

УДК 547.735/737+547.721/722

DOI: 10.15372/KhUR2024587

EDN: ACEEPB

Синтез и свойства фуранилзамещенных производных [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена

Е. Д. ТОЛКАЧЕВ, К. С. БЕККЕР, А. А. СОНИНА, А. Д. КУИМОВ, М. С. КАЗАНЦЕВ

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: kazancev@nioch.nsc.ru*

(Поступила 31.05.2024; после доработки 21.06.2024; принята к печати 12.07.2024)

Аннотация

Производные [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (ВТВТ) имеют большие перспективы в использовании в качестве полупроводниковых материалов за счет стабильности на воздухе, способности к формированию 2D-пленок и высокой подвижности носителей заряда. В представленной работе предложены подходы к синтезу новых фуранилзамещенных производных ВТВТ и исследованы их физико-химические свойства. Показано, что полученные вещества демонстрируют высокие квантовые выходы фотолюминесценции. Подробно изучена реакция бромирования ВТВТ и оптимизированы условия ее проведения. Установлено, что в этом процессе всегда образуется смесь региоизомеров, однако это не обязательно мешает дальнейшему синтезу. Достигнуто существенное сокращение общего времени реакции – с 48 до 6 часов.

Ключевые слова: [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен, органическая электроника, фуран, фотолюминесценция, бромирование

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при производстве электронных устройств в основном используются неорганические полупроводники на основе кремния, галлия и германия. Они имеют ряд недостатков, главные из которых – их хрупкость и дороговизна. Органические полупроводниковые материалы начали привлекать к себе пристальное внимание, поскольку обладают свойствами, компенсирующими недостатки неорганических материалов: малой массой, низкой себестоимостью производства устройств на их основе, возможностью низкотемпературной обработки и механической гибкостью [1]. Спектр устройств, в которых возможно применение органических полупроводников, довольно широк, но в основном он представлен солнечными батареями, светодиодами и транзисторами. В их основе могут ис-

пользоваться как полимеры, так и низкомолекулярные вещества. Одно из преимуществ подобных материалов заключается в возможности варьирования полупроводниковых свойств за счет изменения химической и кристаллической структуры материалов [2].

[1]Бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен (ВТВТ) является органической молекулой с π -сопряженными аннелированными циклами. Его производные имеют большие перспективы в использовании в качестве полупроводниковых материалов за счет стабильности на воздухе, пленкообразующей способности и очень высокой подвижности носителей заряда. Так, прозрачные тонкопленочные транзисторы на основе 2,7-диоктил-ВТВТ продемонстрировали дырочную подвижность $43 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что является одним из самых высоких на сегодняшний день значений для всех органических молекул [3]. Также производ-

ные ВТВТ, в которых один или оба тиофеновых кольца окислены в тиофен-*S,S*-диоксид за счет чрезвычайно высокой фотостабильности могут служить флуоресцентными маркерами липидных капель в живых системах [4].

Недавно синтезированные 2,7-бис(5-алкил-2-тиофенил)-ВТВТ также имеют значительно более высокие показатели подвижности носителей заряда, чем сам ВТВТ [5]. В то же время, аналогичные фурансодержащие производные до сих пор не были синтезированы и изучены. Вероятно, это связано с тем, что производные тиофена коммерчески более доступны и разнообразны, в отличие от производных фурана. При этом атом кислорода меньше атома серы, поэтому производные фурана обладают большей торсионной жесткостью связи фуран-арил, чем производные тиофена, что может благоприятно сказываться на люминесценции, кристаллической упаковке соединений и подвижности носителей заряда.

В представленной работе предложены подходы к синтезу фуранилзамещенных производных ВТВТ. Также исследованы физико-химические свойства данных соединений, имеющие значение для определения возможности применения в области органической фотоники и электроники. Отдельное внимание уделено синтезу 2,7-дибром-ВТВТ – важного синтетического блока для удобного построения целевых молекул. Лишь в одном из самых ранних источников было показано, что реакции электрофильного замещения в ВТВТ могут протекать по разным положениям молекулы [6]. В остальных источниках сообщается, что в случае бромирования образуются исключительно продукты 2-монозамещения или 2,7-дизамещения [5, 7–10]. В настоящей работе установлено, что при бромировании ВТВТ бромом всегда образуется смесь региоизомеров, однако это не обязательно мешает дальнейшему синтезу целевых продуктов. Возможно именно поэтому на данном факте внимание в литературе не акцентируется. Кроме того, были оптимизированы условия бромирования, в частности, удалось существенно сократить время реакции – с 48 до 6 часов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах Bruker Avance-400 и Bruker

DRX-500 для 5–10%-го раствора в CDCl_3 . ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 27 FT-IR в таблетках бромида калия (концентрация 0.25 %, толщина таблетки 1 мм). Хромато-масс-спектры (ХМС) регистрировали на приборе Agilent GC-MSD 6890/5973 (США). Масс-спектры высокого разрешения (МСВР) исследуемых соединений регистрировали на приборе Thermo Scientific DFS (США). Элементный анализ проводили с помощью CHN-анализатора EURO EA (Италия). Спектры поглощения и фотолюминесценции были записаны с использованием спектрометров Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR и Varian Cary Eclipse в кварцевой кювете длиной 1 см, в качестве растворителя использован тетрагидрофуран (ТГФ). Квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ) в растворе ТГФ измерен относительным методом, в качестве стандарта был использован раствор 1,4-бис(5-фенил-оксазол-2-ил)бензол в этаноле (КВ ФЛ = 0.885). Длина волны возбуждения 370 нм. Монокристалльные рентгеновские эксперименты были выполнены при 296(2) К на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II (графитовый монохроматор, излучение MoK_α , двухкоординатный CCD-детектор). Обработка данных осуществлялась с использованием программы SAINT. Поправка на поглощение учтена с помощью программы SADABS. Структура расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXS-97 и уточнена SHELXL-2017 в программе Olex2. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически и уточнялись в изотропном приближении в модели “наездника”. Полученные кристаллографические данные внесены в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC no. 2358883). Циклические вольтамперограммы были записаны в дихлорметане, в трехэлектродной ячейке (Gamry) с помощью потенциостата Р-8nano (ООО “Элинс”, Россия). В качестве сопутствующего электролита использовался гексафторфосфат тетрабутиламмония. Измерения стандартизировались с помощью измерения окислительно-восстановительного потенциала ферроценовой пары (Fc/Fc^+) после анализа каждого соединения. Представленные в работе потенциалы приведены относительно ферроценовой пары. Оценка уровней высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) осуществлялась с использованием потенциала начала окисления следующим образом: $E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8)$ эВ. Контроль за ходом реакций проводили с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках DC-Fertigfolien ALUGRAM Xtra SIL G/

UV-254 (Macherey-Nagel, Германия). Для колоночной хроматографии использовался силикагель Silica 60 фракции 0.063–0.200 мм марки Macherey-Nagel. Упаривание растворов, если не указано иное, проводили на ротационном испарителе при пониженном давлении в вакууме водоструйного насоса (10–14 мм. рт. ст.), фракционную сублимацию – в вакууме масляного насоса (0.1 мм. рт. ст.).

Материалы

[1]Бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен (ВТВТ) **1** [6], 2-(триметилсилил)фуран **9a** [11], 2-алкилзамещенные фураны **9b–d** [12–14], 2-(три-*n*-бутилстаннил)фуран **10e** [15], 5-(триметилсилил)-2-(три-*n*-бутилстаннил)фуран **10a** [15] и тетракис(трифенилфосфин)палладий [16] были получены по известным методикам.

В работе использованы коммерчески доступные реактивы и растворители: Aliquat 336® (Acros Organics, Бельгия); метанол (CH₃OH, технический, марка “А”, АО “Щекиноазот”, Россия); толуол (C₇H₈, квалификация “ч. д. а.”, НПП “ГАММА”, Россия); гексан (C₆H₁₄, квалификация “ч.”, АО Реахим, Россия); дихлорметан (CH₂Cl₂, технический, НПП “ГАММА”, Россия); 1,2-дихлорэтан (C₂H₄Cl₂, квалификация “х. ч.”, АО “ЭКОС-1”, Россия); трихлорметан (CHCl₃, квалификация “х. ч.”, АО “ЭКОС-1”, Россия); тетрахлорметан (CCl₄, квалификация “х. ч.”, ООО “Компонент-Реактив”, Россия); тетрагидрофуран (ТГФ, C₄H₈O, квалификация “х. ч.”, АО “ЭКОС-1”, Россия); *n*-бутиллитий 2.5 М раствор в гексане (Acros Organics, Бельгия); хлорид три-*n*-бутилолова (Shanghai Macklin Biochemical Co., Китай).

Методики исследования

2,7-Дибром-ВТВТ (4) и 2,9-дибром-ВТВТ (5). К перемешиваемому раствору ВТВТ (0.5 г, 2.08 ммоль в 50 мл растворителя) добавляли маленький кристалл иода, после чего к смеси при 0 °С прибавляли по каплям раствор брома (0.23 мл, 4.47 ммоль в 15 мл растворителя) через капельную воронку в течение 1 ч, а затем оставляли смесь перемешиваться при выбранной температуре указанное количество часов/суток. Далее реакционную смесь доводили до температуры, близкой к комнатной, добавляли 50 мл метанола, выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре (пор. 16), промывали последовательно 10 % раствором тиосульфата натрия (3 × 20 мл), водой (2 × 20 мл), этанолом (2 × 20 мл) и сушили на воздухе. Все условия реакций приведены в табл. 1, наиболее оптимальными являются: растворитель – дихлорметан, кипячение в течение 5 ч. Выделенный после указанной обработки реакционной смеси твердый порошкообразный продукт представляет собой смесь двух региоизомеров **4** и **5** с соотношением 9.3 : 1 соответственно. Общий выход 0.41 г (50 %). Спектр ЯМР ¹H региоизомера **4** (CDCl₃, 400.13 МГц, δ, м. д.): 8.04 (д, 2H, ⁴J_{H¹,H³} = 1.7 Гц, H¹), 7.72 (д, 2H, ³J_{H³,H⁴} = 8.48 Гц, H⁴), 7.56 (дд, 2H, ³J_{H³,H⁴} = 8.48 Гц, ⁴J_{H¹,H³} = 1.7 Гц, H³), сигналы совпадают с описанными в [8]. Сигналы региоизомера **5** получены сравнением спектра смеси с сигналами в спектре индивидуального соединения **4**.

Спектр ЯМР ¹H региоизомера **5** (CDCl₃, 400.13 МГц, δ, м. д.): 8.06 (д, 1H, ⁴J_{H¹,H³} = 1.65 Гц, H¹), 7.85 (дд, 1H, ³J_{H⁶,H⁷} = 8 Гц, ⁴J_{H⁶,H⁸} = 0.52 Гц, H⁶), 7.76 (д, 1H, ³J_{H³,H⁴} = 8.5 Гц, H⁴), 7.62 (дд, 1H,

ТАБЛИЦА 1

Условия реакции бромирования ВТВТ и соотношение продуктов в зависимости от температуры в разных растворителях

Номер опыта	Растворитель	Температура, °С	Время реакции, ч	Содержание продукта в смеси, %				
				Монобром-	Дибром-			
				2	3	4	5	6
1	Дихлорметан	25	48	–	–	54.1	36.7	9.2
2	Дихлорэтан	25	48	–	–	50.9	30.0	17.3
3	Хлороформ	25	48	64.8	33.2	1.5	0.5	–
4	Тетрахлорметан	25	48	2.0	–	–	–	–
5	Дихлорметан	–18	48	–	–	48.6	38.0	13.4
6	Дихлорметан	Кипячение	5	–	–	58.3	35.8	5.9
7	Дихлорэтан	Кипячение	5	–	–	51.9	32.1	16.0

Примечание. Прочерк – соединение отсутствует.

$^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.6$ Гц, $^4J_{\text{H}^6, \text{H}^8} = 0.52$ Гц, H^8), 7.56 (дд, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.5$ Гц, $^4J_{\text{H}^1, \text{H}^3} = 1.65$ Гц, H^3), 7.26 (дд, 1H, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 8$ Гц, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.6$ Гц, H^7).

Общая методика получения оловозамещенных производных фурана (10b–d). Реакцию проводили в атмосфере аргона. К перемешиваемому раствору 2-алкилфурана (18.2 ммоль) в 25 мл безводного ТГФ, охлажденному до $(-1)–(-3)$ °С в ледяной бане, добавляли по каплям раствор *n*-бутиллития в гексане (7.28 мл, 2.5 М) в течение 5 мин, после чего смесь перемешивали в течение 1 ч при данной температуре. Далее смесь охлаждали до -78 °С и к ней добавляли раствор хлорида три-*n*-бутилолова (4.94 мл, 18.2 ммоль) в 6 мл ТГФ тонкой струйкой. После прибавления всех реагентов реакционной смеси давали нагреться до комнатной температуры и оставляли перемешиваться на ночь. Далее к смеси добавляли 70 мл воды, фазы разделяли, водную фазу экстрагировали гексаном (3×50 мл), объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором хлорида натрия (3×50 мл), сушили над сульфатом магния и упаривали. Продукт очищали перегонкой в вакууме масляного насоса при 0.5 мм. рт. ст.

5-Гексил-2-(три-*n*-бутилстанил)фуран (10b). Получен из 2-гексилфурана. Выход 62 %. Желтое масло. Т. кип. 140 °С при 0.5 мм. рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м. д.): 6.44 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 3$ Гц, H^3), 5.96 (с, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 3$ Гц, H^4), 2.64 (т, 2H, CH_2), 1.65–1.58 (м, 6H, 3CH_2), 1.57–1.5 (м, 8H, 4CH_2), 1.37–1.22 (м, 12H, 6CH_2), 0.92–0.84 (м, 12H, 4CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 161.2 (C^2 , фуран), 158 (C^5 , фуран), 121.9 (C^3 , фуран), 104.2 (C^4 , фуран), 31.5, 29.19, 28.9, 28.1, 27.75, 27.34, 27.1, 22.5, 13.9, 13.6. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2925, 2854, 1463, 1376, 1074, 1002, 779. УФ-спектр (этанол), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 232 (3.92).

5-Октил-2-(три-*n*-бутилстанил)фуран (10c). Получен из 2-октилфурана. Выход 63 %. Желтое масло. Т. кип. 180 °С при 0.5 мм. рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 6.43 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 3$ Гц, H^3), 5.96 (с, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 3$ Гц, H^4), 2.63 (т, 2H, CH_2), 1.65–1.58 (м, 6H, 3CH_2), 1.57–1.50 (м, 8H, 4CH_2), 1.37–1.22 (м, 16H, 8CH_2), 0.92–0.84 (м, 12H, 4CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 161.20 (C^2 , фуран), 158.00 (C^5 , фуран), 121.88 (C^3 , фуран), 104.20 (C^4 , фуран), 31.80, 29.30, 29.17, 28.85, 28.07, 27.75, 27.37, 27.08, 26.77, 22.58, 14.03, 13.60. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2925, 2854, 1463, 1376, 1074, 1002, 779. УФ-спектр (этанол), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 232 (3.82).

5-Децил-2-(три-*n*-бутилстанил)фуран (10d).

Получен из 2-децилфурана. Выход 50 %. Желтое масло. Т. кип. 200 °С при 0.5 мм. рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 6.44 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 3$ Гц, H^3), 5.97 (с, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 3$ Гц, H^4), 2.64 (т, 2H, CH_2), 1.67–1.59 (м, 6H, 3CH_2), 1.58–1.51 (м, 8H, 4CH_2), 1.37–1.23 (м, 20H, 10CH_2), 0.93–0.85 (м, 12H, 4CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 161.20 (C^2 , фуран), 158.00 (C^5 , фуран), 121.86 (C^3 , фуран), 104.18 (C^4 , фуран), 31.80, 29.51, 29.33, 29.31, 29.25, 29.16, 28.86, 28.07, 27.74, 27.34, 27.08, 22.61, 14.03, 13.61. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2925, 2854, 1464, 1377, 1074, 1004, 779. УФ-спектр (этанол), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 232 (3.89).

Общая методика получения фуранзамещенных производных ВТВТ. Через перемешиваемый раствор смеси дибромзамещенных региоизомеров ВТВТ (0.398 г, 1 ммоль, 75 % соединение **4** и 25 % соединение **5**) и 2-(три-*n*-бутилстанил)фурана (0.857 г, 2.4 ммоль) в 10 мл толуола пропускали ток аргона в течение 20 мин для удаления кислорода. Затем единой порцией добавляли тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0.115 г, 0.1 ммоль), после чего смесь оставляли перемешиваться в течение 3 сут в атмосфере аргона в песчаной бане при температуре бани 90 °С. После выпадения осадка палладиевой черни из реакционной смеси отгоняли растворитель, остаток разбавляли 20 мл воды и оставляли на 3 сут в холодильнике. Сформировавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре (пор. 16), промывали водой (3×20 мл), метанолом (3×20 мл) и гексаном (3×20 мл), затем сушили в токе воздуха. Продукт реакции **11** очищали фильтрованием через слой силикагеля (5 см), элюент – толуол. Продукт реакции **12** выделяли на стадии промывания осадка гексаном из маточного раствора.

2,7-Бис(5-триметилсилил-2-фурилен)-ВТВТ (11a). Получен из 5-(триметилсилил)-2-(три-*n*-бутилстанил)фурана. Выход 38 %. Бледно-желтый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.23 (с, 2H, H^1), 7.84 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.38$ Гц, H^4), 7.76 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.38$ Гц, H^3), 6.72 (м, 4H, CH – фуран), 0.34 (с, 18H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 160.5 (C^{12}), 157.3, 142.8, 133.6, 131.9, 128.1, 121.6, 121.5, 121.4, 118.9 (C^{11}), 105.7 (C^{10}), -1.6 (C^{13}). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3440, 3103, 2956, 1440, 1346, 1050, 840, 775. Найдено: m/z 516.1063 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$. Вычислено: 516.1064. Найдено, %: С 65.15, Н 5.36, S 10.90. Вычислено, %: С 65.07, Н 5.46, S 10.87. УФ-спектр (ТГФ), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$):

350 (4.8), 370 (4.9), 390 (4.9). Спектр фотолюминесценции (ТГФ), λ_{max} , нм: 399, 422. КВ ФЛ (60 ± 6) %. Данные рентгеноструктурного анализа: брутто-формула – $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$; молекулярная масса, г/моль – 516.8; сингония – моноклинная; пространственная группа симметрии – $P2_1/c$; параметры элементарной ячейки – $a = 19.467 \text{ \AA}$, $b = 6.059 \text{ \AA}$, $c = 11.594 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.07^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1359.85 \text{ \AA}^3$; коэффициент поглощения – 0.307 мм^{-1} ; количество измеренных и наблюдаемых рефлексов – 3029 и 3012 соответственно.

2,7-Бис(5-гексил-2-фурилен)-ВТВТ (11b). Получен из 5-гексил-2-(три-*n*-бутилстаннил)фурана. Выход 80 %. Желтый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.14 (с, 2H, H^1), 7.83 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.5 \text{ Гц}$, H^4), 7.68 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.5 \text{ Гц}$, H^3), 6.62 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3 \text{ Гц}$, H^{10}), 6.09 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3 \text{ Гц}$, H^{11}), 2.7 (т, 4H, 2CH_2 , H^{13}), 1.7 (м, 4H, 2CH_2), 1.41–1.23 (м, 12H, 6CH_2), 0.89 (м, 6H, 2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 156.8, 151.6, 142.8, 133.3, 131.4, 128.1, 121.4, 120.7, 118.1, 107.0 (C^{11}), 106.2 (C^{10}), 31.4 (C^{13}), 28.8, 28.1, 27.9, 22.5 (C^{17}), 14.0 (C^{18}). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3421, 3101, 2923, 1465, 1340, 1016, 820, 781. Найдено: m/z 540.2159 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено: 540.2151. Найдено, %: C 75.34, H 6.68, S 12.03. Вычислено, %: C 75.51, H 6.71, S 11.86. УФ-спектр (ТГФ), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 350 (5.0), 367 (5.1), 390 (5.0). Спектр фотолюминесценции (ТГФ), λ_{max} , нм: 401, 423. КВ ФЛ (56 ± 6) %.

2,7-Бис(5-октил-2-фурилен)-ВТВТ (11c). Получен из 5-октил-2-(три-*n*-бутилстаннил)фурана. Выход 67 %. Желтый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.14 (с, 2H, H^1), 7.8 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.4 \text{ Гц}$, H^4), 7.7 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.4 \text{ Гц}$, H^3), 6.63 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3 \text{ Гц}$, H^{10}), 6.09 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3 \text{ Гц}$, H^{11}), 2.7 (т, 4H, 2CH_2 , H^{13}), 1.7 (м, 4H, 2CH_2), 1.4–1.2 (м, 20H, 10CH_2), 0.89 (м, 6H, 2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 156.8, 151.6, 142.8, 133.3, 131.4, 128.2, 121.4, 120.7, 118.1, 107.0 (C^{11}), 106.2 (C^{10}), 31.7 (C^{13}), 29.6, 29.3, 29.1, 28.1, 28.0, 22.5 (C^{19}), 14.0 (C^{20}). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3434, 3054, 2923, 1465, 1338, 1020, 819, 762. Найдено: m/z 596.2776 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено: 596.2777. Найдено, %: C 76.72, H 7.54, S 10.70. Вычислено, %: C 76.46, H 7.43, S 10.74. УФ-спектр (ТГФ), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 350 (4.7), 370 (4.8), 390 (4.8). Спектр фотолюминесценции (ТГФ), λ_{max} , нм: 401, 424. КВ ФЛ (55 ± 5) %.

2,7-Бис(5-децил-2-фурилен)-ВТВТ (11d). Получен из 5-децил-2-(три-*n*-бутилстаннил)фурана. Выход 66 %. Желтый порошок. Спектр ЯМР ^1H

(CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.14 (с, 2H, H^1), 7.79 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.44 \text{ Гц}$, H^4), 7.68 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.44 \text{ Гц}$, H^3), 6.63 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 2.66 \text{ Гц}$, H^{10}), 6.09 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 2.66 \text{ Гц}$, H^{11}), 2.7 (т, 4H, 2CH_2 , H^{13}), 1.7 (м, 4H, 2CH_2), 1.4–1.2 (м, 28H, 14CH_2), 0.86 (м, 6H, 2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 156.8, 151.6, 142.8, 133.3, 131.5, 128.2, 121.4, 120.7, 118.1, 107.1 (C^{11}), 106.2 (C^{10}), 31.8 (C^{13}), 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 28.1, 28.0, 22.6 (C^{21}), 14.0 (C^{22}). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3400, 3101, 2921, 1466, 1342, 1020, 821, 781. Найдено: m/z 652.3404 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено: 652.3403. Найдено, %: C 77.48, H 7.98, S 9.78. Вычислено, %: C 77.25, H 8.03, S 9.82. УФ-спектр (ТГФ), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 350 (4.9), 370 (5.0), 390 (5.0). Спектр фотолюминесценции (ТГФ), λ_{max} , нм: 402, 424. КВ ФЛ (61 ± 6) %.

2,7-Бис(2-фурил)-ВТВТ (11e). Получен из 2-(три-*n*-бутилстаннил)фурана. Выход 40 %. Бесцветные кристаллы. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.21 (с, 2H, H^1), 7.85 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.32 \text{ Гц}$, H^4), 7.75 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.32 \text{ Гц}$, H^3), 7.51 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{12}, \text{H}^{11}} = 1.2 \text{ Гц}$, H^{12}), 6.74 (д, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.42 \text{ Гц}$, H^{10}), 6.51 (дд, 2H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.42 \text{ Гц}$, $^3J_{\text{H}^{12}, \text{H}^{11}} = 1.2 \text{ Гц}$, H^{11}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 149.3, 142.8, 142.2 (C^{12}), 133.3, 131.8, 128.5, 121.5, 121.1, 118.7, 111.8 (C^{11}), 105.4 (C^{10}). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3442, 2923, 1459, 1376, 1012, 802, 734. Найдено: m/z 372.0267 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено: 372.0273.

2,9-Бис(5-гексил-2-фурилен)-ВТВТ (12b). Продукт был выделен на стадии промывания осадка из раствора гексана в смеси с продуктом **11b**. Выход продукта по данным ^1H ЯМР-спектроскопии составил 47 %. Спектр ЯМР ^1H был получен сравнением спектра смеси с сигналами в спектре индивидуального соединения **11b**: (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.13 (с, 1H, H^1), 7.87 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 8 \text{ Гц}$, H^6), 7.83 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.2 \text{ Гц}$, H^4), 7.77 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.2 \text{ Гц}$, H^3), 7.54 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.6 \text{ Гц}$, H^8), 7.40 (дд, 1H, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 8 \text{ Гц}$, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.6 \text{ Гц}$, H^7), 6.7 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.08 \text{ Гц}$, H^{10}), 6.6 (м, 1H, H^{10}), 6.24 (д, 1H, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.08 \text{ Гц}$, H^{11}), 6.1 (м, 1H, H^{11}), 2.88 (т, 2H, CH_2 , H^{13}), 2.7 (т, 2H, CH_2 , H^{13}), 1.8 (м, 2H, CH_2), 1.7 (м, 2H, CH_2), 1.41–1.23 (м, 12H, 6CH_2), 0.91 (м, 6H, 2CH_3).

2,9-Бис(5-октил-2-фурилен)-ВТВТ (12c). Продукт был выделен на стадии промывания осадка из раствора гексана в смеси с продуктом **11c**. Выход продукта по данным ^1H ЯМР-спектроскопии составил 45 %. Спектр ЯМР ^1H был получен сравнением спектра смеси с сигналами в спектре индивидуального соедине-

ния **11c**: (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.11 (с, 1Н, Н¹), 7.86 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 7.8$ Гц, Н⁶), 7.80 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.3$ Гц, Н⁴), 7.77 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.3$ Гц, Н³), 7.54 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.6$ Гц, Н⁸), 7.39 (дд, 1Н, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 7.8$ Гц, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.6$ Гц, Н⁷), 6.74 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.2$ Гц, Н¹⁰), 6.63 (м, 1Н, Н¹⁰), 6.24 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.2$ Гц, Н¹¹), 6.1 (м, 1Н, Н¹¹), 2.88 (т, 2Н, CH_2 , Н^{13'}), 2.7 (т, 2Н, CH_2 , Н¹³), 1.82 (м, 2Н, CH_2), 1.72 (м, 2Н, CH_2), 1.41–1.23 (м, 20Н, 10 CH_2), 0.91 (м, 6Н, 2 CH_3).

2,9-Бис(5-децил-2-фурилен)-ВТВТ (**12d**).

Продукт был выделен на стадии промывания осадка из раствора гексана в смеси с продуктом **11d**. Выход продукта по данным ЯМР ^1H спектроскопии составил 48 %. Спектр ЯМР ^1H был получен сравнением спектра смеси с сигналами в спектре индивидуального соединения **11d**: (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м. д.): 8.12 (с, 1Н, Н¹), 7.85 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 8$ Гц, Н⁶), 7.81 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.3$ Гц, Н⁴), 7.76 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 8.3$ Гц, Н³), 7.54 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.54$ Гц, Н⁸), 7.39 (дд, 1Н, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 8$ Гц, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.54$ Гц, Н⁷), 6.7 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.13$ Гц, Н¹⁰), 6.6 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.13$ Гц, Н¹⁰), 6.24 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.13$ Гц, Н¹¹), 6.08 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.13$ Гц, Н¹¹), 2.88 (т, 2Н, CH_2 , Н^{13'}), 2.7 (т, 2Н, CH_2 , Н¹³), 1.83 (м, 2Н, CH_2), 1.72 (м, 2Н, CH_2), 1.41–1.23 (м, 28Н, 14 CH_2), 0.91 (м, 6Н, 2 CH_3).

2,9-Бис(2-фурил)-ВТВТ (12e**).** Продукт был выделен на стадии промывания осадка из раствора метанола в индивидуальном виде. Выход 30 %. Белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м. д.): 8.11 (с, 1Н, Н¹), 7.87 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 8.35$ Гц, Н⁶), 7.83 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 7.75$ Гц, Н⁴), 7.71 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{11}, \text{H}^{12}} = 1.2$ Гц, Н^{12'}), 7.7 (д, 1Н,

$^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 7.75$ Гц, Н³), 7.58 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.73$ Гц, Н⁸), 7.49 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{11}, \text{H}^{12}} = 1.2$ Гц, Н¹²), 7.39 (дд, 1Н, $^3J_{\text{H}^6, \text{H}^7} = 8.35$ Гц, $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.73$ Гц, Н⁷), 6.8 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.39$ Гц, Н^{10'}), 6.71 (д, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.39$ Гц, Н¹⁰), 6.65 (дд, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.39$ Гц, $^3J_{\text{H}^{12}, \text{H}^{11}} = 1.2$ Гц, Н^{11'}), 6.5 (дд, 1Н, $^3J_{\text{H}^{10}, \text{H}^{11}} = 3.39$ Гц, $^3J_{\text{H}^{12}, \text{H}^{11}} = 1.2$ Гц, Н¹¹). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3434, 3114, 2923, 1602, 1496, 1340, 1286, 1216, 1012, 777, 732. Найдено, %: С 71.18, Н 3.19, S 17.19. Вычислено, %: С 70.94, Н 3.25, S 17.22.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бромирование ВТВТ

Согласно литературным данным, бромирование ВТВТ проходит селективно по положениям 2 и 7 молекулы [4, 7]. Однако при воспроизведении типичной методики синтеза 2,7-дибром-ВТВТ **4**, описанной в [7], было обнаружено, что результатом реакции является смесь различных продуктов дибромирования по положениям 2, 4, 7 и 9 молекулы. В частности, по результатам ХМС и по данным спектра ЯМР ^1H , в смеси соединений, полученной после обработки реакционной смеси, присутствуют сигналы как симметричных продуктов 2,7-дибром-ВТВТ **4** и 4,9-дибром-ВТВТ **6**, так и асимметричного 2,9-дибром-ВТВТ **5** (схема 1). При этом получаемая смесь дибромидов не разделяется методами препаративной колоночной хроматографии, перекристаллизации или сублимации – во всех случаях образец содержит преимущественно целевой региоизомер **4**, всегда сопровождаемый другими изомерами. Выделить чистый 2,7-дибромзамещенный продукт **4**

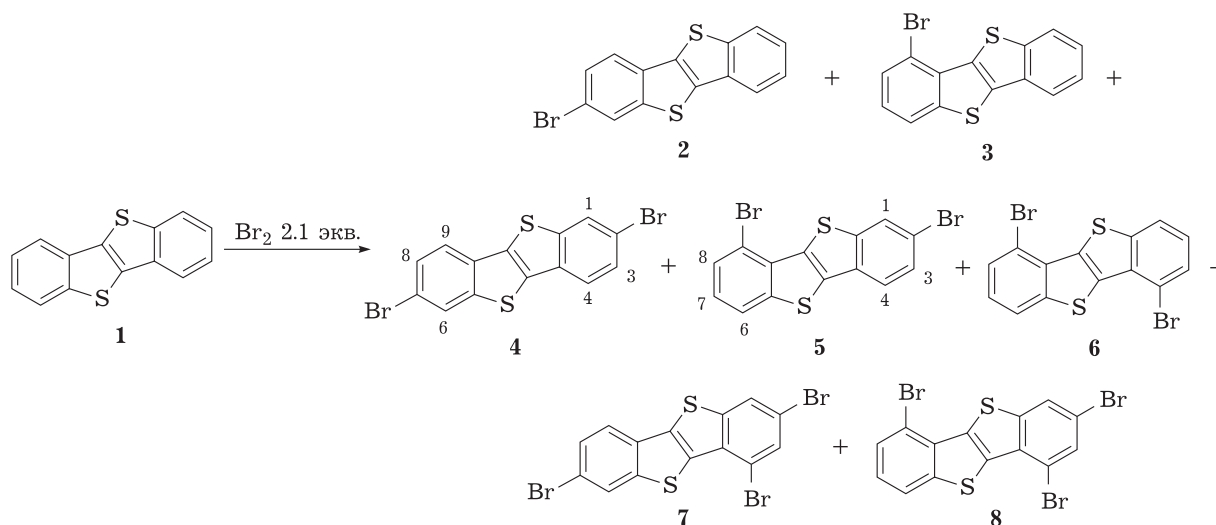


Схема 1. Потенциальные продукты реакции бромирования ВТВТ **1**.

из образца, содержащего региоизомеры в соотношении $4 : 5 : 6 = 7 : 4.5 : 1$, удалось только методом физического парового транспорта, однако данный способ очистки трудно масштабировать (максимальная загрузка – 0.2 г).

С целью увеличения региоселективности реакции была проведена серия экспериментов по бромированию, в которых варьировались температура реакции и растворитель. Условия эксперимента описаны в разделе “Экспериментальная часть”, изменяющиеся параметры и относительное содержание продуктов реакции, по данным ХМС реакционной смеси, приведены в табл. 1. Потенциальные продукты реакции бромирования ВТВТ показаны на схеме 1.

Бромирование ВТВТ при комнатной температуре в дихлорметане, 1,2-дихлорэтане, тетрагидрофуране и хлороформе (опыты 1–4) проводилось в течение 48 ч (стандартное время реакции, приведенное в [7]). Было обнаружено, что за указанное время в 1,2-дихлорэтане и дихлорметане исходное вещество расходуется полностью и превращается в дибромзамещенные продукты, при этом в 1,2-дихлорэтане даже образуется небольшое количество продуктов трибромзамещения **7** и **8** (суммарно порядка 1.5 % по отношению к остальным продуктам). При проведении реакции в хлороформе, несмотря на полную конверсию, преимущественно были выделены продукты монобромирования. Бромированием в тетрагидрофуране было получено небольшое количество 2-монобромзамещенного ВТВТ наряду с исходным соединением. В целом, можно утверждать, что в приведенном ряду растворителей наблюдается корреляция легкости протекания

реакции бромирования с увеличением дипольного момента растворителя, что может быть связано со стабилизацией образующегося в ходе реакции σ -комплекса.

Влияние температуры реакции на соотношение продуктов исследовалось в дихлорметане (опыты 1, 5, 6) и 1,2-дихлорэтане (опыты 2, 7), как наиболее перспективных растворителях. В экспериментах в дихлорметане наблюдается тенденция к увеличению селективности реакции в отношении образования желаемого продукта **4** с ростом температуры проведения реакции. Стоит отметить, что при температуре кипения дихлорметана (40 °С) полная конверсия исходного соединения наблюдается уже через 5 ч, т. е. время эксперимента существенно сокращается по сравнению с оригинальной методикой [7]. При проведении реакции в кипящем 1,2-дихлорэтане (84 °С) в течение 5 ч также была достигнута полная конверсия, однако желаемой более выраженной региоселективности по сравнению с дихлорметаном при этом не было обнаружено.

Синтез фурансодержащих производных ВТВТ

Далее на основе полученной смеси дибромидов ВТВТ были синтезированы фуранилзамещенные производные ВТВТ **11a–e** и **12b–e**. Целевые продукты получены с помощью реакций кросс-сочетания Стилле 5-замещенных производных 2-(три-*n*-бутилстанний)фурана **10a–e** со смесью дибромзамещенных ВТВТ **4** и **5** с известным стехиометрическим соотношением. Оловоорганические соединения **10a–e** были предварительно синтезированы из соответствующих алкил-

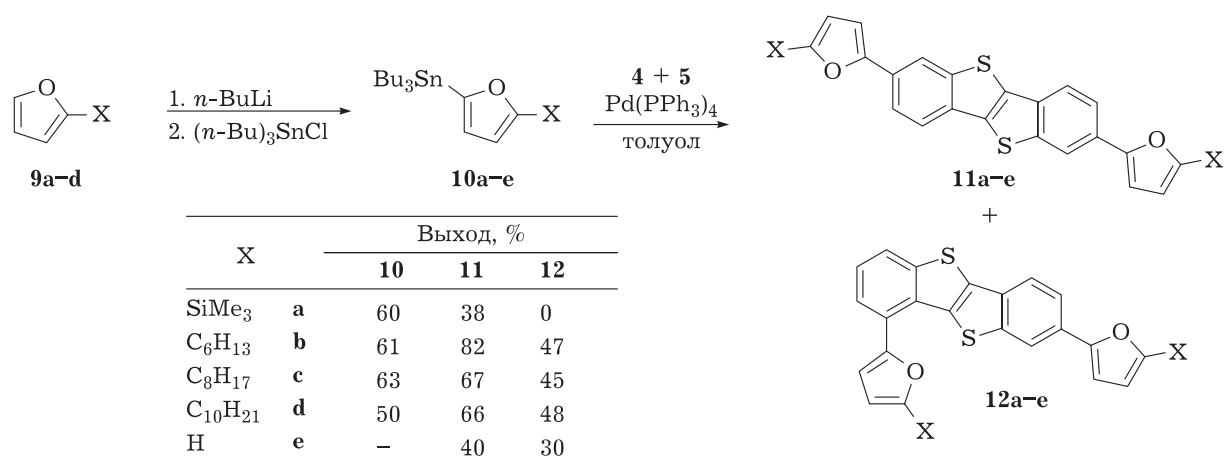


Схема 2. Синтез фуранилзамещенных соединений.

Примечание. Выходы для продуктов **11a–e** и **12b–e** рассчитаны относительно вступивших в реакцию региоизомеров **4** и **5** соответственно.

Результаты измерений представлены в табл. 2, где для сравнения приведены характеристики 2,7-бис(5-гексил-2-тиофенил)-ВТВТ **13** – тиофензамещенного аналога соединения **11b** [5]. Установлено, что максимумы поглощения и фотолюминесценции фурансодержащих производных ВТВТ сдвинуты в более длинноволновую область спектра по сравнению с образцом **13**. Также показано, что КВ ФЛ соединений **11a–d** заметно выше, чем у тиофензамещенного производного **13**, что говорит о перспективности данных материалов при применении в области органической электроники.

На рис. 2, в представлены циклические вольтамперограммы производных ВТВТ **11a–d** в растворе дихлорметана. Для всех исследуемых соединений наблюдаются квазиобратимые пики окисления, при этом процессов восстановления не обнаружено. Установлено, что при окислении **11a** образуется пленка на поверхности рабочего электрода, что, по всей видимости, связано с отщеплением триметилсилильной группы от катион-радикала данного соединения и осуществлением дальнейшей полимеризации на электроде. Уровни ВЗМО для исследуемых систем оцениваются как -5.34 эВ для **11a** и -5.25 эВ для производных **11b–d**. При этом ширина запрещенной зоны, рассчитанная из длины волны края поглощения, составляет ~ 3.06 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что при бромировании ВТВТ образуется смесь соединений, основными в которой являются два: 2,7-дибром-ВТВТ и 2,9-дибром-ВТВТ. Варьированием температуры и растворителя для реакции бромирования подобраны оптимальные условия, в которых возможно выделение образца, содержащего преимущественно симметричный 2,7-дибром-ВТВТ, при этом также удалось сократить общее время реакции с 48 до 6 часов. В то же время выбор реакции кросс-сочетания Стиллера для проведения последней стадии синтеза 2,7-бис(2-фурилен)-ВТВТ **11a–d** позволяет использовать смесь изомерных бромидов ВТВТ в качестве исходного субстрата, но при этом выделять в индивидуальном виде целевые симметричные соединения благодаря разной растворимости 2,7- и 2,9-замещенных продуктов реакции кросс-сочетания. Уровни ВЗМО для соединений **11a–d** оценены как -5.25 и -5.34 эВ. Продемонстрировано, что квантовые выходы фотолу-

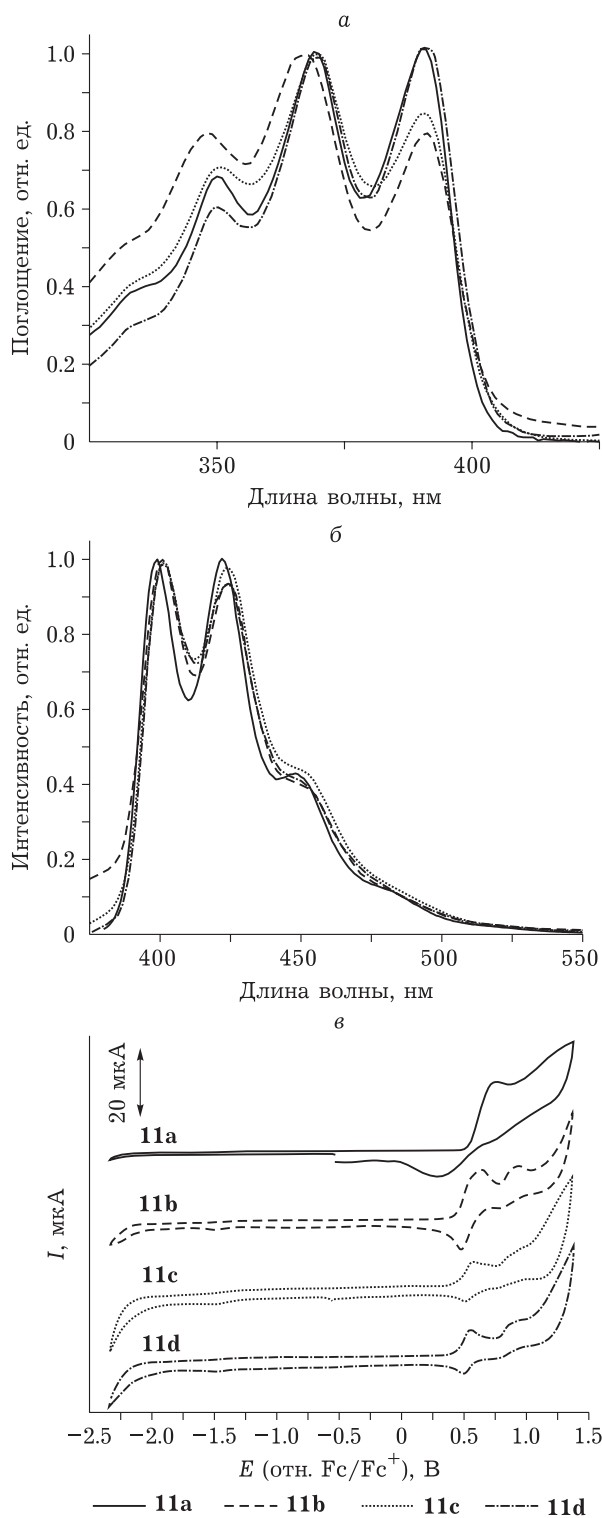


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и фотолюминесценции (б) продуктов **11a–d** в 10^{-5} М растворе тетрагидрофурана; циклические вольтамперограммы (в) соединений **11a–d** в растворе дихлорметана. Потенциалы (E) приведены относительно ферроценовой пары (Fc/Fc^+).

минесценции фуранзамещенных производных ВТВТ заметно выше, чем у 2,7-бис(5-гексил-2-тиофенил)-ВТВТ, что говорит о большей пер-

спективности данных материалов при применении в области органической фотоники и электроники.

Исследование выполнено в рамках государственного задания НИОХ СО РАН по теме FWUE-2022-0011.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Chen F.-C. Organic semiconductors // *Encyclopedia of Modern Optics* / B. D. Guenther, D. G. Steel (Eds.). Vol. 5. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 220–231.
- 2 Koskin I. P., Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. A quantitative topological descriptor for linear co-oligomer fusion // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54, No. 52. P. 7235–7238.
- 3 Yuan Y., Giri G., Ayzner A. L., Zoombelt A. P., Mannsfeld S. C. B., Chen J., Nordlund D., Toney M. F., Huang J., Bao Z. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. Art. 3005.
- 4 Taki M., Kajiwaru K., Yamaguchi E., Sato Y., Yamaguchi S. Fused thiophene-*S,S*-dioxide-based super-photostable fluorescent marker for lipid droplets // *ACS Mater. Lett.* 2021. Vol. 3, No. 1. P. 42–49.
- 5 Tisovský P., Gáplovský A., Gmucová K., Novota M., Pavúk M., Weis M. Synthesis and characterization of new [1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene derivatives with alkyl-thiophene core for application in organic field-effect transistors // *Org. Electron.* 2019. Vol. 68. P. 121–128.
- 6 Košata B., Kozmík V., Svoboda J. Reactivity of [1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene - electrophilic and metallation reactions // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2002. Vol. 67, No. 5. P. 645–664.
- 7 Kwon O., Cai X., Saeed A., Liu F., Poppe S., Tschierske C. 2,6-Dibromogallates as a new building block for controlling π -stacking, network formation and mirror symmetry breaking // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57, No. 53. P. 6491–6494.
- 8 Vyas V. S., Gutzler R., Nuss J., Kern K., Lotsch B. V. Optical gap in herringbone and π -stacked crystals of [1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene and its brominated derivative // *CrystEngComm.* 2014. Vol. 16, No. 32. P. 7389–7392.
- 9 Sanzone A., Mattiello S., Garavaglia G. M., Calascibetta A. M., Ceriani C., Sassi M., Beverina L. Efficient synthesis of organic semiconductors by Suzuki-Miyaura coupling in an aromatic micellar medium // *Green Chem.* 2019. Vol. 21, No. 16. P. 4400–4405.
- 10 Shivaji B. S., Boddula R., Singh S. P. [1]Benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene-based dyes: effect of the ancillary moiety on mechanochromism and aggregation-induced emission // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. Vol. 24. P. 15110–15120.
- 11 Lik A., Fritze L., Müller L., Helten H. Catalytic B–C coupling by Si/B exchange: a versatile route to π -conjugated organoborane molecules, oligomers, and polymers // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, No. 16. P. 5692–5695.
- 12 Ioannou G. I., Kalaitzakis D., Vassilikogiannakis G. Singlet-oxygen-initiated tandem transformation of 2-hexylfuran to the natural alkaloids glochidine and glochidicine // *Eur. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 2016, No. 20. P. 3304–3306.
- 13 Britton L., Skrodzki M., Nichol G. S., Dominey A. P., Pawluć P., Docherty J. H., Thomas S. P. Manganese-catalyzed C(sp²)-H borylation of furan and thiophene derivatives // *ACS Catal.* 2021. Vol. 11, No. 12. P. 6857–6864.
- 14 D'Auria M., De Mico A., Piancatelli G., Scettri A. A facile route to 5-alkyl-2(3H)-furanones by photoisomerisation of enediacarbonyl compounds // *Tetrahedron.* 1982. Vol. 38, No. 11. P. 1661–1666.
- 15 Liebeskind L. S., Wang J. Benzannulation of aromatic heterocycles. A regiocontrolled method for construction of substituted benzo- and dibenzofurans and benzo- and dibenzothiophenes // *J. Org. Chem.* 1993. Vol. 58, No. 13. P. 3550–3556.
- 16 Coulson D. R., Satek L. C., Grim S. O. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) // *Inorganic Syntheses* / F. A. Cotton (Ed.). Vol. 13. New York: McGraw-Hill, 1972. P. 121–124.