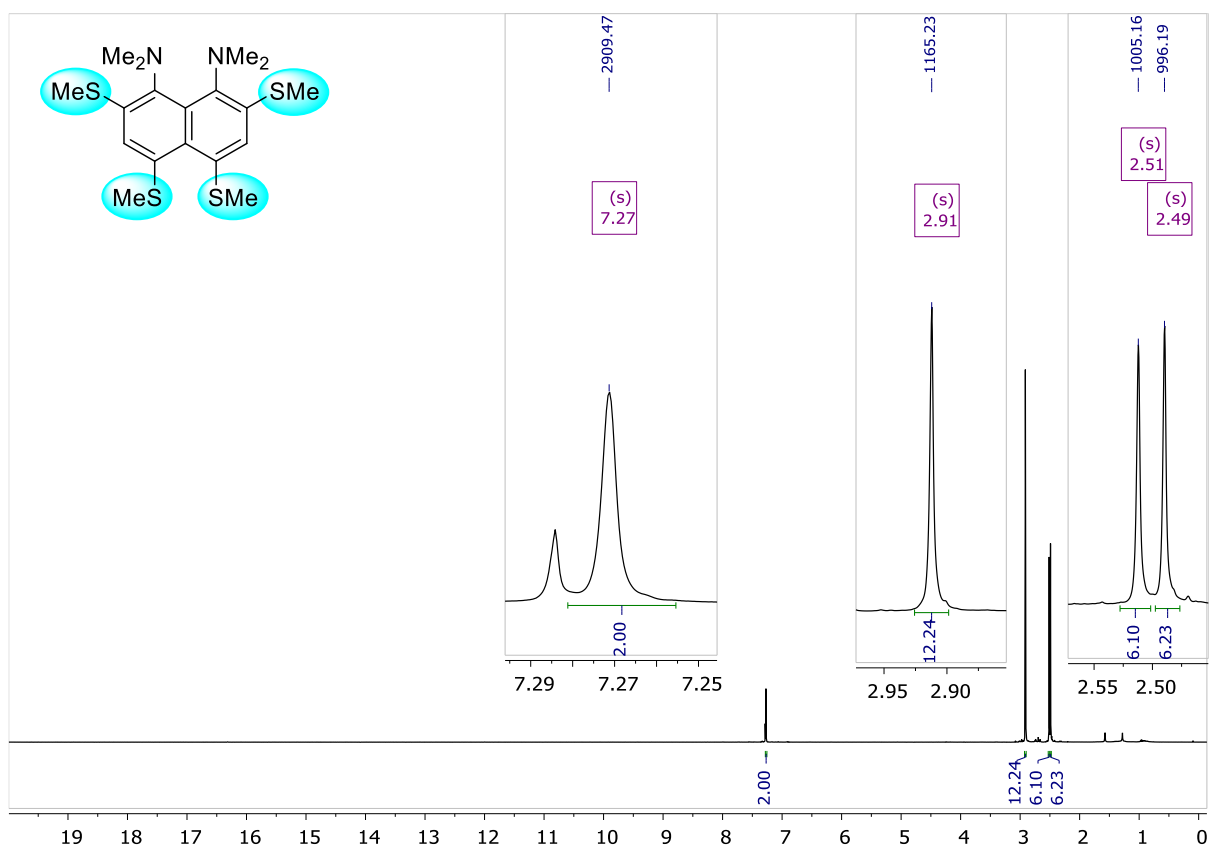


Рисунок 41. ^1H ЯМР спектр **70** (CDCl_3 , 400 МГц)

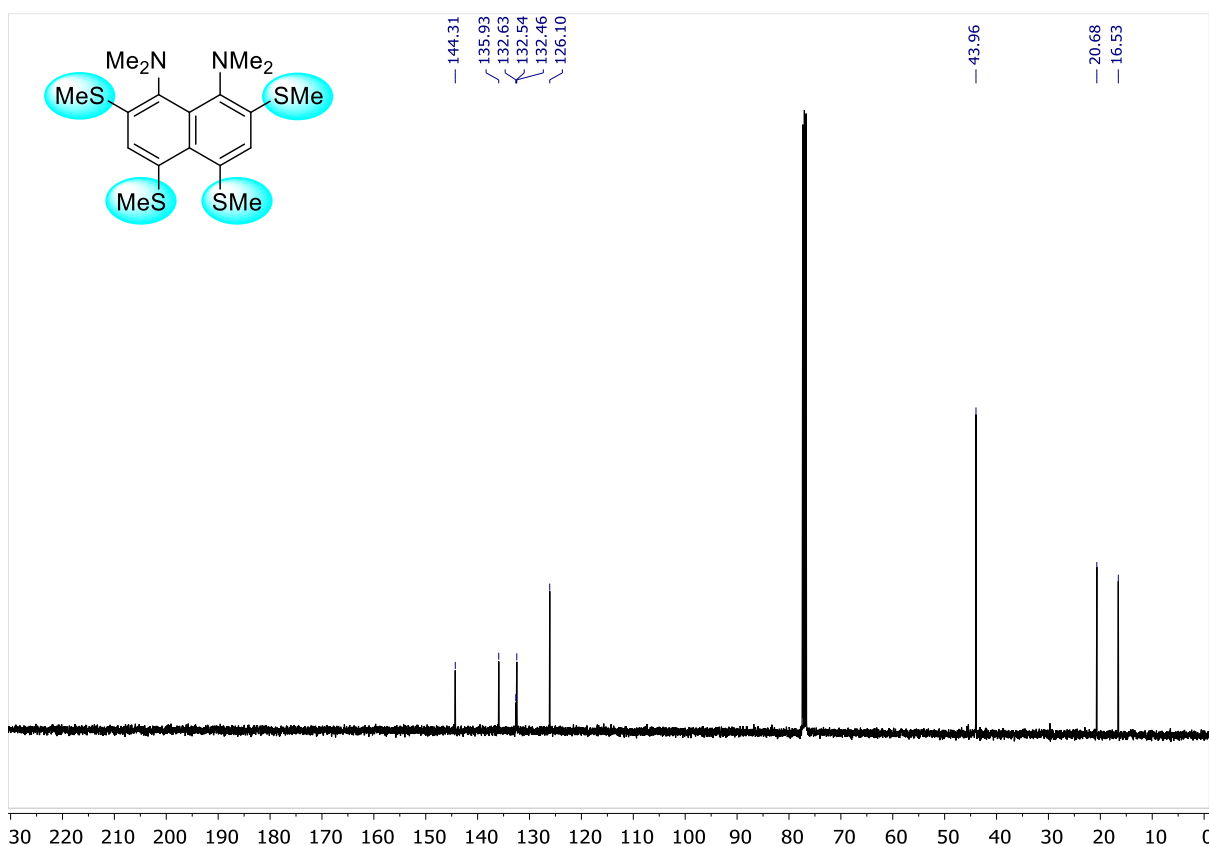


Рисунок 42. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **70** (CDCl_3 , 100 МГц)

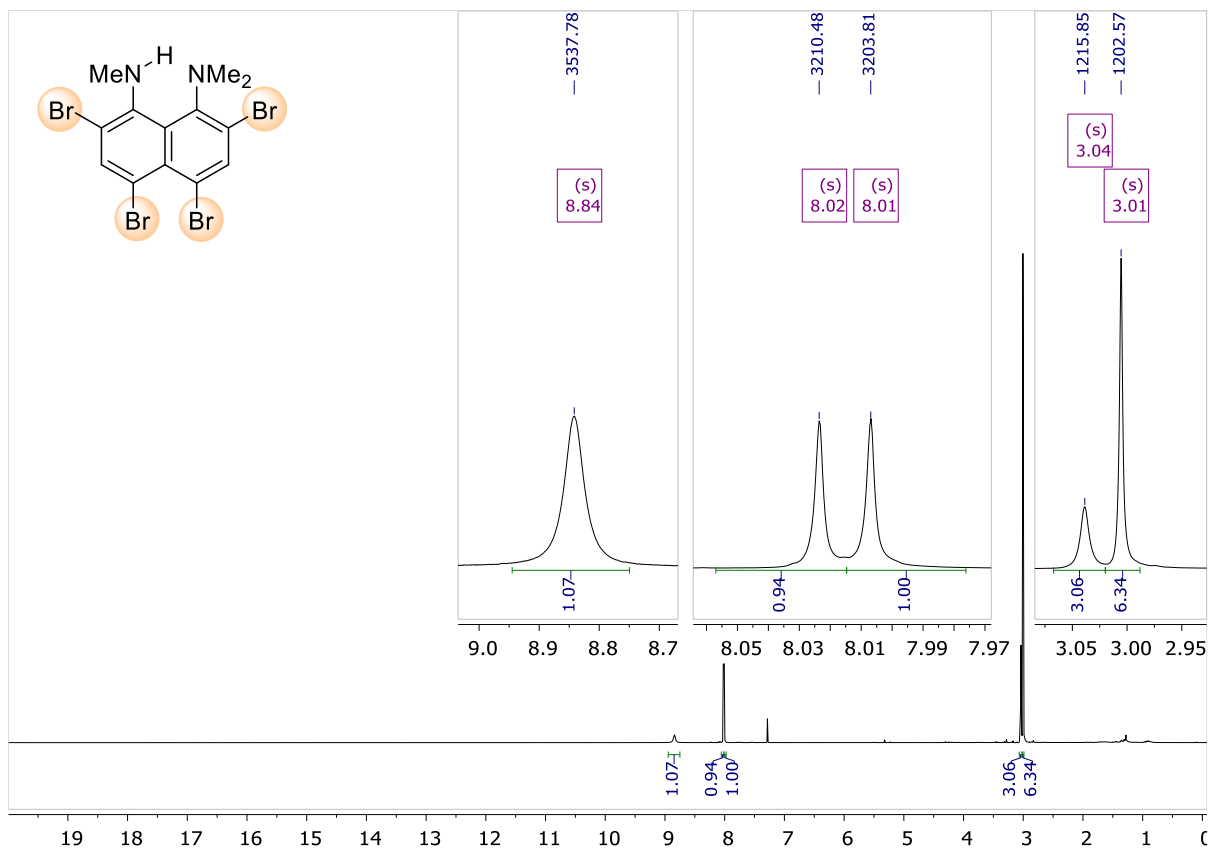


Рисунок 43. ^1H ЯМР спектр 47 (CDCl₃, 400 МГц)

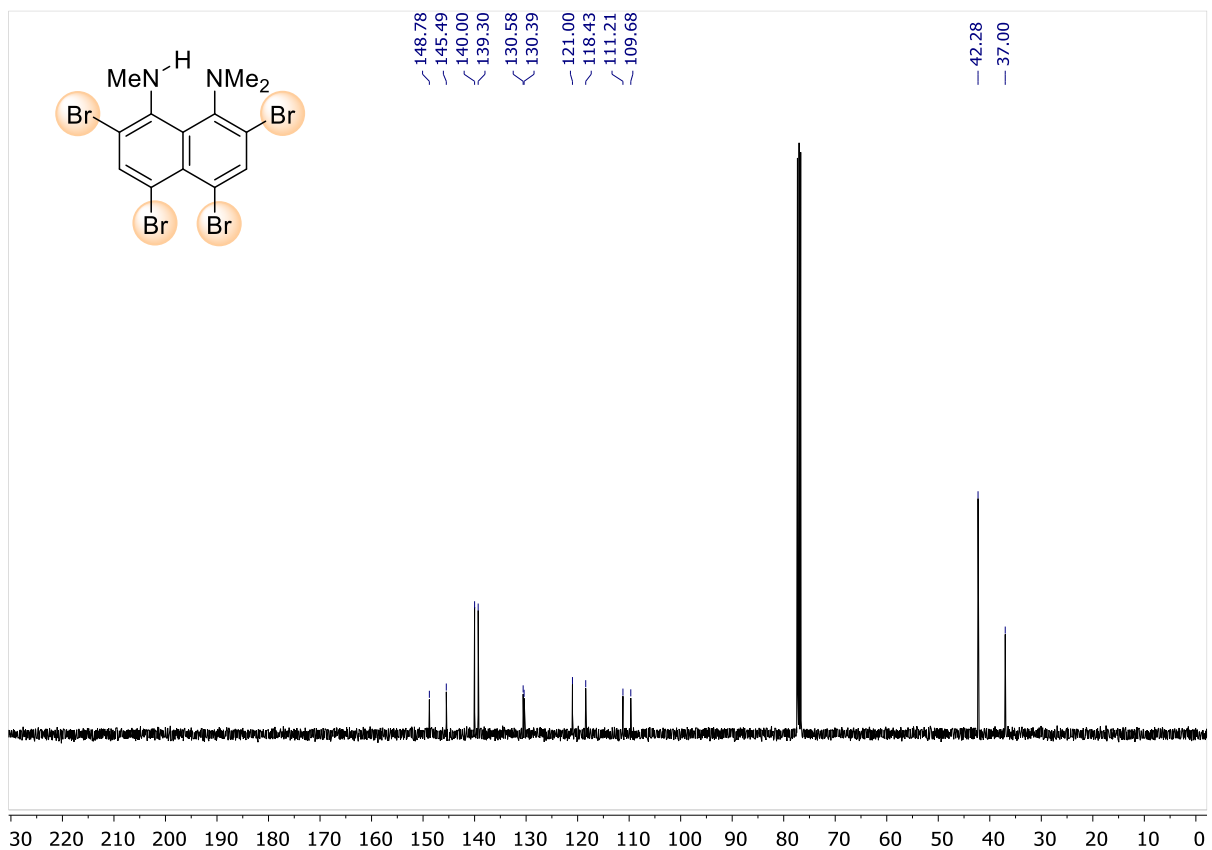


Рисунок 44. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр 47 (CDCl₃, 100 МГц)

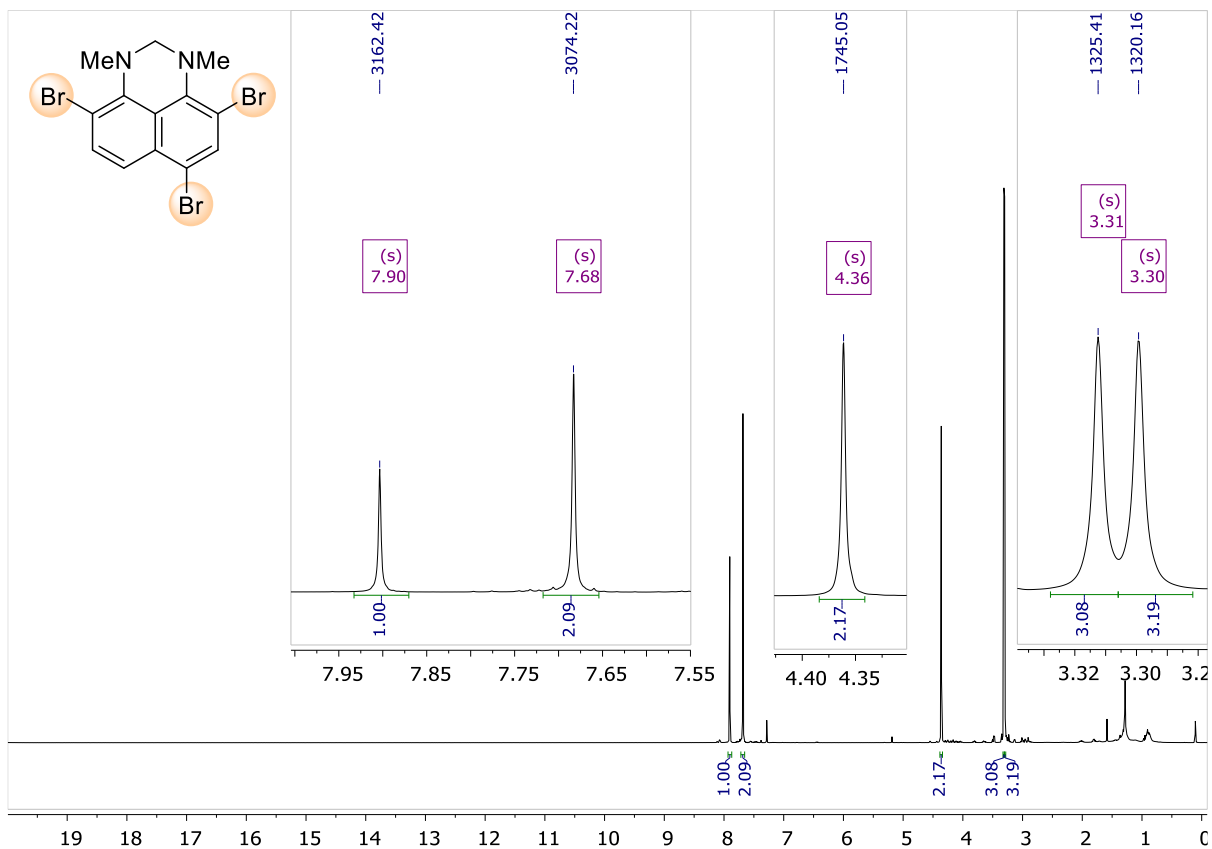


Рисунок 45. ^1H ЯМР спектр **48a** (CDCl₃, 400 МГц)

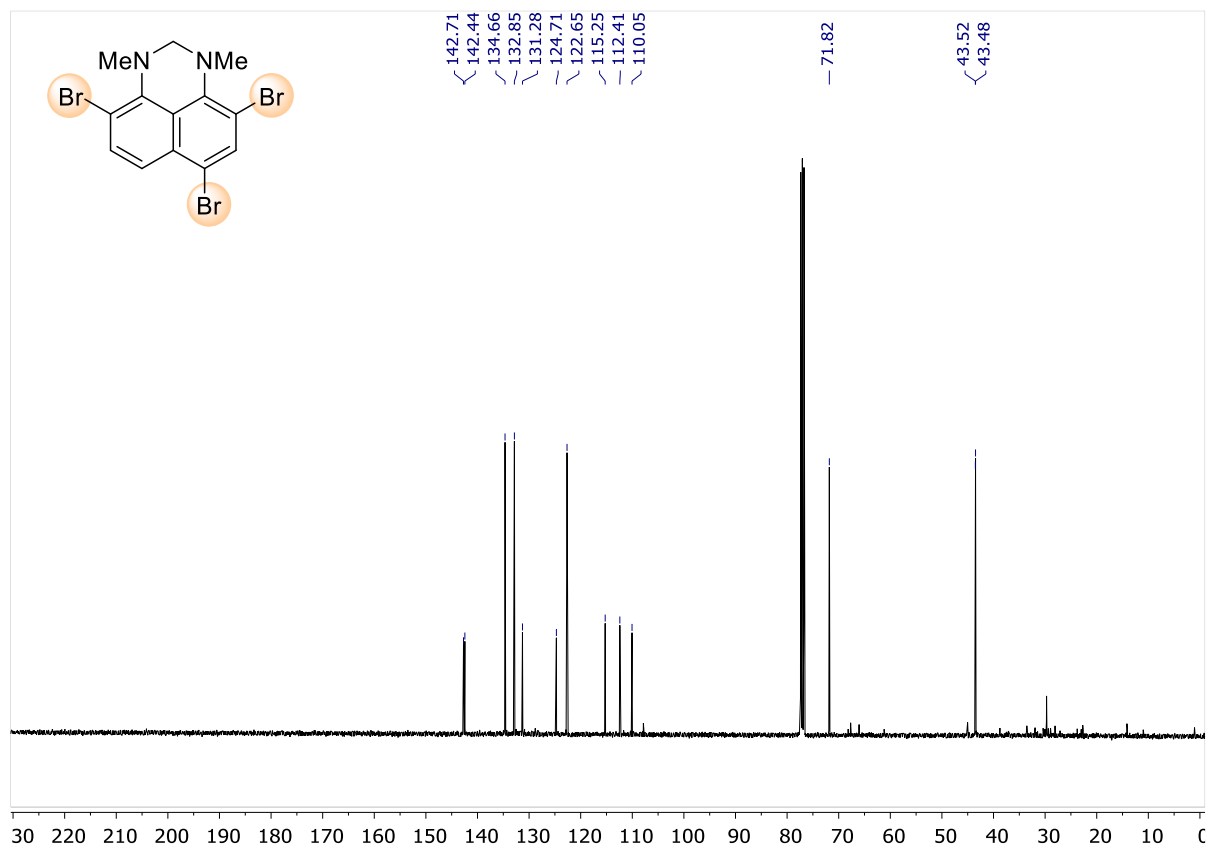


Рисунок 46. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **48a** (CDCl₃, 100 МГц)

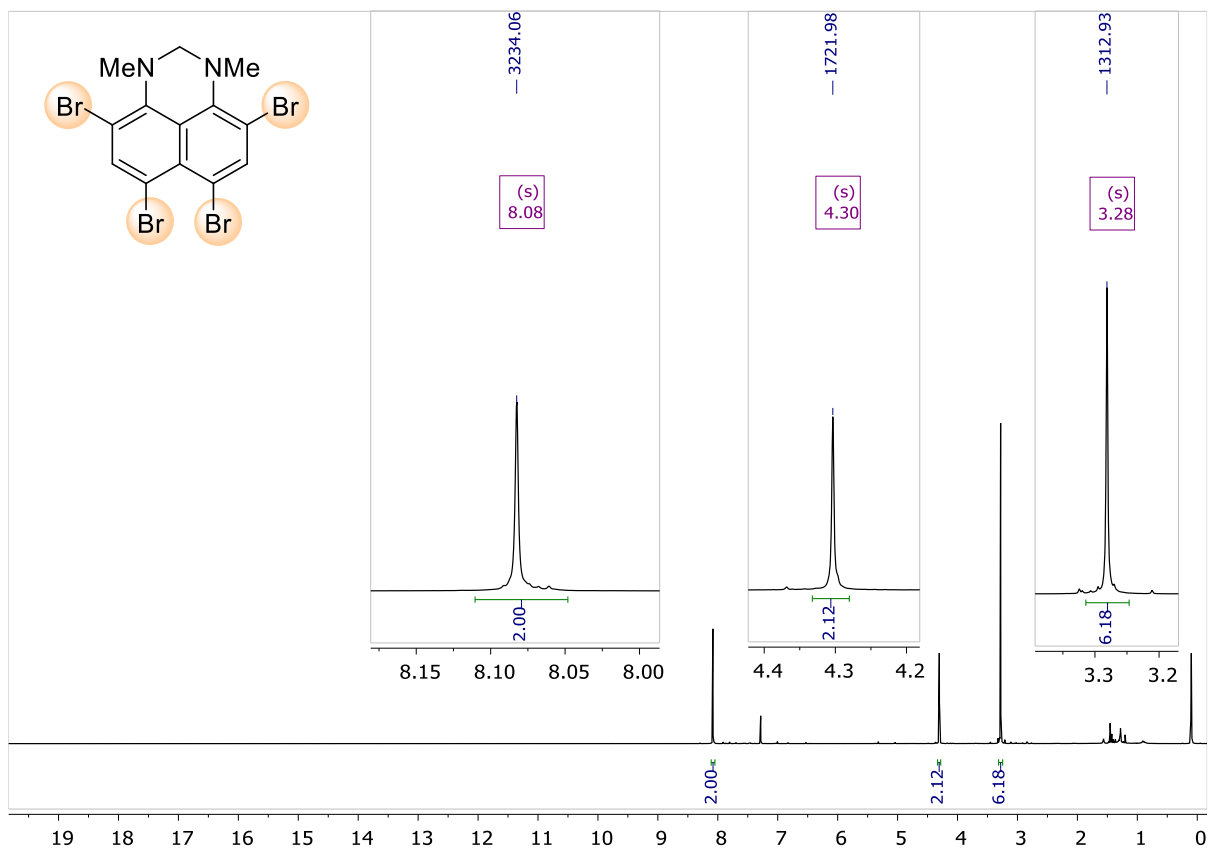


Рисунок 47. ^1H ЯМР спектр **46** (CDCl_3 , 400 МГц)

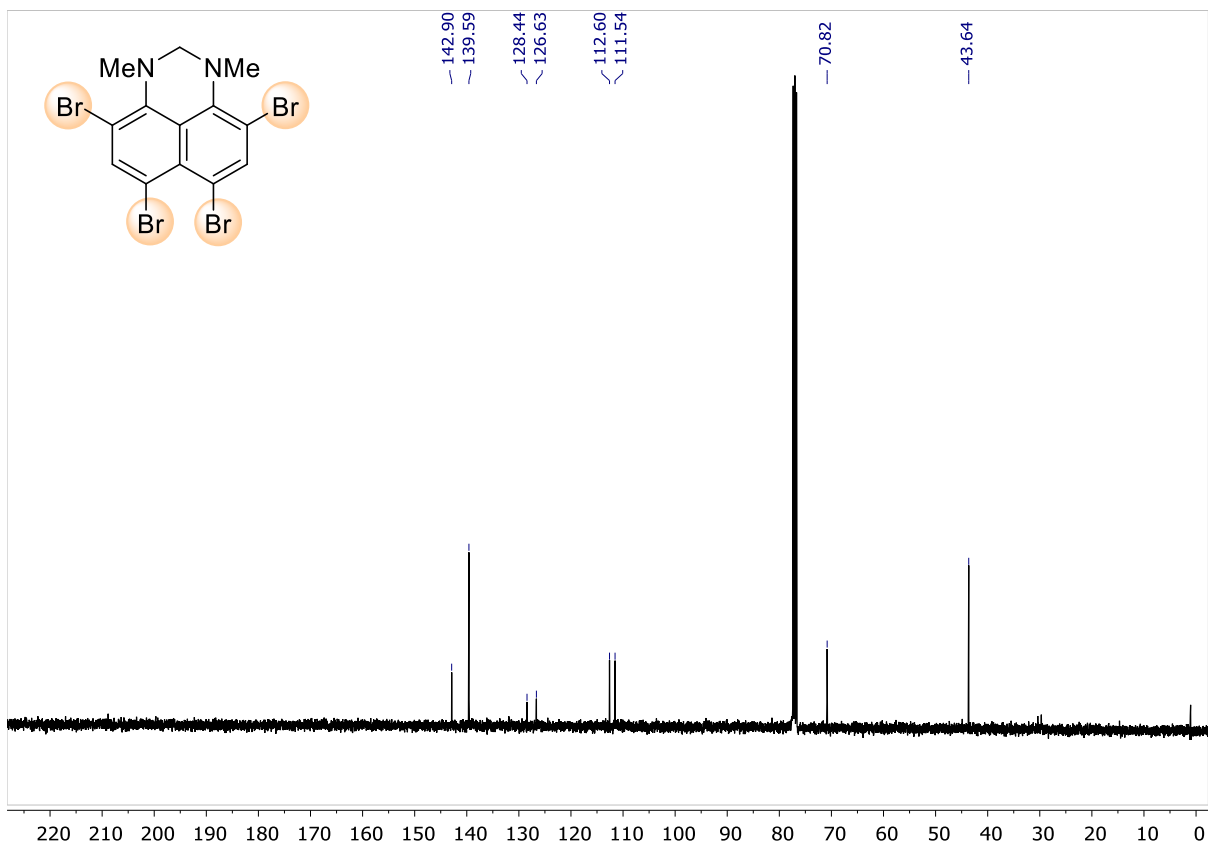


Рисунок 48. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **46** (CDCl_3 , 100 МГц)

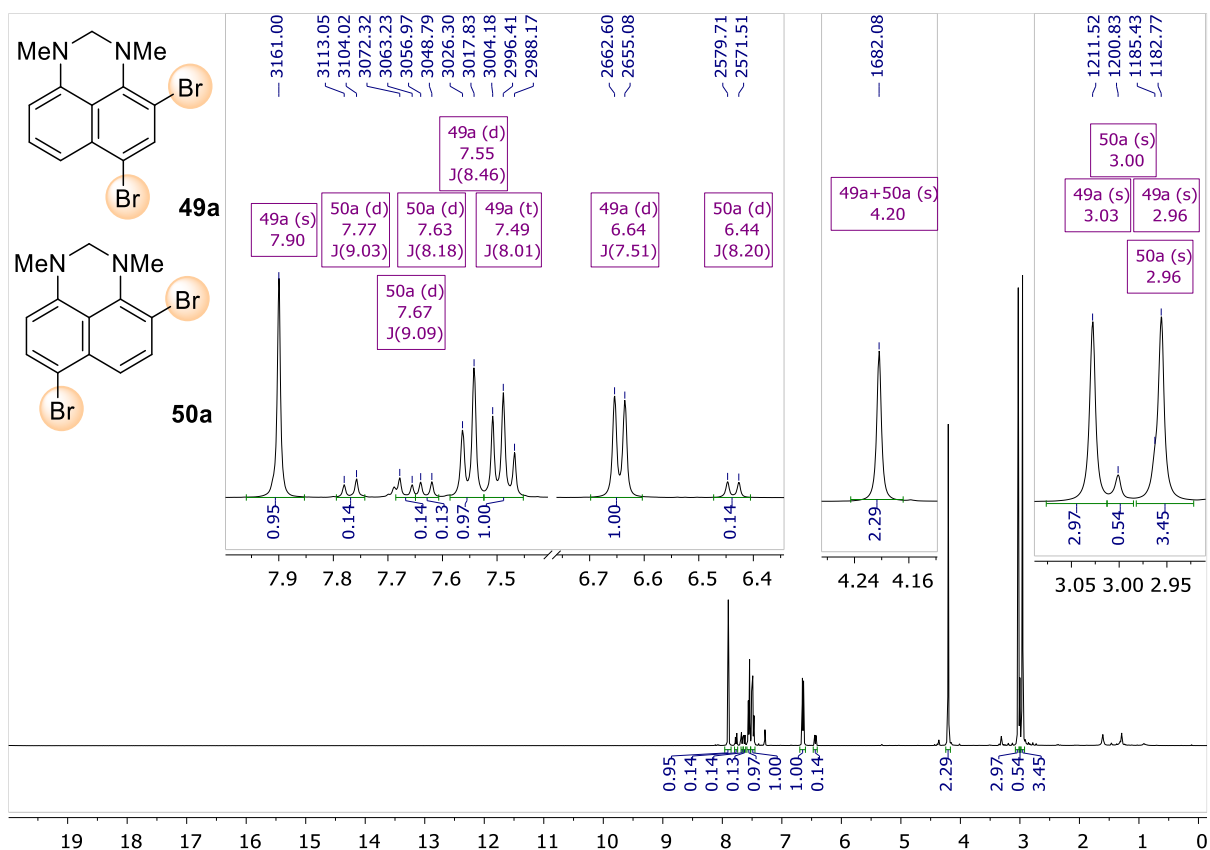


Рисунок 49. ¹H ЯМР спектр 6,7:1 смеси 49а и 50а (CDCl₃, 400 МГц)

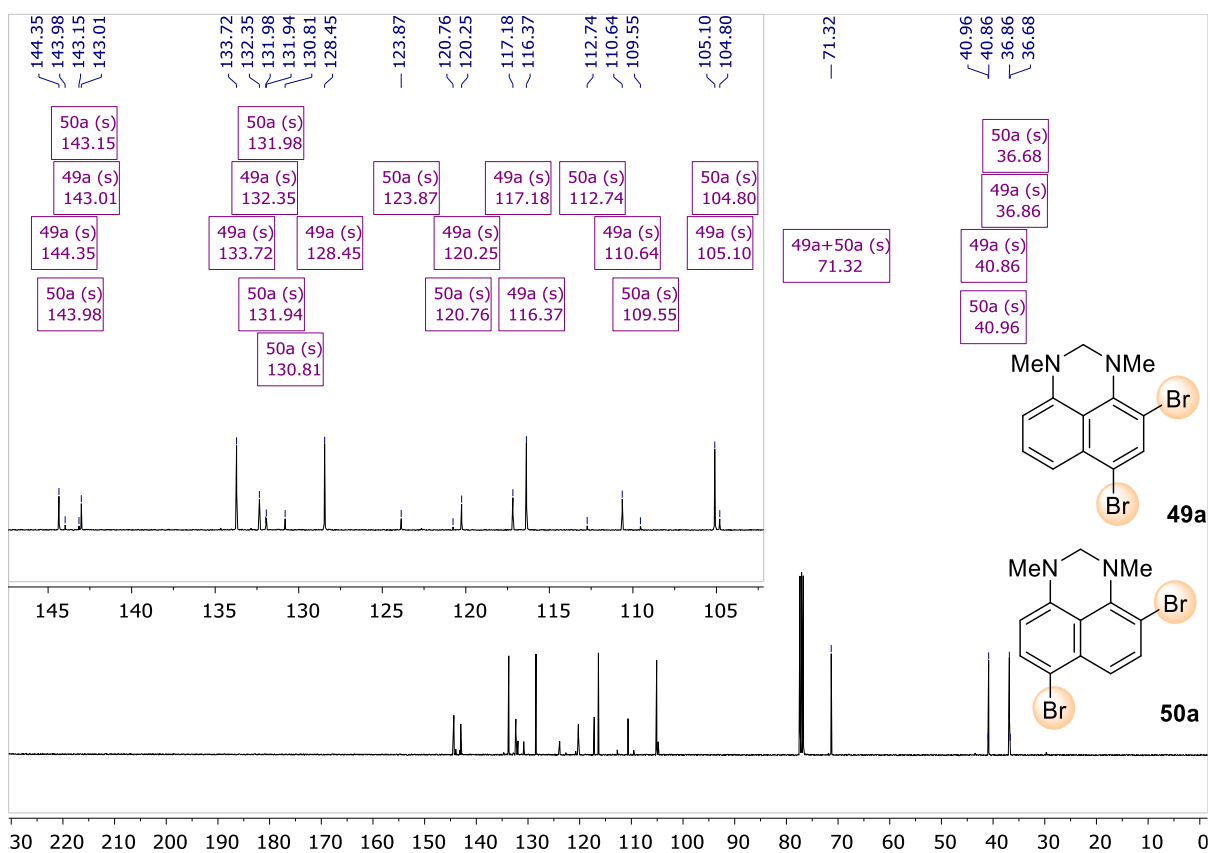


Рисунок 50. ¹³C{¹H} ЯМР спектр 6,7:1 смеси 49а и 50а (CDCl₃, 100 МГц)

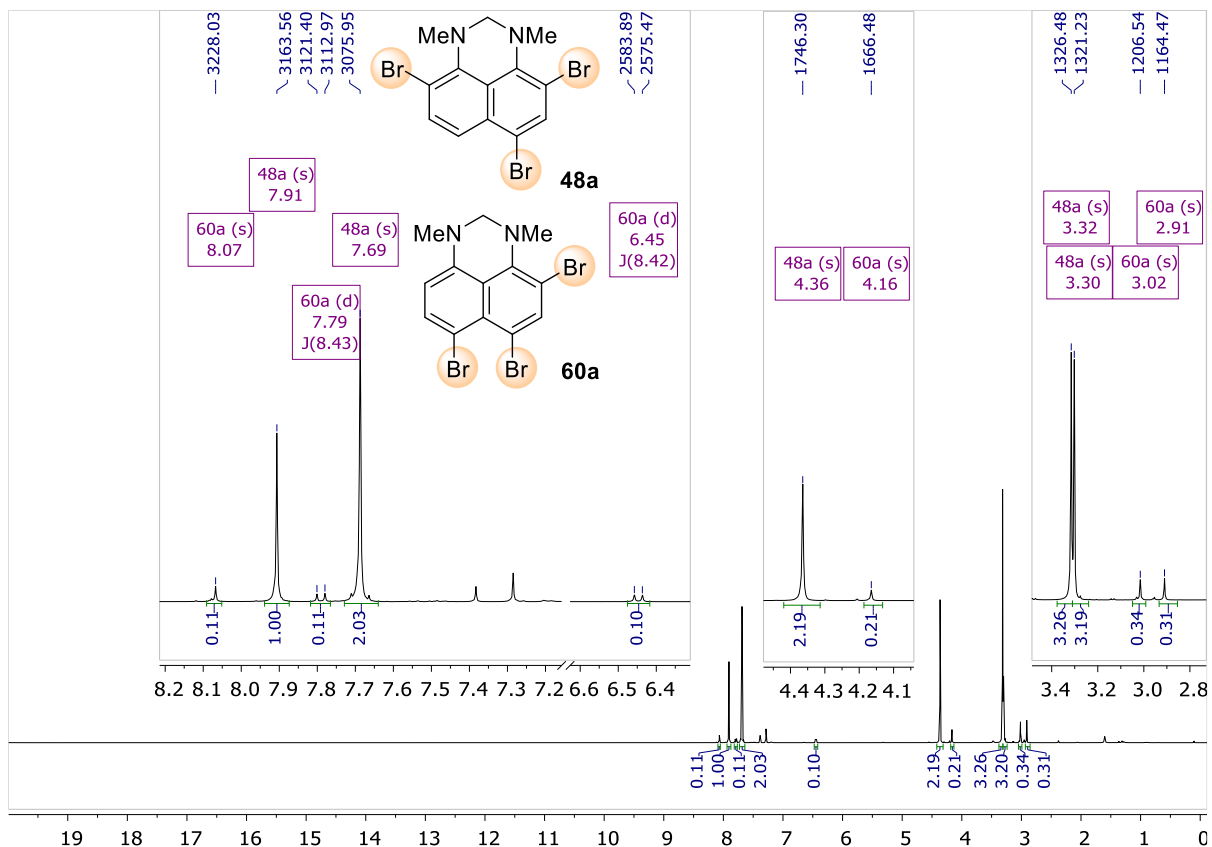


Рисунок 51. ^1H ЯМР спектр 9,4:1 смеси **48a** и **60a** (CDCl_3 , 400 МГц)

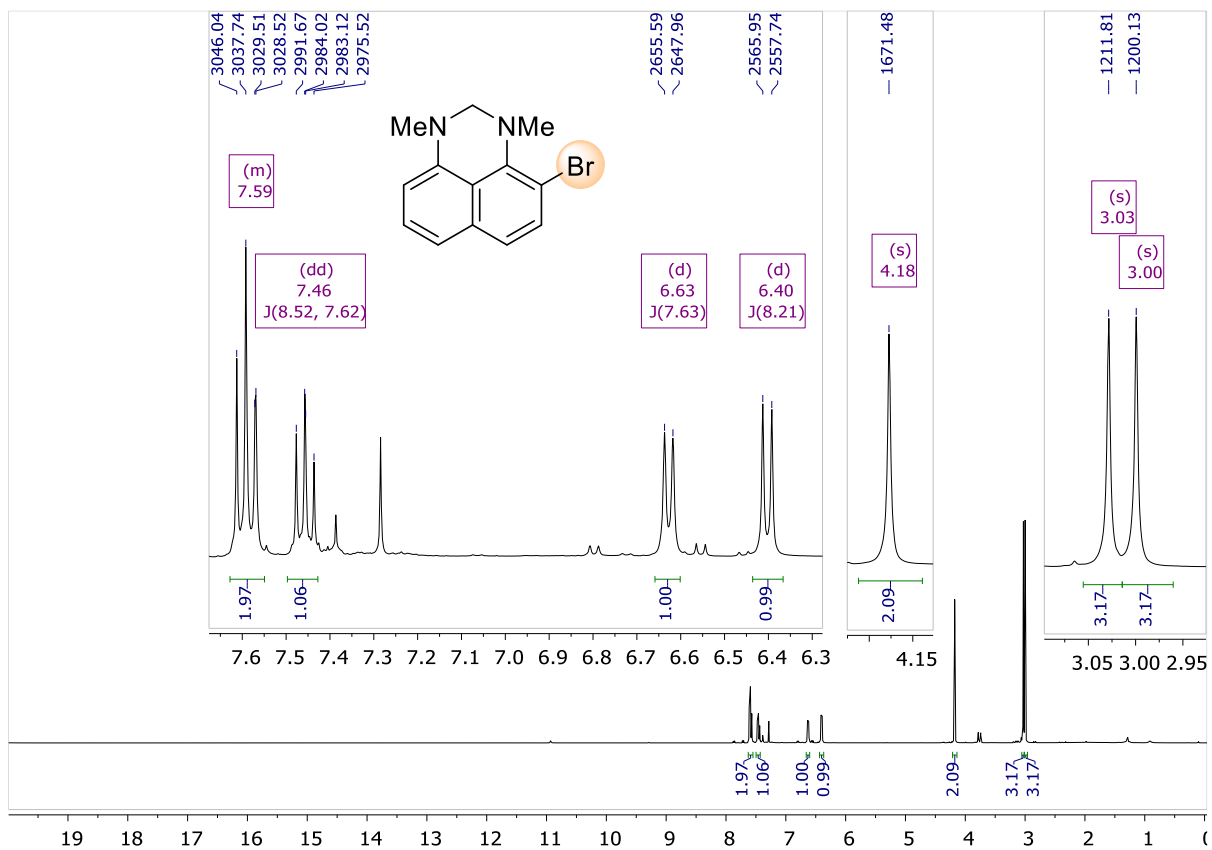


Рисунок 52. ^1H ЯМР спектр **64a** (CDCl_3 , 400 МГц)

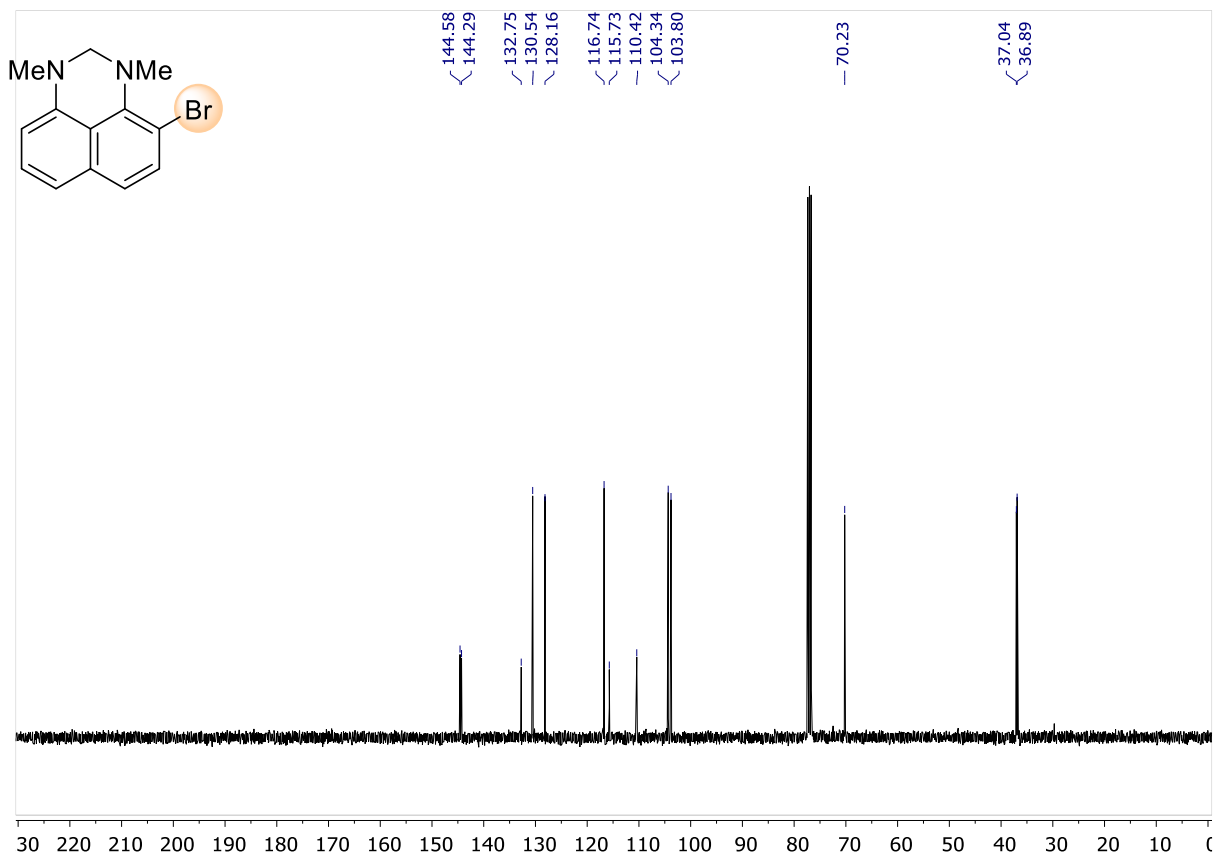


Рисунок 53. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр **64a** (CDCl₃, 100 МГц)

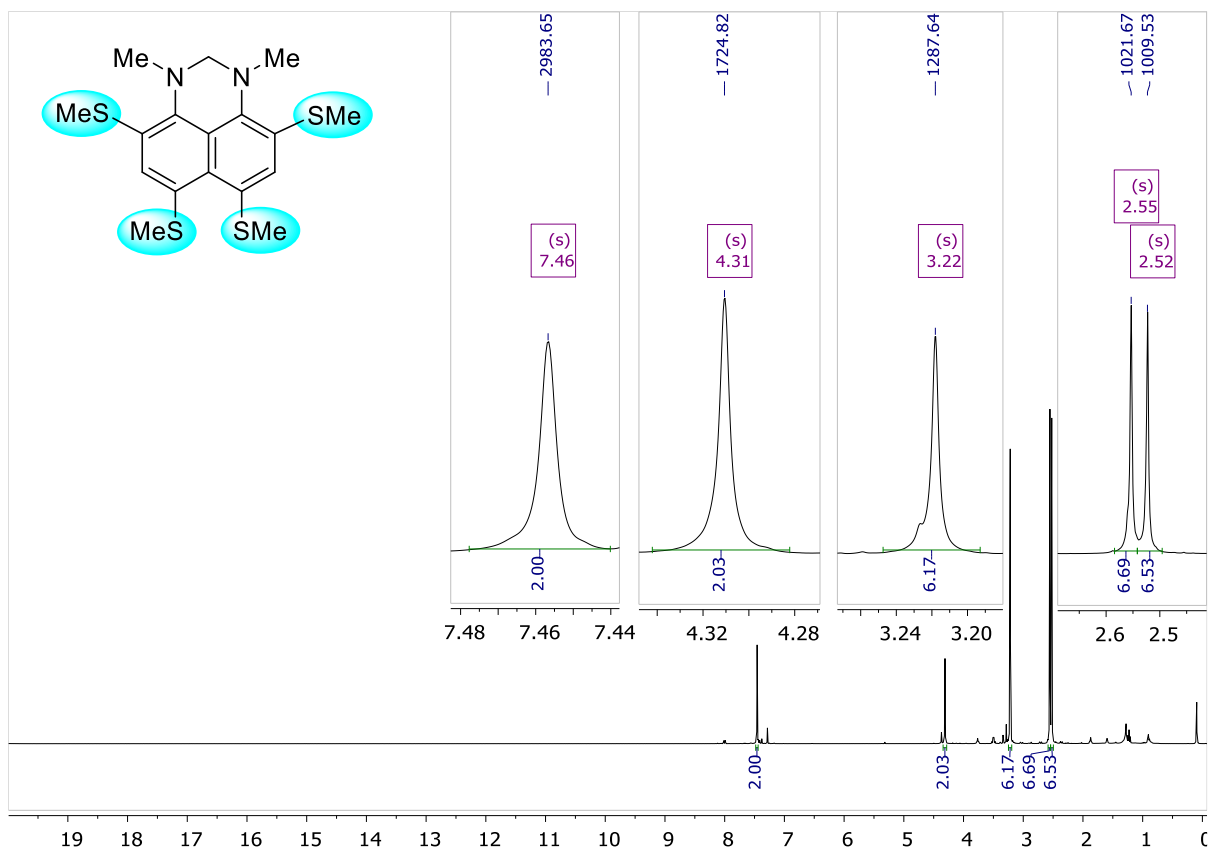


Рисунок 54. ^1H ЯМР спектр **71** (CDCl₃, 400 МГц)

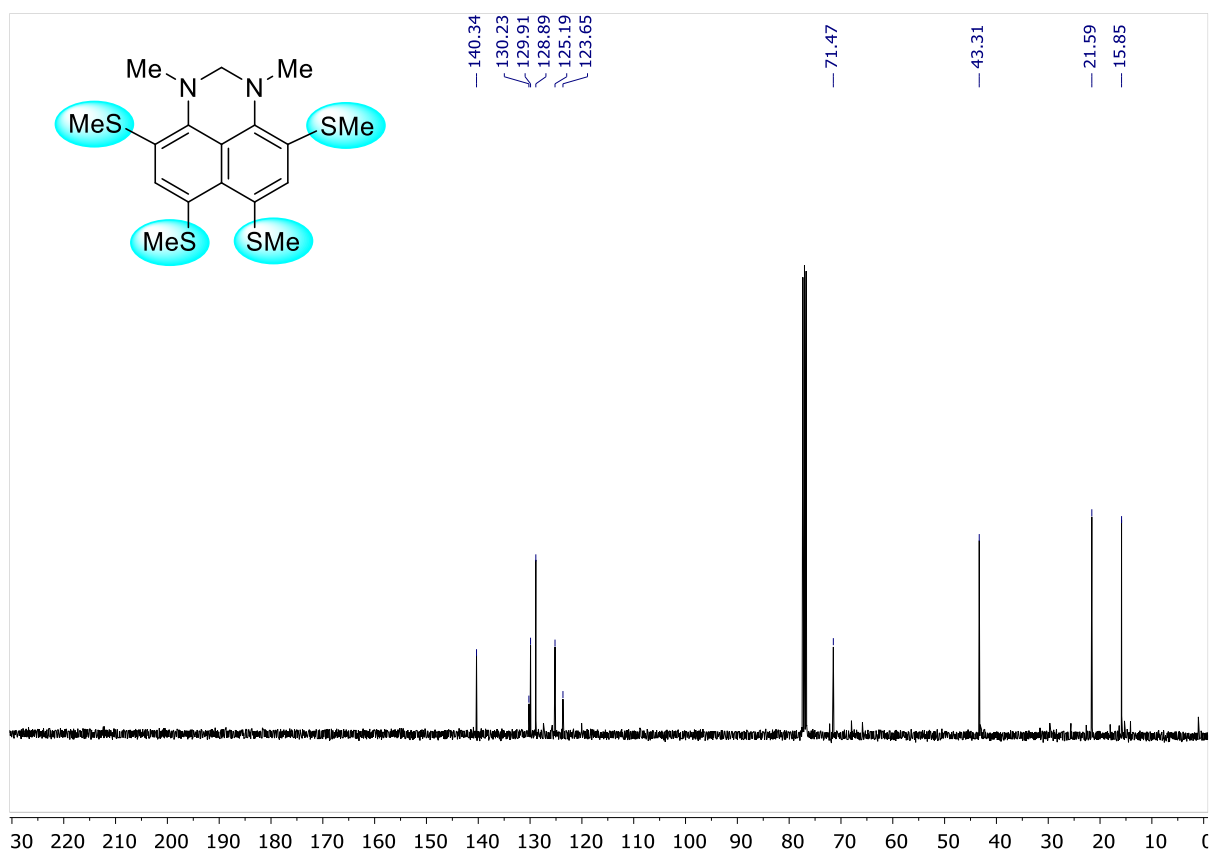


Рисунок 55. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр 71 (CDCl_3 , 100 МГц)

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 8. Структурные параметры соединений 38, 45, 70

Identification code	38	45	70
CCDC code	2098998	2098999	2114827
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₆ Br ₂ N ₂	C ₁₄ H ₁₄ Br ₄ N ₂	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ S ₄
Formula weight	372.11	529.91	398.65
Temperature, K	100.0(2)	99.99(10)	99.9(7)
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
a, Å	20.1527(3)	7.5253(2)	7.38730(10)
b, Å	10.20990(10)	12.2174(3)	12.7505(2)
c, Å	23.1485(3)	17.4788(4)	20.4455(3)
α, °	90	90	90
β, °	115.611(2)	90	91.3340(10)
γ, °	90	90	90
Volume, Å ³	4295.00(11)	1606.99(7)	1925.28(5)
Z	12	4	4
ρ _{calc} , g/cm ³	1.726	2.190	1.375
μ, mm ⁻¹	7.045	12.150	4.542
F(000)	2208.0	1008.0	848.0
Crystal size, mm ³	0.14 × 0.09 × 0.07	0.2 × 0.17 × 0.13	0.1 × 0.07 × 0.03
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection, °	4.876 to 136.414	8.83 to 136.366	8.172 to 134.982
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 24, -12 ≤ k ≤ 11, -27 ≤ l ≤ 27	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 21	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	35725	7719	12603
Independent reflections	7776 [R _{int} = 0.0355, R _{sigma} = 0.0222]	2906 [R _{int} = 0.0424, R _{sigma} = 0.0385]	3461 [R _{int} = 0.0429, R _{sigma} = 0.0379]
Data/restraints/parameters	7776/0/493	2906/0/185	3461/0/225
Goodness-of-fit on F ²	1.128	1.076	1.075
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0429, wR ₂ = 0.1035	R ₁ = 0.0429, wR ₂ = 0.1059	R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0872
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.1044	R ₁ = 0.0436, wR ₂ = 0.1063	R ₁ = 0.0377, wR ₂ = 0.0893
Largest diff. peak/hole, e·Å ⁻³	1.84/-1.21	0.99/-0.93	0.33/-0.37
Flack parameter	-	-0.05(4)	-

Таблица 9. Структурные параметры соединений **47**, **48a**, **46**

Identification code	47	48a	46
CCDC code	2227277	2227276	2099000
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₂ Br ₄ N ₂	C ₂₆ H ₂₂ Br ₆ N ₄	C ₁₃ H ₁₀ Br ₄ N ₂
Formula weight	515.89	869.93	513.87
Temperature, K	99.8(7)	101.4(9)	100.0(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a, Å	15.50267(19)	14.2096(2)	9.35120(10)
b, Å	20.2254(2)	17.7878(3)	16.59140(10)
c, Å	9.60765(10)	10.8107(2)	18.45190(10)
α, °	90	90	90
β, °	93.1217(10)	91.4130(10)	92.9970(10)
γ, °	90	90	90
Volume, Å ³	3007.99(6)	2731.65(8)	2858.89(4)
Z	8	4	8
ρ _{calc} , g/cm ³	2.278	2.115	2.388
μ, mm ⁻¹	12.958	10.813	13.634
F(000)	1952.0	1664.0	1936.0
Crystal size, mm ³	0.25 × 0.08 × 0.05	0.11 × 0.06 × 0.02	0.07 × 0.05 × 0.04
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection, °	5.71 to 134.998	6.222 to 134.996	7.17 to 134.998
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 24, -11 ≤ l ≤ 10	-17 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 21, -10 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	23035	19497	45901
Independent reflections	5418 [R _{int} = 0.0478, R _{sigma} = 0.0359]	4908 [R _{int} = 0.0550, R _{sigma} = 0.0355]	5150 [R _{int} = 0.0382, R _{sigma} = 0.0199]
Data/restraints/parameters	5418/0/349	4908/8/353	5150/0/347
Goodness-of-fit on F ²	1.073	1.069	1.059
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0306, wR ₂ = 0.0782	R ₁ = 0.0530, wR ₂ = 0.1336	R ₁ = 0.0170, wR ₂ = 0.0369
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0800	R ₁ = 0.0577, wR ₂ = 0.1369	R ₁ = 0.0189, wR ₂ = 0.0376
Largest diff. peak/hole, e·Å ⁻³	1.18/-0.78	2.39/-1.54	0.36/-0.30
Flack parameter	-	-	-

Таблица 10. Структурные параметры соединений **71** и **40**

Identification code	71	44
CCDC code	2252223	2155747
Empirical formula	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ S ₄	C ₁₄ H ₁₉ B ₂ N ₂ O ₇ Cl
Formula weight	382.60	384.38
Temperature, K	100(2)	99.9(7)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a, Å	14.0554(2)	6.61810(10)
b, Å	6.20190(10)	17.8413(2)
c, Å	20.5258(3)	14.4634(2)
α, °	90	90
β, °	94.0000(10)	92.7040(10)
γ, °	90	90
Volume, Å ³	1784.88(5)	1705.87(4)
Z	4	4
ρ _{calc} , g/cm ³	1.424	1.497
μ, mm ⁻¹	4.878	2.361
F(000)	808.0	800.0
Crystal size, mm ³	0.28 × 0.2 × 0.08	0.18 × 0.1 × 0.05
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection, °	6.304 to 134.992	7.874 to 134.93
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 16, -7 ≤ k ≤ 7, -24 ≤ l ≤ 19	-7 ≤ h ≤ 7, 0 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	8115	3053
Independent reflections	3226 [R _{int} = 0.0198, R _{sigma} = 0.0207]	3053 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.0210]
Data/restraints/parameters	3226/0/214	3053/81/274
Goodness-of-fit on F ²	1.066	1.023
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0282, wR ₂ = 0.0729	R ₁ = 0.0449, wR ₂ = 0.1218
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0290, wR ₂ = 0.0735	R ₁ = 0.0466, wR ₂ = 0.1232
Largest diff. peak/hole, e·Å ⁻³	0.28/-0.36	0.51/-0.36
Flack parameter	-	-

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wietelmann U., Klett J. 200 Years of Lithium and 100 Years of Organolithium Chemistry // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 644, № 4. P. 194–204.
2. Schlosser M. *Organoalkali Chemistry // Organometallics in Synthesis: A Manual*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. P. 1–352.
3. Valnot J.-Y., Maddaluno J. Aspects of the Synthesis, Structure and Reactivity of Lithium Enolates // *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. P. 122.
4. Schlosser M. Superbases for organic synthesis // *Pure Appl. Chem*. De Gruyter, 1988. Vol. 60, № 11. P. 1627–1634.
5. Snieckus V. Directed ortho metalation. Tertiary amide and O-carbamate directors in synthetic strategies for polysubstituted aromatics // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 1990. Vol. 90, № 6. P. 879–933.
6. Hunt D.A. Michael addition of organolithium compounds. A review // *Org. Prep. Proced. Int.* Taylor & Francis Group, 1989. Vol. 21, № 6. P. 705–749.
7. Baskaran D., Müller A.H.E. Anionic Vinyl Polymerization // *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. P. 1–56.
8. Luisi R., Capriati V. *Lithium Compounds in Organic Synthesis: From Fundamentals to Applications* / ed. Luisi R., Capriati V. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. Vol. 9783527333. 545 p.
9. Majewski M. *Organolithiums in Enantioselective Synthesis // Advanced Synthesis & Catalysis* / ed. Hodgson D.M. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. Vol. 347, № 5. 719–720 p.
10. Rey Y.P. et al. Molecular Design Exploiting a Fluorine gauche Effect as a Stereoelectronic Trigger // *European J. Org. Chem.* 2014. Vol. 2014, № 6. P. 1202–1211.
11. Meyer F. et al. Bis(6-diphenylphosphino-acenaphth-5-yl)sulfoxide: A New Ligand for Late Transition Metal Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* Wiley-VCH Verlag, 2020. Vol. 2020, № 40. P. 3829–3836.

12. Eda S., Hamura T. Selective halogen-lithium exchange of 1,2-dihaloarenes for successive [2+4] cycloadditions of arynes and isobenzofurans // *Molecules*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2015. Vol. 20, № 10. P. 19449–19462.
13. Yan X., Jiang J., Wang J. A Class of Readily Tunable Planar-Chiral Cyclopentadienyl Rhodium(III) Catalysts for Asymmetric C–H Activation // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2022. Vol. 61, № 23.
14. Chinchilla R., Nájera C., Yus M. Functionalized organolithium compounds in total synthesis // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61, № 13. P. 3139–3176.
15. Quirk R.P., Chen W.-C. Functionalization of polymeric organolithium compounds. Oxidation // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1984. Vol. 22, № 11. P. 2993–3000.
16. Alder R.W. et al. The remarkable basicity of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, 1968. Vol. 0, № 13. P. 723–724.
17. Antonov A.S. et al. Ortho-ketimines of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene: Synthesis, hydrolytic stability and transfer of basicity from proton sponge moiety to the imino function // *Synthesis (Stuttg)*. 2014. Vol. 46, № 23. P. 3273–3282.
18. Antonov A.S. et al. Reaction of 2-trifluoroacetyl-1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene with strong organic bases: Deprotonation of 1-NMe₂ group resulting in the formation of Benzo[g]indole derivatives versus nucleophilic addition to C[dbnd]O group // *Tetrahedron*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 73, № 25. P. 3452–3457.
19. Antonov A.S. et al. Ring lithiation of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene: Another side of the “proton sponge coin” // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 40. P. 17756–17766.
20. Schneider E.M. et al. Magnetic superbasic proton sponges are readily removed and permit direct product isolation // *J. Org. Chem. American Chemical Society*, 2014. Vol. 79, № 22. P. 10908–10915.
21. Corma A. et al. Immobilized proton sponge on inorganic carriers: The synergic effect of the support on catalytic activity // *J. Catal. Academic Press*, 2002. Vol. 211, № 1. P. 208–215.
22. Cao D. et al. Proton sponge-functionalized silica as high performance adsorbents for solid-phase extraction of trace perfluoroalkyl sulfonates in the environmental water samples and their direct analysis by MALDI-TOF-MS // *Analyst. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 137, № 9. P. 2218–2225.

23. Gianotti E. et al. Designing bifunctional acid-base mesoporous hybrid catalysts for cascade reactions // *Catal. Sci. Technol.* The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 3, № 10. P. 2677–2688.
24. Gianotti E. et al. Hybrid organo-inorganic catalytic mesoporous materials with proton sponges as building blocks // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 13, № 24. P. 11702–11709.
25. Ziegler K., Colonius H. Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. V. Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle // *Justus Liebig's Ann. der Chemie.* 1930. Vol. 479, № 1. P. 135–149.
26. Bailey W.F., Patricia J.J. The mechanism of the lithium - halogen Interchange reaction : a review of the literature // *J. Organomet. Chem.* Elsevier, 1988. Vol. 352, № 1–2. P. 1–46.
27. Bryce-Smith D. 318. Organometallic compounds of the alkali metals. Part VI. Evidence for the formation of free alkyl radicals during certain Wurtz reactions. Homolytic reactions between alkyl-lithium compounds and alkyl halides // *J. Chem. Soc.* The Royal Society of Chemistry, 1956. № 0. P. 1603–1610.
28. Fischer H. Electron spin resonance of transient alkyl radicals during alkyllithium-alkyl halide reactions // *J. Phys. Chem.* American Chemical Society, 1969. Vol. 73, № 11. P. 3834–3838.
29. Sunthankar S. V., Gilman H. Halogen-metal interconversion and metalation in the naphthalene series // *J. Org. Chem.* American Chemical Society, 1951. Vol. 16, № 1. P. 8–16.
30. Farnham W.B., Calabrese J.C. Novel Hypervalent (10-I-2) Iodine Structures // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1986. Vol. 108, № 9. P. 2449–2451.
31. Havel J.J. The chemistry of organolithium compounds (Wakefield, B. J.) // *J. Chem. Educ.* Pergamon Press, 1975. Vol. 52, № 11. P. A525.
32. Rogers H.R., Houk J. Preliminary Studies of the Mechanism of Metal-Halogen Exchange. The Kinetics of Reaction of n-Butyllithium with Substituted Bromobenzenes in Hexane Solution // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1982. Vol. 104, № 2. P. 522–525.
33. Huang W. et al. Bimetallic cleavage of aromatic C-H bonds by rare-earth-metal complexes // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2014. Vol. 136, № 50. P.

- 17410–17413.
34. Naruto H., Togo H. Preparation of 2-arylquinolines from β -arylpropionitriles with aryllithiums and NIS through iminyl radical-mediated cyclization // *Org. Biomol. Chem.* Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 17, № 23. P. 5760–5770.
 35. Jung H. et al. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of dithienosilole with indium reagents: Synthesis and characterization of dithienosilole derivatives and their application to organic light-emitting diodes // *Organometallics*. American Chemical Society, 2010. Vol. 29, № 12. P. 2715–2723.
 36. Yoshida T. et al. N-Methylphenothiazine S-Oxide Enabled Oxidative C(sp²)–C(sp²) Coupling of Boronic Acids with Organolithiums via Phenothiaziniums // *Org. Lett.* 2021. Vol. 23, № 24. P. 9664–9668.
 37. Chen J., Hayashi T. Asymmetric Synthesis of Alkylzincs by Rhodium-Catalyzed Enantioselective Arylative Cyclization of 1,6-Enynes with Arylzincs // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 42. P. 18510–18514.
 38. Deshpande P.P. et al. Remarkable β -selectivity in the synthesis of β -1-C-arylglucosides: Stereoselective reduction of acetyl-protected methyl 1-C-arylglucosides without acetoxy-group participation // *J. Org. Chem.* 2007. Vol. 72, № 25. P. 9746–9749.
 39. Chen W. et al. Direct α -C–H bond functionalization of unprotected cyclic amines // *Nat. Chem.* 2018. Vol. 10, № 2. P. 165–169.
 40. Andres R., Wang Q., Zhu J. Catalytic Enantioselective Pictet–Spengler Reaction of α -Ketoamides Catalyzed by a Single H-Bond Donor Organocatalyst // *Angew. Chemie - Int. Ed.* John Wiley and Sons Inc, 2022. Vol. 61, № 19.
 41. Pullmann T. et al. Quinaphos and Dihydro-Quinaphos Phosphine-Phosphoramidite Ligands for Asymmetric Hydrogenation // *Chem. - A Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 25. P. 7517–7526.
 42. Ishikawa S. et al. Synthesis of Naphthaleman Family Utilizing Regiocontrolled Benzannulation: Unique Molecules Composed of Multisubstituted Naphthalenes // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2021. Vol. 6, № 48. P. 32682–32694.
 43. Gao B. et al. SuFEx Chemistry of Thionyl Tetrafluoride (SOF₄) with Organolithium Nucleophiles: Synthesis of Sulfonimidoyl Fluorides, Sulfoximines, Sulfonimidamides, and Sulfonimidates // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2018. Vol. 57, № 7. P. 1939–1943.

44. Varga B. et al. Enantioseparation of P -Stereogenic Secondary Phosphine Oxides and Their Stereospecific Transformation to Various Tertiary Phosphine Oxides and a Thiophosphinate // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86, № 21. P. 14493–14507.
45. Li Q. et al. Synthesis, Characterization and Luminescent Properties of Copper(I) Halide Complexes Containing 1-(Diphenylphosphino)naphthalene // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2017. Vol. 27, № S1. P. 101–109.
46. Asby D.J. et al. Triggering apoptosis in cancer cells with an analogue of cribrastatin 6 that elevates intracellular ROS // *Org. Biomol. Chem.* 2016. Vol. 14, № 39. P. 9322–9330.
47. Oppong-Quaicoe A.A., DeBoef B. FeCl₂-Mediated Rearrangement of Allylic Alcohols // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4, № 3. P. 6077–6083.
48. Schweizer S., Becht J.-M., Le Drian C. Highly efficient reusable polymer-supported Pd catalysts of general use for the Suzuki reaction // *Tetrahedron.* 2010. Vol. 66, № 3. P. 765–772.
49. Bailey W.F., Luderer M.R., Jordan K.P. Effect of solvent on the lithium-bromine exchange of aryl bromides: Reactions of n-butyllithium and tert-butyllithium with 1-bromo-4-tert-butylbenzene at 0 °C // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71, № 7. P. 2825–2828.
50. Holstein P.M. et al. Efficient Pd⁰-Catalyzed Asymmetric Activation of Primary and Secondary C-H Bonds Enabled by Modular Binopine Ligands and Carbonate Bases // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, № 7. P. 4300–4308.
51. Lipshutz B.H., Siegmann K., Garcia E. “Kinetic” higher order cyanocuprates: applications to biaryl synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 21. P. 8161–8162.
52. Pal A., Thakur A. One-pot synthesis of dimerized arenes and heteroarenes under mild conditions using Co(I) as an active catalyst // *Org. Biomol. Chem.* The Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 20, № 45. P. 8977–8987.
53. Hoffend C. et al. Effects of boron doping on the structural and optoelectronic properties of 9,10-diarylanthracenes // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 38. P. 13826.
54. Denmark S.E. et al. Development of Chiral Bis-hydrazone Ligands for the Enantioselective Cross-Coupling Reactions of Aryldimethylsilanolates // *J. Org. Chem.* 2015. Vol. 80, № 1. P. 313–366.
55. Nguyen T.T.T. et al. Chiral Ligand-Mediated Nucleophilic Aromatic Substitution of

- Naphthoic Acids: A Fast and Efficient Access to Axially Chiral Biaryls // *European J. Org. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 2020, № 25. P. 3829–3833.
56. Furgal J.C., Laine R.M. Nucleophilic Attack of R-lithium at Tetrahedral Silicon in Alkoxysilanes. An Alternate Mechanism // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2016. Vol. 89, № 6. P. 705–725.
 57. Hornillos V. et al. Catalytic Direct Cross-Coupling of Organolithium Compounds with Aryl Chlorides // *Org. Lett.* 2013. Vol. 15, № 19. P. 5114–5117.
 58. Vila C. et al. Palladium-Catalysed Direct Cross-Coupling of Organolithium Reagents with Aryl and Vinyl Triflates // *Chem. - A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 41. P. 13078–13083.
 59. Giannerini M. et al. Hindered Aryllithium Reagents as Partners in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: Synthesis of Tri- and Tetra- ortho -Substituted Biaryls under Ambient Conditions // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 50. P. 13329–13333.
 60. Devillard M. et al. A Stable but Highly Reactive Phosphine-Coordinated Borenium: Metal-free Dihydrogen Activation and Alkyne 1,2-Carboboration // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 19. P. 5722–5726.
 61. Katz H.E. New Methods for the Synthesis of Proximally Functionalized Arylboranes and -silanes // *Organometallics.* 1986. Vol. 5, № 11. P. 2308–2311.
 62. Durka K. et al. Expedient Synthesis of Oxaboracyclic Compounds Based on Naphthalene and Biphenyl Backbone and Phase-Dependent Luminescence of their Chelate Complexes // *Chem. – A Eur. J.* 2022. Vol. 28, № 14.
 63. Zhang S. et al. Piperazine multi-substituted triarylphosphine oxide compound as an instant “light-up” fluorescent probe for monoamine oxidase // *Talanta.* 2020. Vol. 209. P. 120559.
 64. Jastrzebski J.T.B.H. et al. Directed ortho-Lithiation: Observation of an Unexpected 1-Lithio to 3-Lithio Conversion of 1-Lithio-naphthyllithium Compounds with an ortho-Directing 2-(Dimethylamino)methyl Group // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society,* 2013. Vol. 135, № 36. P. 13371–13378.
 65. Rubial B. et al. Enantiospecific Synthesis of ortho -Substituted 1,1-Diarylalkanes by a 1,2-Metalate Rearrangement/ anti -S N 2' Elimination/Rearomatizing Allylic Suzuki–Miyaura Reaction Sequence // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 5. P. 1366–1370.

66. Antonov A.S., Yakubenko A.A. Noncovalent Li \cdots H Interaction in the Synthesis of peri-Disubstituted Naphthalene Proton Sponges // *Synth.* 2020. Vol. 52, № 1. P. 98–104.
67. Antonov A.S. et al. Aggregation behavior of lithionaphthalenes in solution: Experimental and theoretical study // *Organometallics.* 2020. Vol. 39, № 20. P. 3705–3714.
68. Bardakov V.G. et al. Organoboron Derivatives of 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene: Synthesis, Structure, Stability, and Reactivity // *Organometallics.* 2022. Vol. 41, № 12. P. 1501–1508.
69. Knorr R. et al. “Conducted Tour” Migration of Li + during the cis / trans Stereoinversion of α -Arylvinyllithiums // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 52. P. 12861–12869.
70. Duvinage D. et al. The Effect of Donor Additives on the Stability and Structure of 5-Diphenylphosphinoacenaphth-6-ylolithium // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 5. P. 712–720.
71. Holsten S. et al. Proximity enforced oxidative addition of a strong unpolar σ -Si-Si bond at rhodium(i) // *Dalt. Trans.* 2020. Vol. 49, № 6. P. 1731–1735.
72. Furan S. et al. Tris(6-diphenylphosphinoacenaphth-5-yl)gallium: Z-Type Ligand and Transmetalation Reagent // *Organometallics.* 2021. Vol. 40, № 22. P. 3785–3796.
73. Nejman P.S. et al. Phosphorus–Bismuth Peri -Substituted Acenaphthenes: A Synthetic, Structural, and Computational Study // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 8. P. 5616–5625.
74. Kawai H. et al. Phosphonium Formation by Facile Carbon–Phosphorus Reductive Elimination from Gold(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 2. P. 587–593.
75. Coleman R.S., Grant E.B. Application of a Cu(I)-mediated biaryl cross-coupling reaction to the synthesis of oxygenated 1,1'-binaphthalenes // *Tetrahedron Lett.* 1993. Vol. 34, № 14. P. 2225–2228.
76. Jaillet A. et al. Design of P-Chirogenic Aminophosphine–Phosphinite Ligands at Both Phosphorus Centers: Origin of Enantioselectivities in Pd-Catalyzed Allylic Reactions // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85, № 22. P. 14391–14410.
77. Broka C.A. Total syntheses of phleigchrome, calphostin A, and calphostin D. Unusual stereoselective and stereospecific reactions in the synthesis of perylenequinones // *Tetrahedron Lett.* 1991. Vol. 32, № 7. P. 859–862.
78. Houck M.B. et al. Exploiting the Site Selectivity of Perfluoropyridine for Facile Access

- to Densified Polyarylene Networks for Carbon-Rich Materials // ACS Macro Lett. 2020. Vol. 9, № 7. P. 964–968.
79. Pandey U.P., Thilagar P. External Stimuli Responsive Bis(anthryl)borylaniline AIEgens for Viscosity and Temperature Sensing: The Game of Molecular Flexibility // Adv. Opt. Mater. 2020. Vol. 8, № 14. P. 1902145.
80. Tokoro Y. et al. Intra- and intermolecular interaction of anthracene moieties in 7,8-disilabicyclo[3.3.0]octadienyl-bridged bisanthracenes // RSC Adv. 2018. Vol. 8, № 44. P. 25177–25180.
81. Yamashita M. et al. Syntheses and structures of hypervalent pentacoordinate carbon and boron compounds bearing an anthracene skeleton - Elucidation of hypervalent interaction based on X-ray analysis and DFT calculation // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 12. P. 4354–4371.
82. Biswas K. et al. Steering Large Magnetic Exchange Coupling in Nanographenes near the Closed-Shell to Open-Shell Transition // J. Am. Chem. Soc. 2023. Vol. 145, № 5. P. 2968–2974.
83. Arrowsmith R.L. et al. Confocal and fluorescence lifetime imaging sheds light on the fate of a pyrene-tagged carbon monoxide-releasing Fischer carbene chromium complex // Dalt. Trans. 2015. Vol. 44, № 11. P. 4957–4962.
84. Fang Q. et al. Thermally populated “bright” states for wide-range and high temperature sensing in air // Chem. Commun. 2017. Vol. 53, № 42. P. 5702–5705.
85. Harvey R.G., Aboshkara E., Pataki J. Dibenz[a,c]anthracene: Electrophilic substitution and synthesis of phenol isomers // Tetrahedron. 1997. Vol. 53, № 47. P. 15947–15956.
86. Hafner A., Meisenbach M., Sedelmeier J. Flow Chemistry on Multigram Scale: Continuous Synthesis of Boronic Acids within 1 s // Org. Lett. 2016. Vol. 18, № 15. P. 3630–3633.
87. Qu B., Collum D.B. Structure of n-butyllithium in mixtures of ethers and diamines: Influence of mixed solvation on 1,2-additions to imines // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2006. Vol. 128, № 29. P. 9355–9360.
88. Tai O., Hopson R., Williard P.G. Aggregation and Solvation of n-Butyllithium // Org. Lett. American Chemical Society, 2017. Vol. 19, № 15. P. 3966–3969.
89. Reich H.J. et al. Aggregation and reactivity of phenyllithium solutions // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1998. Vol. 120, № 29. P. 7201–7210.

90. Margerison D., Newport J.P. Degree of association of n-butyl lithium in hydrocarbon media // *Trans. Faraday Soc.* 1963. Vol. 59. P. 2058.
91. Thomas R.D. et al. Fluxional exchange of tert-butyllithium tetramers from temperature-dependent carbon-13-lithium-6 coupling // *Organometallics*. 1986. Vol. 5, № 9. P. 1851–1857.
92. Bouwkamp M. et al. Highly electron-deficient neutral and cationic zirconium complexes with bis(σ -aryl)amine dianionic tridentate ligands // *Organometallics*. American Chemical Society, 1998. Vol. 17, № 17. P. 3645–3647.
93. Buchalski P. et al. Novel, axially chiral analogues of nickelocene with nickeladibenzofluorenyl ligand // *J. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 785. P. 26–31.
94. Brown K.J. et al. Preparation and lithiation of optically active 2,2'-dihalo-1,1'-binaphthyls. A general strategy for obtaining chiral, bidentate ligands for use in asymmetric synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, № 17. P. 4717–4723.
95. Yang Z.-K. et al. Cross-coupling polycondensation via C–O or C–N bond cleavage // *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 1587.
96. Casarini D., Lunazzi L., Sgarabotto P. Conformational studies by dynamic NMR. 42. Detection of meso and racemic conformers resulting from a chirality created by the restricted torsion of hindered carbonyls // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1991. Vol. 21, № 4. P. 445–450.
97. Katz H.E. Hydride sponge: 1,8-naphthalenediylbis(dimethylborane) // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1985. Vol. 107, № 5. P. 1420–1421.
98. Rabanzo-Castillo K.M. et al. Synthesis, characterisation and electronic properties of naphthalene bridged disilanes // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 37. P. 13971–13980.
99. Pozharskii A.F. et al. 2- α -Hydroxyalkyl- and 2,7-Di(α -hydroxyalkyl)-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes: Stabilization of Nonconventional In/Out Conformers of “Proton Sponges” via N \cdots H–O Intramolecular Hydrogen Bonding. A Remarkable Kind of Tandem Nitrogen Inversion // *J. Org. Chem.* 2007. Vol. 72, № 8. P. 3006–3019.
100. Schneider J. et al. Reversibility in Reactions of Linker-Bridged Distannenes with Terminal Alkynes at Ambient Temperature // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2015. Vol. 54, № 12. P. 6020–6027.
101. Li T. et al. Crystal structure and optoelectronic properties of antiaromatic compound 3,4,9,10-tetrahydrodicyclopenta[cd,lm]perylene // *Crystallogr. Reports*. 2017. Vol. 62,

- № 6. P. 885–888.
102. Chiang L.-Y., Meinwald J. Peri-bridged naphthalenes. 4. chalcogen-bridged acenaphthylenes // *Tetrahedron Lett.* Pergamon, 1980. Vol. 21, № 47. P. 4565–4568.
 103. Yang J. et al. Bicyclohexene- peri-naphthalenes: Scalable Synthesis, Diverse Functionalization, Efficient Polymerization, and Facile Mechanoactivation of Their Polymers // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2020. Vol. 142, № 34. P. 14619–14626.
 104. Thibault M.E. et al. Naphtho[1,2-c:5,6-c]difuran: A Reactive Linker and Cyclophane Precursor // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68, № 22. P. 8373–8378.
 105. Chen H.W. et al. Mapping Bridge Conformational Effects on Electronic Coupling in Mo₂–Mo₂ Mixed-Valence Systems // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 12. P. 7455–7467.
 106. Schulz T., Stalke D. Lithium and Aluminum Anthracenyldiimidosulfonates // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 2010. Vol. 65, № 6. P. 701–710.
 107. Lim Z. et al. Quinoidal Oligo(9,10-anthryl)s with Chain-Length-Dependent Ground States: A Balance between Aromatic Stabilization and Steric Strain Release // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 51. P. 18724–18729.
 108. Coitiño E.L. et al. Degenerate lithium-hydrogen exchange reactions: An alternative mechanism for a metalation of CH₄ in gas phase and tetrahydrofuran solution // *J. Phys. Chem. A.* American Chemical Society, 1998. Vol. 102, № 43. P. 8369–8376.
 109. Wittig G., Pockels U., Dröge H. Über die Austauschbarkeit von aromatisch gebundenem Wasserstoff gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* 1938. Vol. 71, № 9. P. 1903–1912.
 110. Gilman H., Langham W., Jacoby A.L. Metalation as a Side Reaction in the Preparation of Organolithium Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. Vol. 61, № 1. P. 106–109.
 111. Schlosser M. The 2 x 3 toolbox of organometallic methods for regiochemically exhaustive functionalization // *Angewandte Chemie - International Edition.* 2005. Vol. 44, № 3. P. 376–393.
 112. Antonov A.S., Bardakov V.G., Mulloyarova V. V. Sterically facilitated meta-lithiation of arenes, containing electron-donating groups // *J. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 906. P. 121068.
 113. Winkelhaus D., Neumann B., Mitzel N.W. An intramolecular boron nitrogen lewis acid

- base pair on a rigid naphthyl backbone // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 2012. Vol. 67, № 6. P. 589–593.
114. Wang L. et al. Far-Red and Near-Infrared Seminaphthofluorophores for Targeted Pancreatic Cancer Imaging // *ACS Omega*. 2017. Vol. 2, № 1. P. 154–163.
 115. Kirby A.J., Percy J.M. Synthesis of 8-substituted 1-naphthylamine derivatives. exceptional reactivity of the substituents. // *Tetrahedron*. 1988. Vol. 44, № 22. P. 6903–6910.
 116. Fugel M. et al. Complementary bonding analysis of the N–Si interaction in pentacoordinated silicon compounds using quantum crystallography // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 43. P. 16330–16339.
 117. Pop A. et al. On the coordination chemistry of organochalcogenolates $RNMe_2^E-$ and $RNMe_2^EO-$ ($E = S, Se$) onto lead(ii) and lighter divalent tetrel elements // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 43. P. 16459–16474.
 118. Harvey R.G., Cortez C. Synthesis of cholanthrene and 6-methylcholanthrene, biologically active analogs of the potent carcinogen 3-methylcholanthrene // *J. Org. Chem.* 1987. Vol. 52, № 2. P. 283–284.
 119. Clayden J. et al. The First Crystallographic Evidence for the Structures of ortho-Lithiated Aromatic Tertiary Amides // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2001. Vol. 40, № 7. P. 1238–1240.
 120. Kamikawa T., Kubo I. Synthesis of 2-Alkyl-1,4-naphthoquinones via an ortho - Directive Metalation // *Synthesis (Stuttg)*. 1986. Vol. 1986, № 05. P. 431–433.
 121. Gething B., Patrick C.R., Tatlow J.C. 36. Polycyclic fluoroaromatic compounds. Part I. Some reactions of octafluoronaphthalene // *J. Chem. Soc.* 1962. P. 186.
 122. Block E. et al. o-Lithiothiophenol equivalents. Generation, reactions and applications in synthesis of hindered thiolate ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111, № 2. P. 658–665.
 123. Kenyon P., Wörner M., Mecking S. Controlled Polymerization in Polar Solvents to Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 21. P. 6685–6689.
 124. Nowak M. et al. Substituted benzoquinazolinones. Part 1: Synthesis of 6-aminobenzo[h]quinazolinones via Buchwald–Hartwig amination from 6-bromobenzo[h]quinazolinones // *Tetrahedron*. 2014. Vol. 70, № 34. P. 5153–5160.

125. Marchenko A. V. et al. Organometallic Synthesis of 2,3,6,7-Tetrasubstituted 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalenes for Investigation of the Double Buttressing Effect in Proton Sponges // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87, № 24. P. 16506–16516.
126. Beckmann J., Hupf E., Lork E. Synthesis of 7,7,14,14-tetrachlorodinaphtho[1,8bc:1',8'-fg][1,5]distannocine. Molecular structure of the di-water tetra-THF adduct // *Main Gr. Met. Chem.* 2013. Vol. 36, № 3–4.
127. Soolingen J. van et al. A Simple Procedure for the Preparation of 1,8-BIS (Diphenylphosphino)Naphthalene // *Synth. Commun.* 1995. Vol. 25, № 11. P. 1741–1744.
128. Neugebauer W., Clark T., von Ragué Schleyer P. Regioselektive Metallierung von Aromaten, II. Zweitmetallierung von 1-Lithionaphthalin und 9-Lithioanthracen // *Chem. Ber. John Wiley & Sons, Ltd*, 1983. Vol. 116, № 10. P. 3283–3292.
129. Ashe A.J., Kampf J.W., Savla P.M. Selective functionalization in the bay region of polycyclic aromatic hydrocarbons via dilithiation // *J. Org. Chem. American Chemical Society*, 1990. Vol. 55, № 21. P. 5558–5559.
130. Lecachey B. et al. MeLi + LiCl in THF: One Heterodimer and No Tetramers // *J. Org. Chem. American Chemical Society*, 2010. Vol. 75, № 17. P. 5976–5983.
131. Furukawa S. et al. Triphosphasumanene Trisulfide: High Out-of-Plane Anisotropy and Janus-Type π -Surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 16. P. 5787–5792.
132. Setzer W.N., Schleyer P.V.R. X-Ray Structural Analyses of Organolithium Compounds. 1985. P. 353–451.
133. Schubert U., Neugebauer W., Von Ragué Schleyer P. Symmetrical double lithium bridging in 2,2'-di(lithium-tmeda)biphenyl (tmeda = Me₂NCH₂CH₂NMe₂): Experimental confirmation of theoretical predictions // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. № 20. P. 1184–1185.
134. Kirby A.J., Percy J.M. Exceptional reactivity of the aromatic ring in 8-substituted 1-naphthol derivatives. Ready reduction to tetralins // *Tetrahedron.* 1988. Vol. 44, № 22. P. 6911–6919.
135. Xiong S. et al. Efficient Copolymerization of Acrylate and Ethylene with Neutral P, O-Chelated Nickel Catalysts: Mechanistic Investigations of Monomer Insertion and Chelate Formation // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 17. P. 6516–6527.
136. Betz J., Bauer W. NMR and calculational studies on the regioselective lithiation of 1-

- methoxynaphthalene // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2002. Vol. 124, № 29. P. 8699–8706.
137. Wohltmann W. et al. Synthesis and halogenation of bis(8-methoxynaphthyl)ditelluride // *Inorganica Chim. Acta*. 2018. Vol. 475. P. 73–82.
138. Àrias Ò. et al. Synthesis of Ether-Functionalized and Sterically Demanding Molybdenum Alkylidyne Complexes // *Organometallics*. 2018. Vol. 37, № 24. P. 4784–4800.
139. Antonov A.S. et al. Laying the way to meta-functionalization of naphthalene proton sponge via the use of Schlosser's superbases // *J. Organomet. Chem. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 855. P. 18–25.
140. Jastrzebski J.T.B.H. et al. Directed ortho-lithiation: Observation of an unexpected 1-lithio to 3-lithio conversion of 1-lithio-naphthyllithium compounds with an ortho-directing 2-(dimethylamino)methyl group // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2013. Vol. 135, № 36. P. 13371–13378.
141. Ozeryanskii V.A., Vlasenko M.P., Pozharskii A.F. 'Proton sponge' amides: unusual chemistry and conversion into superbases 6,7-bis(dimethylamino)perimidines // *Tetrahedron. Pergamon*, 2013. Vol. 69, № 7. P. 1919–1929.
142. Staab H.A. et al. 1,8-bis(dimethylamino)-4,5-dihydroxynaphthalene, a neutral, intramolecularly protonated "proton sponge" with zwitterionic structure // *Angew. Chemie (International Ed. English)*. John Wiley & Sons, Ltd, 1997. Vol. 36, № 17. P. 1884–1886.
143. Staab H.A. et al. Isomeric tetrakis(dimethylamino)naphthalenes: Syntheses, structure-dependence of basicities, crystal structures, and physical properties // *European J. Org. Chem. John Wiley & Sons, Ltd*, 2000. Vol. 2000, № 8. P. 1617–1622.
144. Pozharskii A.F. et al. peri-Naphthylenediamines // *Russ. Chem. Bull. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers*, 1999. Vol. 48, № 7. P. 1299–1309.
145. Vistorobskii N. V., Pozharskii A.F. Peri-naphthalenediamines. XIV. 4,5-Dibromo-1,8-bis(dimethylamino)naphthalene // *Zhurnal Org. Khimii*. 1996. Vol. 32, № 1. P. 71–75.
146. Neugebauer W., Kos A.J., von Ragué Schleyer P. Regioselective dimetallierung von aromaten. Bequemer Zugang zu 2,2'-disubstituierten biphenylderivaten // *J. Organomet. Chem. Elsevier*, 1982. Vol. 228, № 2. P. 107–118.
147. Bauer W. et al. 2-Lithio-1-phenylpyrrole: X-Ray Structure Analysis and $6 \text{ Li} - 1 \text{ H} \text{ 2D}$

- Heteronuclear Overhauser NMR Spectroscopy (2D HOESY) // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. John Wiley & Sons, Ltd, 1986. Vol. 25, № 12. P. 1103–1104.
148. Scherer W., McGrady G.S. Agostic Interactions in d⁰ Metal Alkyl Complexes // *Angew. Chemie Int. Ed.* John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Vol. 43, № 14. P. 1782–1806.
149. Bauer W., Clark T., Schleyer P. v. R. The mechanism of directed second lithiations: detection of short proton-lithium separations by ⁶Li-¹H HOESY (2D-heteronuclear Overhauser spectroscopy) // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1987. Vol. 109, № 4. P. 970–977.
150. Yakubenko A.A. et al. Lithiation of 2,4,5,7-Tetrabromo-1,8-bis(dimethylamino)naphthalene: Peculiarities of Directing Groups' Effects and the Possibility of Polymetalation // *Organometallics*. 2021. Vol. 40, № 21. P. 3627–3636.
151. Ozeryanskii V.A. et al. N,N,N'-Trialkyl-1,8-diaminonaphthalenes: Convenient method of preparation from protonated proton sponges and the first X-ray information // *Tetrahedron*. Pergamon, 2005. Vol. 61, № 17. P. 4221–4232.
152. Dolomanov O. V et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* International Union of Crystallography, 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
153. Sheldrick G.M., IUCr. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // urn:issn:2053-2733. International Union of Crystallography, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
154. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. International Union of Crystallography, 2008. Vol. 64, № 1. P. 112–122.
155. Agilent Technologies. CrysAlisPro: 1.171.36.20 (release 27-06-2012). Agilent Technologies, 2012.
156. Song S. et al. Efficient and Practical Oxidative Bromination and Iodination of Arenes and Heteroarenes with DMSO and Hydrogen Halide: A Mild Protocol for Late-Stage Functionalization // *Org. Lett.* 2015. Vol. 17, № 12. P. 2886–2889.
157. Ryabtsova O. V. et al. peri-Naphthylenediamines 32 *. Reactions of 4,5-bis(dimethylamino)-1-naphthyllithium and 4,5-bis(dimethylamino)-1-naphthylmagnesium bromide with electrophilic agents. New representatives of double naphthalene “proton sponges” with the structures of 1,1'-b // *Russ. Chem. Bull.* Kluwer

Academic Publishers-Plenum Publishers, 2001. Vol. 50, № 5. P. 854–859.

158. Vinogradova O. V. et al. Resonance-stabilized α -naphthylmethyl carbocations and spiro compounds based thereon: VII. Transformations of α -naphthylmethyl carbocations stabilized by one electron-donor group or peri-fused heteroring // Russ. J. Org. Chem. Nauka/Interperiodica, 2006. Vol. 42, № 3. P. 338–348.
159. Vistorobskii N.V., Pozharskii A.F. Peri-naphthylenediamines. X. Acylation of proton sponge. Approaches to phenalenones from it // Zhurnal Org. Khimii. 1991. Vol. 27, № 7. P. 1543–1552.