

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

*На правах рукописи*

КВАШНИН ЮРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

Функционализация С-Н связи в 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинах и построение  
новых гетероциклических систем на их основе

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., академик РАН

Чарушин Валерий Николаевич

Екатеринбург – 2020

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. [1,2,5]Оксадиазоло[3,4- <i>b</i> ]пирозин и его производные (Обзор литературы).....	9
1.1. Методы синтеза производных фуразано[3,4- <i>b</i> ]пирозина.....	10
1.2. Способы модификации и реакционная способность фуразано[3,4- <i>b</i> ]пирозинов.....	18
1.3 Трансформации 1,2,5-оксадиазольного цикла.....	31
1.4 Примеры C-Hфункционализации [1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>b</i> ]пирозинов.....	32
Глава 2. Обсуждение результатов.....	37
2.1. Модификация [1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>b</i> ]пирозинов путем нуклеофильного ароматического замещения водорода.....	37
2.1.1 S <sub>N</sub> <sup>H</sup> –реакции [1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>b</i> ]пирозинов в условиях кислотного катализа.....	37
2.1.2 S <sub>N</sub> <sup>H</sup> –Реакции [1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>b</i> ]пирозинов с литиевыми производными ферроцена и цимантрена.....	44
2.1.3 S <sub>N</sub> <sup>H</sup> –Реакции производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>b</i> ]пирозинов с β-нитростиролами, (как новая разновидность викариозного замещения водорода).....	46
2.1.4 Построение новых 5-арил-5 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i> ][1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>e</i> ]пирозинов.....	51
2.1.5 Построение новых полициклических систем с использованием внутримолекулярной C-H-функционализации.....	54
2.2 Фотофизические свойства производных фуразанопирозина и их имидазоаннелированных аналогов.....	63
2.3 Применение пуш-пульных систем на основе фуразано[3,4- <i>b</i> ]пирозина и его имидазоаннелированных производных в качестве сенсоров на нитроароматические соединения.....	71
2.4 Зарядо-транспортные свойства дибензо[ <i>f,h</i> ]фуразано[3,4- <i>b</i> ]хиноксалинов.....	78
Глава 3. Экспериментальная часть.....	81
Заключение.....	122
Список сокращений и условных обозначений.....	124
Список литературы.....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	143

## Введение<sup>1</sup>

### **Актуальность работы и степень разработанности темы исследования.**

Соединениям пиразинового ряда принадлежит важная роль не только в гетероциклической и медицинской химии, но и в направлениях органического синтеза и прикладных междисциплинарных исследованиях. Интерес к ним связан с их распространённостью в природе, а также широким применением в качестве лекарственных средств, красителей, средств защиты растений, комплексообразователей, биосенсоров и др. В самом деле соединения, содержащие 1,4-диазиновые фрагменты в своей структуре, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1–10]. Так, к примеру, 6-фтор-3-гидроксипиразин-2-карбоксамид известен как эффективный в отношении коронавируса SARS-CoV-2 препарат “фавипиравир” [11, 12].

Важное значение в биохимических процессах принадлежит производным птеридина (фолиевая кислота, рибофлавин) и другим конденсированным пиразинам, а пиразинамид в течение многих лет используется для лечения туберкулеза [1,10].

Современные тенденции развития органической химии предполагают использование концепции зеленой химии и методов атом-экономных методов PASE (Pot-Atom-Step-Economy) с минимальным количеством химических и технологических стадий. В этой связи одно из ключевых значений в формировании углеродного каркаса органических молекул приобретают методы прямого C-C-сочетания в ароматических и гетероароматических соединениях, которые приводят к целевым продуктам, исключая стадии введения вспомогательных групп и использование катализаторов на основе переходных металлов.

Не удивительно, что в последние годы активно развиваются методы модификации π-дефицитных 1,4-диазинов и их азолоаннелированных аналогов, включающие атаку нуклеофила на  $Csp^2$ -H фрагмент пиразинового цикла или два соседних атома углерода в 1,4-диазинах с использованием методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ -реакций). Следует отметить, что пиразиновый цикл является в своём роде уникальным. Он единственный из диазинов подвергается двойной кватернизации по обоим атомам азота [13]. Кроме того 1,4-диазины необычайно склонны к реакциям диприсоединения и дизамещения [14, 15]. “Это многогранная химия 1,4-диазинов”- так справедливо называется один из обзоров, посвященных химии пиразинов [13].

---

<sup>1</sup> Выражаю глубокую благодарность академикам Чарушину В. Н., Чупахину О. Н. и к.х.н. Русинову Г. Л. за постоянное участие в руководстве работой

Основные закономерности протекания реакций нуклеофильного замещения водорода в ароматических и гетероароматических системах описаны в работах О.Н. Чупахина, Х. Ван дер Пласа, М. Макоши, А.Ф. Пожарского, Б. Маеса и многих других исследователей. Интенсивно развиваются новые подходы и методы реализации  $S_N^H$ -реакций, демонстрируя многообразие синтетических возможностей, которые они открывают [16–22] и новую логику органического синтеза [22]. Для осуществления  $S_N^H$  превращений в ряду 1,4-диазинов обычно необходима предварительная активация субстрата или нуклеофила, которая, как правило, достигается переводом азиновых субстратов в катионную форму посредством *N*-протонирования, алкилирования или ацилирования, либо усилением нуклеофильности реагентов с помощью депротонирования в присутствии основания, а также путем их превращения в литиевые соли, генерируемые *in situ*. В последнем случае необходимо поддерживать низкие температуры и обеспечивать абсолютные условия и инертную атмосферу в реакционной среде, что создает определённые трудности для масштабирования  $S_N^H$ -реакций. Однако основной метод функционализации диазинов заключается в м последовательном введении и последующим замещении вспомогательных групп, в частности атомов галогена, что приводит к выделению галогеноводорода, который является побочным продуктом в таких реакциях. Следуя принципам «зеленой химии», в данной работе мы попытались прибегнуть к атом-экономной и экологически чистой методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ) и исследовать различные комбинации данной методологии с металл-катализируемыми процессами, что является логическим продолжением фундаментальных исследований в области химии 1,4-диазинов, выполненных ранее в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН и Уральском федеральном университете им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина.

В силу широкой распространенности пиразинов и конденсированных пиразинов в природе новые соединения пиразинового ряда интересны как в плане выявления биологически активных соединений, так и для получения фото- и электроактивных материалов для органической электроники и фотовольтаики. Это делает работу по синтезу новых конденсированных пиразинов привлекательной не только в научном отношении, но и в практическом плане.

Таким образом, **целью** данной **диссертационной работы** являлось развитие новых способов синтеза и модификации азоаннелированных 1,4-диазинов на основе комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и металл-катализируемых кросс-сочетаний, а также исследование их дальнейших химических

трансформаций, фотофизических и электрохимических свойств конденсированных 1,4-диазинов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучить химическое поведение производных 5-(гет)арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов в реакциях нуклеофильного ароматического замещения водорода под действием нуклеофилов различной природы (фенолы, пирролы, литиевые производные ферроцена и цимантрена), в том числе викариозных (нитростиролы), а также в металл-катализируемых кросс-сочетаниях.

2. Разработать синтетические подходы к новым пуш-пульным и полициклическим системам на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов с использованием  $S_N^H$  методологии.

3. Изучить фотофизические, электрохимические и сенсорные свойства полученных соединений.

#### **Научная новизна и теоретическая значимость.**

Систематически исследована модификация С-Н связи в производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов с использованием методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода под действием ароматических С-нуклеофилов различной природы как прямой путь к новым ранее труднодоступным ди(гет)арил-производным данной гетероциклической системы.

Впервые показана возможность арилэтилирования фуразанопиразинов под действием викариозных С-нуклеофилов нового типа, генерируемых из  $\beta$ -нитростиролов.

Разработан метод получения ранее неописанных трициклических 5-(гет)арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов- нового класса  $\pi$ -сопряженных донорно-акцепторных молекул с ярко выраженной флуоресценцией.

Разработаны синтетические подходы к ранее неизвестным производным дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина, 5*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индола, а также к новой гетероциклической системе – 8-фенил-8*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[2,3-*e*]пиразину на основе внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения водорода.

#### **Практическая значимость работы.**

Разработаны удобные и атом-экономные методы синтеза широкого ряда 5,6-ди(гет)арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов и пуш-пульных систем на их основе.

Разработан эффективный препаративный метод синтеза серии новых линейных пуш-пульных систем на базе 5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразина, которые могут быть использованы как флуоресцентные сенсоры для обнаружения нитроароматических соединений как в растворах, так и в газовой фазе. На основе полученных соединений были

собраны прототипы сенсоров для мобильного детектора нитроароматических взрывчатых соединений, которые способны к многократному, обратимому и быстрому обнаружению следовых количеств паров нитробензола, 2,4-динитротолуола и 2,4,6-тринитротолуола в воздухе.

На основании данных фотофизических и электрохимических исследований показана возможность применения полученных конденсированных полициклических систем на основе дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина в качестве органических полупроводников.

**Личный вклад автора** состоит в анализе и систематизации литературных данных о свойствах и методах синтеза новых [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов, разработке методов синтеза и структурной идентификации ранее неописанных гетероциклических ансамблей и всестороннем исследовании свойств 5-(гет)арил- и 5,6-ди(гет)арилзамещённых [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов, а также их производных, обработке и обсуждении полученных результатов.

#### **Методология и методы диссертационного исследования.**

Работа вносит существенный вклад в развитие и совершенствование методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ) и направлена на поиск и оптимизацию условий проведения  $S_N^H$ -реакций в ряду фуразанопиразинов и других азолопиразинов посредством активации субстрата или нуклеофила. Другим основным методом, используемым в работе для модификации азаароматических систем, являются металл-катализируемые процессы формирования C–C и C–N связи, а именно, реакции кросс-сочетания по Сузуки и Бухвальду-Хартвигу. Установление состава и структуры соединений, а также контроль за протеканием реакции осуществлены с широким использованием методов спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ , двумерных корреляций, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, тонкослойной хроматографии и элементного анализа. Структура ряда 5-(гет)арил- и 5,6-ди(гет)арилзамещённых [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов подтверждена методом рентгено-структурного анализа (РСА). Фотофизические свойства полученных соединений исследованы методами УФ-спектроскопии, циклической вольтамперометрии (ЦВА) и квантово-химическими расчётными методами.

**Высокая степень достоверности результатов** обеспечена применением широкого арсенала современных методов исследования, включая отмеченные выше методики ЯМР и РСА анализа, использованием сертифицированного оборудования, что подтверждается воспроизводимостью экспериментально полученных данных. При проведении

исследования использован необходимый набор современных методов органического синтеза, выделения и очистки органических соединений.

**Положения, выносимые на защиту:**

– функционализация С–Н связи в фуразанопиразинах как важнейший элемент стратегии синтеза 5,6-ди(гет)арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов;

– новая версия викариозного нуклеофильного замещения водорода в фуразанопиразинах под действием карбанионов, генерируемых из нитростиролов;

– применение катализируемых палладием С–С и С–N кросс-сочетаний, а также использование реакций внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения водорода как эффективной стратегии синтеза дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалинов и 5*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индолов;

– направленный синтез 5-(гет)арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов, способных выступать в роли флуоресцентных сенсоров для детектирования нитроароматических соединений;

– результаты исследования сенсорных и полупроводниковых свойств полициклических производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов.

**Апробация результатов.**

Основные результаты по теме диссертационной работы были представлены на Всероссийской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Сергея Сергеевича Новикова “Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем”, Москва, 2009; XIII Молодежной школе-конференции по органической химии, 12-19 сентября, Новосибирск, 2010; International Congress on Organic Chemistry (Butlerov Congress), September 18-23, Kazan, Russia, 2011; Всероссийской научной конференции с международным участием "Современные проблемы органической химии", посвященной 110-летию со дня рождения академика Николая Николаевича Ворожцова, 5-9 июня, 2017 года, Новосибирск; V Всероссийской конференции с международным участием по органической химии 10-14 сентября 2018 года, Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания; 2-й Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM2018), 15-17 ноября 2018 года, Екатеринбург; XXIX Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвящённая 150-летию Периодической таблицы химических элементов, 23–26 апреля, 2019 года, Екатеринбург; четвертой Всероссийской

конференции по медицинской химии с международным участием июнь 10-14, 2019 г. Екатеринбург.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 9 статей в журналах (Известия Академии наук. Серия химическая, Tetrahedron Letters, Arkivoc, Mendeleev Communications, Dyes and Pigments, ACS Omega), входящих в перечень рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК РФ, 8 тезисов и материалов докладов, представленных на российских и международных конференциях, а также получен патент, касающийся зарядо-транспортных свойств дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00234) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-23045).

**Объем и структура работы.** Диссертация выполнена на 162 страницах, состоит из введения, трех глав: литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальная часть (глава 3), а также списка сокращений и условных обозначений, выводов и списка литературы и одного приложения. Работа содержит 76 схем, 12 таблиц, 26 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы состоит из 165 наименований.

## Глава 1. [1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин и его производные (обзор литературы).

В соответствии с темой диссертационной работы основными задачами литературного обзора являлись поиск и систематизация данных о методах построения [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинового фрагмента, а также анализ примеров модификации данной гетероциклической системы различными методами. [1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*]пиазины (фуразано[3,4-*b*]пиазины) относятся к важному классу высокоэнергетических конденсированных гетероциклических систем, за счет их высокого обогащения азотом. Известно также, что производные фуразано[3,4-*b*]пиазина проявляют разнообразную биологическую активность [23–41]. Так например, производные данной гетероциклической системы предложены в качестве антибактериальных агентов **Л1** [25], ингибиторов ВИЧ-интегразы **Л2** [29, 30] или соединений, имеющих противораковую активность **Л3-Л5** [32,37,41] (рисунок 1).

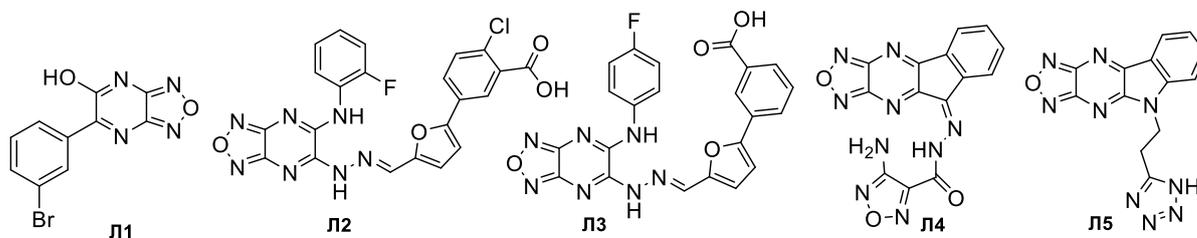


Рисунок 1. Биологически активные фуразано[3,4-*b*]пиазины

Относительно новым направлением применения производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазина является их использование в качестве митохондриальных разобщителей [42–45], имеющих общую структуру **Л6** (протонофоров, которые представляют собой небольшие молекулы органических соединений, как правило, слабые липофильные кислоты, которые используют градиент рН в митохондриях для челночных протонов из внутреннего мембранного пространства для митохондриального матрикса). Митохондриальные разобщители обладают терапевтическим потенциалом в качестве лекарств от ожирения и расстройств (таких как, резистентность к инсулину или сердечная недостаточность) а также перспективны в лечении жировой болезни печени. Все они имеют сходное строение и различаются заместителями в анилиновом фрагменте (рисунок 2)

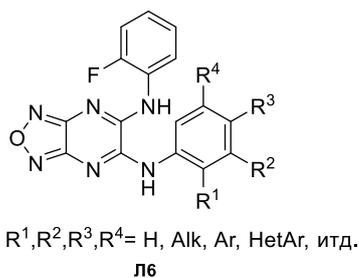
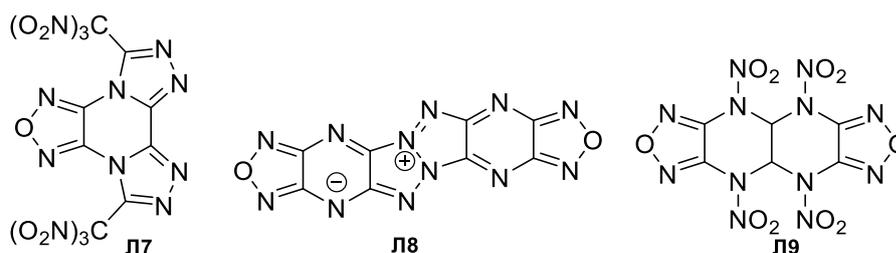


Рисунок 2. Биологически активные фуразано[3,4-*b*]пиразины

Благодаря данным фактам, синтез фуразанопиразинов и дальнейшая функционализация этой системы является важным направлением в органической химии.

### 1.1. Методы синтеза производных фуразано[3,4-*b*]пиразина.

Химия фуразанопиразина активно развивалась благодаря исследованиям в области синтеза новых взрывчатых веществ, например Л7-Л9 (рисунок 3), являющихся перспективными энергоемкими молекулами [46–56], что стимулировало обширное изучение данной гетероциклической системы [57–66].



(рисунок 3)

Результатом исследований стало создание широкого ряда производных фуразанопиразина и способов их модификации. В литературе известно несколько основных подходов к синтезу и модификации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина. Их можно разделить на следующие группы:

- 1) Конденсация  $\alpha$ -дикарбонильных соединений с 3,4-диамино[1,2,5]оксадиазолом;
- 2) Замыкание 1,2,5-оксадиазольного цикла из 1,2-диоксимов;
- 3) Введение в [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразиновый цикл вспомогательных нуклеофугных (как правило атомов галогена) групп в положения С(5) и С(6) и дальнейшее их замещение нуклеофилами.
- 4) раскрытие и другие трансформации 1,2,5-оксадиазольного цикла.

Впервые синтез фуразано[3,4-*b*]пиразинов был осуществлен в 1969 году путем конденсации  $\alpha$ -дикарбонильных соединений с 3,4-диамино[1,2,5]оксадиазолом (3,4-диаминофуразан, ДАФ)[67] Л10. Бензил Л11, 9,10-фенантренхинон Л12 и аценафтенхинон Л13 были использованы в качестве  $\alpha$ -дикетонов, давая соответствующие продукты

конденсации (Схема 1.1). Реакцию проводили путём нагревания реагентов в уксусной кислоте или смеси уксусной кислоты с этанолом в течение 5 часов.

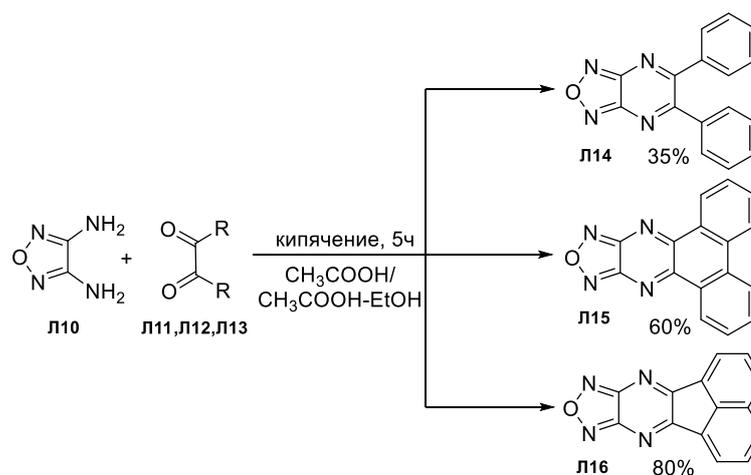


Схема 1.1

Для синтеза 5,6-дигидрокси[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **Л18** была использована щавелевая кислота **Л17**, которая вводилась в конденсацию с ДАФ **Л10** при катализе разбавленной соляной кислотой [67]. Образующийся продукт существует в виде смеси таутомеров. Следует отметить, что 5,6-дигидрокси[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин **Л18** является ключевым полупродуктом для синтеза 5,6-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина, атомы галогена в котором весьма подвижны, что открывает путь к дальнейшей модификации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирaziнов.

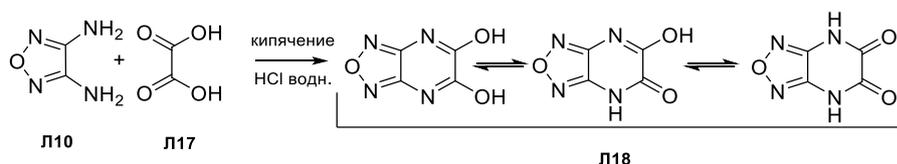


Схема 1.2

Описанный выше способ является распространенным путём синтеза конденсированных пирaziнов. Позднее этот метод и его модификации были использованы для синтеза других производных фуразано[3,4-*b*]пирaziна. Реакции циклических  $\alpha$ -дикетонов, например, нингидрина **Л22** с диамином **Л10** в аналогичных условиях приводили к образованию полициклического производного **Л23** (Схема 1.3). Кроме того, метод оказался пригоден для синтеза 5*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пирaziно[2,3-*b*]индолов **Л21a,b**, перспективных в качестве биологически активных соединений [68–72] (Схема 1.3).

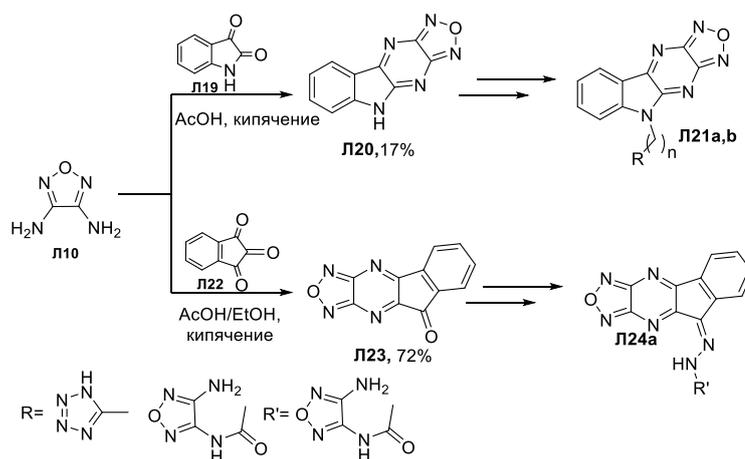


Схема 1.3

Данный способ был применен также для построения [1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-f][1,10]фенантролиновой системы **Л26** и синтеза на её основе комплексов рения **Л27** [73] и рутения **Л29-30** [74]. Подобные комплексы являются перспективными материалами для создания солнечных батарей и OLED, а также в качестве фотосенсибилизаторов в медицинской практике (Схема 1.4).

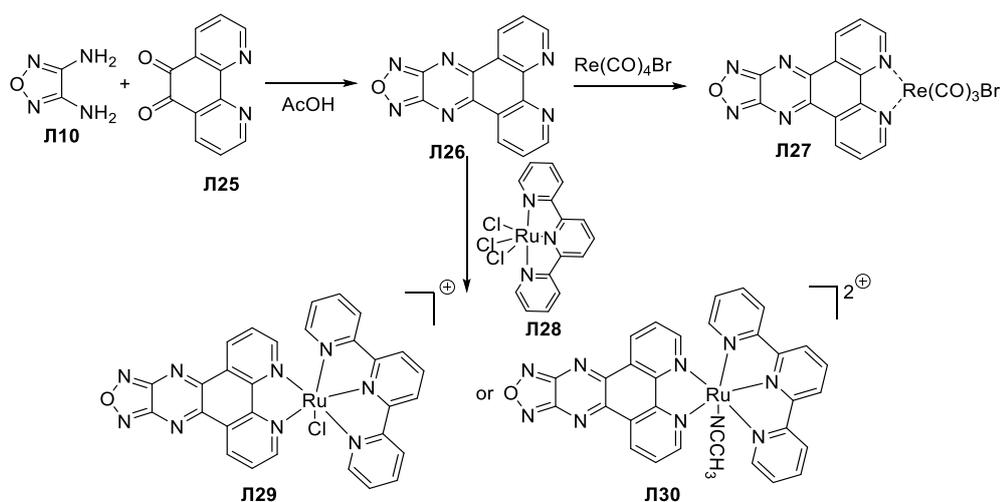


Схема 1.4

Незамещённый глиоксаль **Л31** реагирует с диамином **Л10** в воде в присутствии соляной кислоты при 60 °С с получением тетрациклического производного **Л32** с количественным выходом (Схема 1.5) [46, 75]. Реакция протекает с образованием промежуточного дигидрокси производного **i**, выделить которые не удалось.

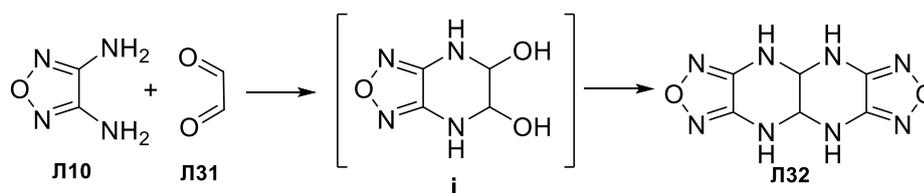


Схема 1.5

Позднее были подобраны условия при которых промежуточные аддукты Л34 а,б были выделены с выходом до 96% (Схема 1.6) [76].

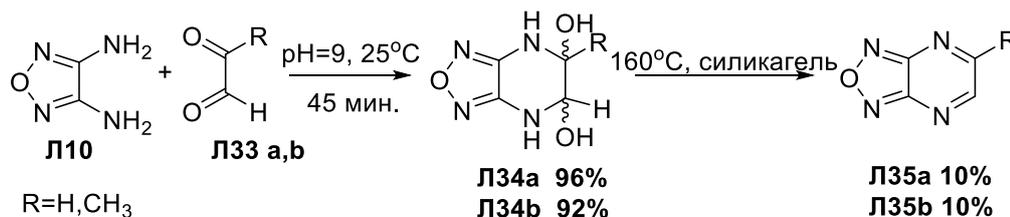


Схема 1.6

Синтез 5-гидрокси-6-арилоксадиазолопиразинов Л38 был успешно осуществлён Веебе с сотрудниками [25]. 3,4-Диаминофуразан Л10 вовлекался в конденсацию с  $\alpha$ -арил-кетокислотами Л37 (Схема 1.7). Реакция проводилась в уксусной кислоте при 110 С в течение 2 ч. Только неенолизируемые кетокислоты, (где R=арил с различными заместителями), природа которых не влияет на протекание конденсации, дали желаемые продукты в этой реакции. ЯМР исследования указывают, что соединение Л38 в ДМСО является гидрокси-формой, с уширенным сигналом ОН-группы при 13.2–13.5 ppm.

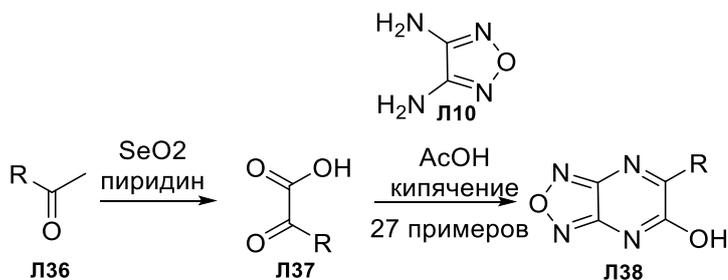


Схема 1.7

При введении в конденсацию с ДАФ Л10 диэтилоксалоацетата Л39 при нагревании до 140-150 °С в течение 1ч, результатом является смесь Z,E-изомеров этоксикарбонилметилен пиразинона Л41, выход продукта составляет до 54 % (Схема 1.8)[77]. Пиразинон Л41 также может быть синтезирован путем кипячения амина Л10 с диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты Л40 (AcOH, EtOH, 45 мин; выход 74%) [69].

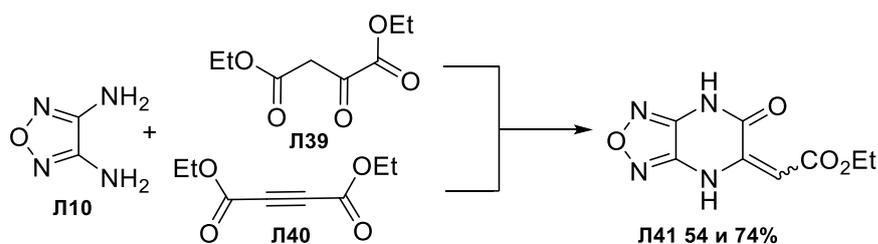


Схема 1.8

Циклические  $\alpha$ -кетоефиры, а именно 2,3-дигидрофуран-2,3-дионы Л42, конденсируются с диамином в кипящем диоксане с образованием пиразинов Л43 (Схема 1.9). Природа заместителя в фенильном кольце исходного фурандиона мало влияет на выходы продуктов реакции, которые находятся в диапазоне 60-75 % [78].

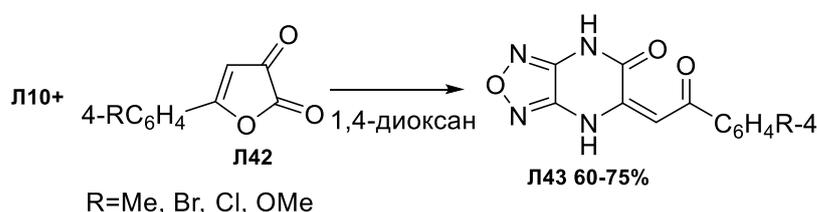


Схема 1.9

В реакции диаминофуразана Л10 с 1,3-диацетилимидазолидин-4,5-диолдиацетатом Л44а или 1,4-диацетилпиперазин-2,3-диолдиацетатом Л44б результатом являлись трициклические производные [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазина Л45а,б. Конденсации легко происходили в ацетонитриле при комнатной температуре в присутствии каталитического количества *p*-толуолсульфокислоты (ПТСК) (Схема 1.10) [79].

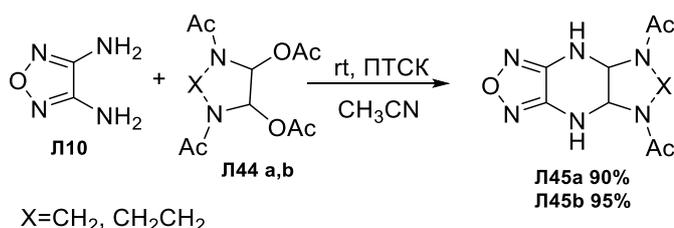


Схема 1.10

Несколько работ посвящено исследованию взаимодействия фосфорилзамещённых  $\alpha$ -хлорацетальдегидов с 3,4-диаминофуразаном [80, 81]. Конденсация фосфорилмонохлорацетальдегидов Л46а,б с 3,4-диаминофуразаном Л10 протекает в кипящем этаноле и приводит к образованию енамина Л48 и енаминов Л47а,б в зависимости от соотношения исходных реагентов. Кипячение енаминового производного Л48 в ксилоле приводит к диизопропил (4,7-дигидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазин-5-ил)фосфонату Л49. Обработка диэтил 2-[(4-амино-1,2,5-оксадиазол-3-ил)амино]-1-хлоро-2-

этокси-1-фенилэтилфосфоната **Л51** этилатом натрия сопровождается циклоконденсацией, приводящей к тетрагидро-С-фосфорилированному производному фуразанопиразина **Л52** (Схема 1.11).

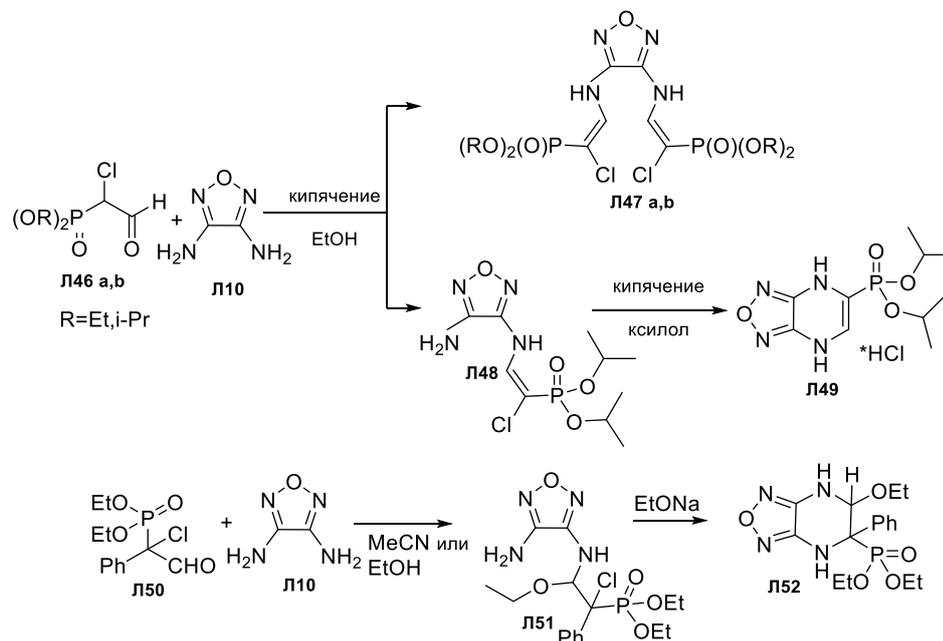


Схема 1.11

Взаимодействие  $N^3, N^4$ -диизопропил-1,2,5-оксадиазол-3,4-диамина **Л53** с монохлоридом серы неожиданно привело к образованию трициклического производного **Л54**. Следует отметить, что в процессе реакции происходит сложная трансформация с участием изопропильной группы и образованием катионного интермедиата **ii** (Схема 1.12) [82].

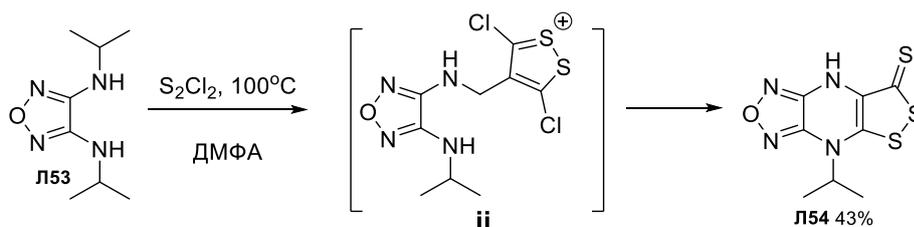


Схема 1.12

Иной подход в построении [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразиновой системы может быть реализован из пиразиновых предшественников, к которым надстраивается оксадиазольный цикл. Наиболее общим и часто используемым методом получения фуразанов является дегидратация соответствующих глиоксимов, которая происходит при кипячении их водных или спиртовых растворов [83], хотя для образования фуразанового кольца обычно требуются более жесткие условия. В большинстве случаев дегидратацию аминглиоксимов проводят путем кипячения их в водных растворах щелочи или в этиленгликоле, а в ряде

случаев требуется использование автоклава [84]. Одним из наиболее распространенных приемов является циклизация дигидроксииминного фрагмента под действием дегидратирующих агентов с получением соответствующих фуранов, или под действием окислителей, что приводит к образованию *N*-оксидов фурана (фуроксанов)[47, 75, 85–90]. Нагревание смеси диоксимов **Л55a-d**, **Л57a-d** с NaOH в этиленгликоле дает соответствующие фуранопиперазины **Л56 a-d**, **Л58 a-d** (Схема 1.13) [47, 75, 91].

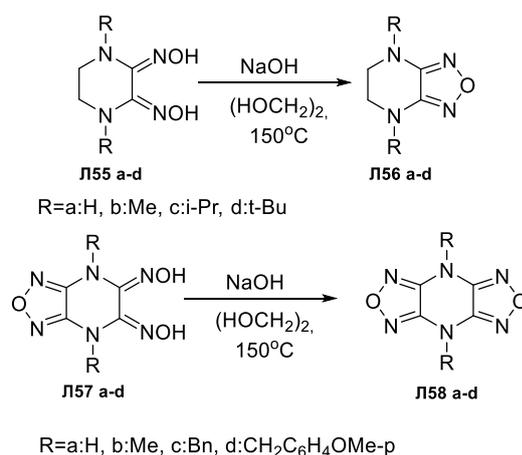


Схема 1.13

Кроме того, 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиперазин **Л58 a** может быть получен термолизом 5-нитрозо-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]тетразоло[1,5-*a*]пиперазина **Л59** (Схема 1.14) [92].

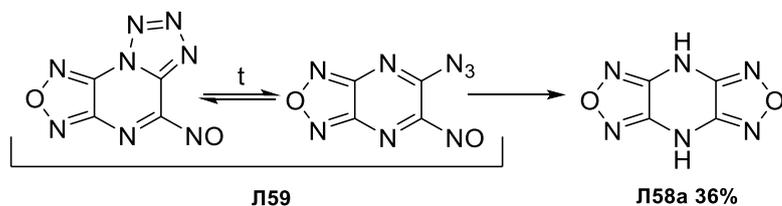


Схема 1.14

N. Nicolaidis с сотрудниками посвятили цикл работ производным 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина. Авторами описана циклизация 2,3-ди(гидроксиимино)хиноксалинов **Л60a-c** под действием двух эквивалентов фенилйодоний (бис)трифторацетата. Промежуточные фуроксаны **Л61a-c** были выделены с выходами 66-94% и вовлекались в реакцию деоксигенирования под действием триэтилфосфита в кипящем этаноле, что дало конечные [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалины **Л62 a-c** (Схема 1.15) [89].

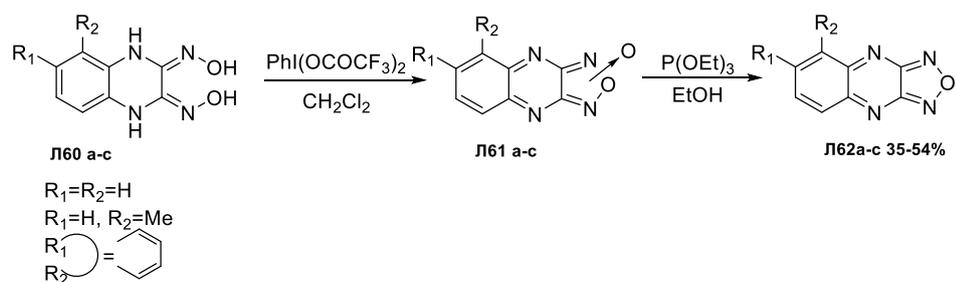


Схема 1.15

Помимо фенилйодоний (бис)трифторацетата для замыкания фуразанового цикла может быть использован тетраацетат свинца [88] и гексацианоферрат калия(III) (Схема 1.16) [75].

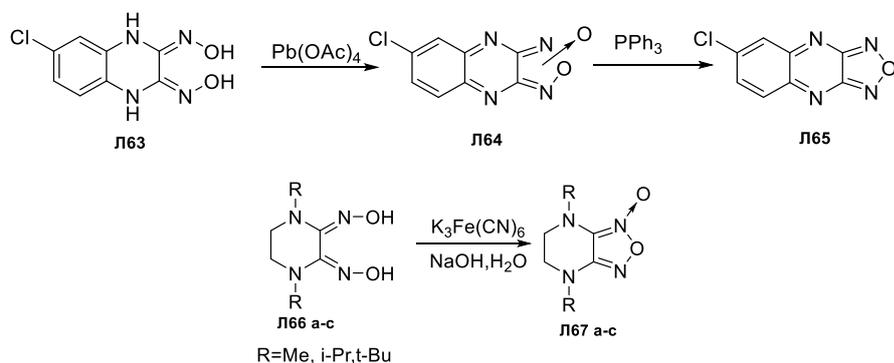


Схема 1.16

В дальнейшем N. Nicolaides с сотрудниками предложили проводить дегидратацию диоксимов под действием этилхлорформиата в бензоле. Следует отметить, что одновременно с циклизацией происходит ароматизация пиперазинового цикла (Схема 1.17) [93].

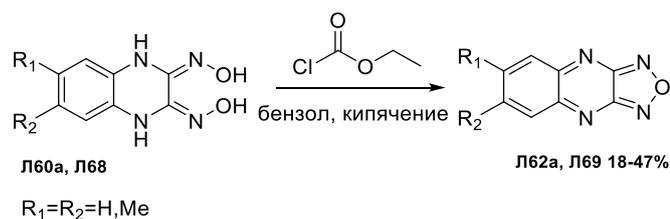


Схема 1.17

Исследования электрохимических свойств фуразано- и фуроксано[3,4-*b*]хиноксалина, их *N,N*-диметилпроизводных и их предшественников –диоксимов представлены в работе [94].

В исследованиях [95, 96] сообщается об оригинальном способе синтеза 5-азидо-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]тетразоло[1,5-*a*]пипазина **L74** посредством нуклеофильного ароматического замещения нитрогруппы с использованием гидразингидрата. Авторами

показана неожиданная трансформация фуроксана в фурозан. Кроме того, исследователи показали, что в растворе диазид существует в равновесии между тремя изомерными формами, из которых монотетразол Л74 представляет собой самый стабильный (Схема 1.18).

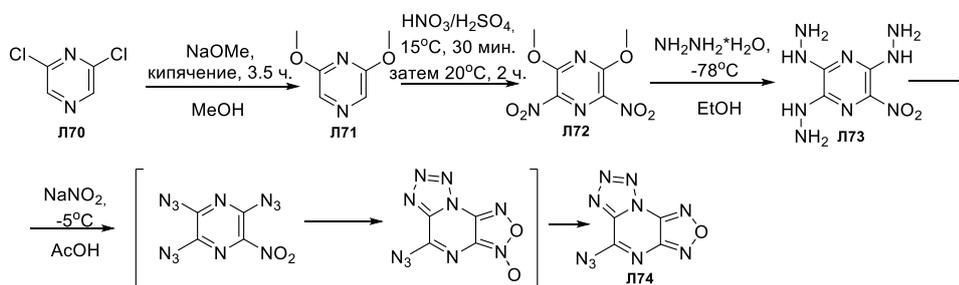


Схема 1.18

Описанные выше реакции свидетельствуют о возможности синтеза фуразанопиразиновой системы с использованием различных подходов. Однако представленные методы синтеза не обладают универсальностью и в каждом отдельном случае необходимо использовать разные исходные соединения или разные типы реакций.

## 1.2 Способы модификации и реакционная способность фуразано[3,4-*b*]пиразинов.

Подавляющее большинство опубликованных данных посвящено синтезу и исследованию свойств нитропроизводных фуразанопиразина, поскольку многие соединения этой серии являются перспективными компонентами взрывчатых веществ, ракетного топлива и порохов. Фуразано[3,4-*b*]пиразин считается привлекательным как структурная основа для создания плоских поликонденсированных полиазотистых соединений с уникальными энергетическими характеристиками [57–66].

Так, обработка соединений Л35 и Л76 *a,b* смесью 100% HNO<sub>3</sub> и трифторуксусного ангидрида, или N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и HNO<sub>3</sub> при низких температурах приводит к нитрованию по атомам азота NH-групп (Схема 1.19) [46, 47, 75].

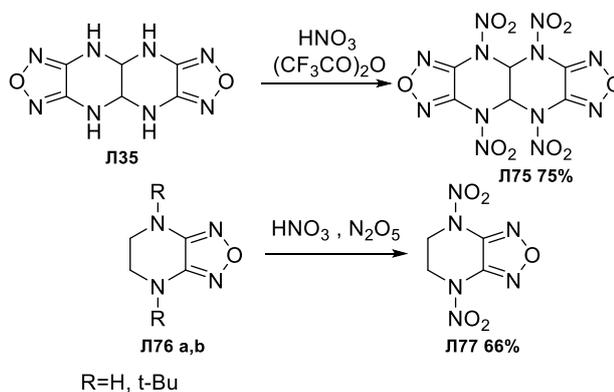


Схема 1.19

Обширный цикл исследований по модификации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов проведен Старченковым И.Б. с сотрудниками. В своих работах [91, 97] авторы провели синтез и исследовали свойства 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазина **Л58а** и ,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*e*][3,4-*h*]декалина **Л32**. При изучении реакционной способности NH- группы в дигидродифуранопиазине **Л58а** авторы установили, что он проявляет слабокислотные свойства ( $pK_a=6,94\pm 0,03$ ) и легко вступает в реакции ацилирования и алкилирования соединениями, содержащими подвижный галоген, либо активированную двойную связь, а также легко вступает в реакцию Манниха. С гидроксиламиносulfокислотой **Л58а** реагирует давая *N*-аминопроизводные **Л79а,б**. Впоследствии 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазин-4,8-диамин **Л79б** вовлекался в реакцию с формальдегидом давая тетрагидрокси производное **Л80** (Схема 1.20).

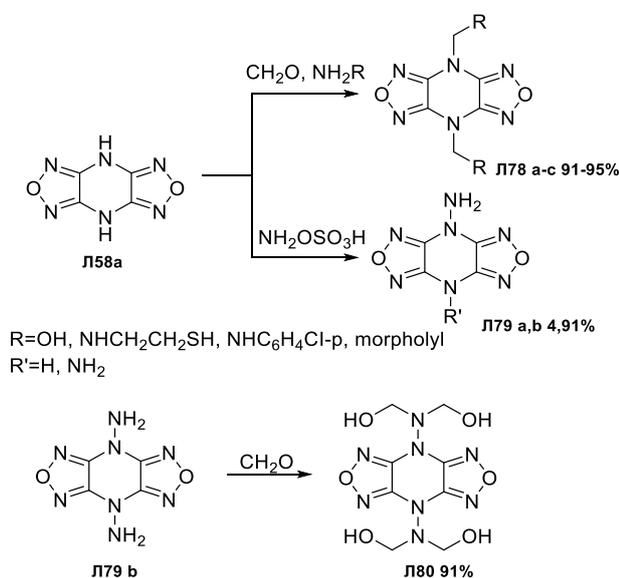


Схема 1.20

В ходе исследования реакции Манниха тетраметилпроизводного **Л80** с нитроформом было установлено, что реакция сопровождалась элиминированием двух гидроксиметильных групп и образованием не тетра-, а дитринитроэтильного производного **Л81**. Попытка получить из основания манниха *N*-нитропроизводное привела к образованию гидразона **Л82**, что может быть объяснено более высокой термодинамической стабильностью **Л82** по сравнению с нитроамином, который является промежуточным продуктом, поскольку такой нитрующий агент, как фторборат нитрония, не обладает достаточным окислительным потенциалом. Помимо описанной реакции авторы провели нитрование, а также галогенирование и замещение галогена, что привело к тетразамещенным пиазинам **Л83а-с** (Схема 1.21).

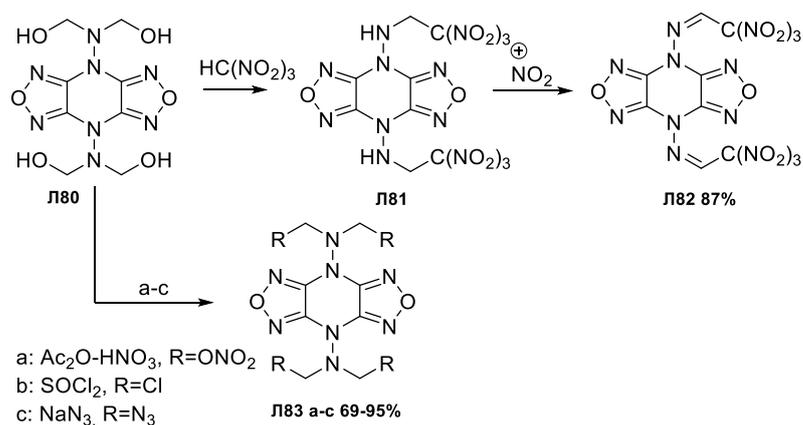


Схема 1.21

В результате изучения окисления 1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*e*][3,4-*h*]декалина **Л32** было установлено, что под воздействием таких окислителей, как феррицианид калия, перманганат калия и диоксид селена в пергидроле, образуется аналог дигидродифуранопиразина, а именно 1,5*H*-1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*b*][3,4-*h*]дигидронафталин **Л84**, который существует в двух таутомерных формах. Под воздействием трифторуксусной кислоты 1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*e*][3,4-*h*]декалин претерпевает деструкцию до 3-амино-4-нитрофуразана **Л86**. При действии нитрующей смеси на 1,5*H*-1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*b*][3,4-*h*]дигидронафталин образуется бирадикал **Л85** (Схема 1.22).

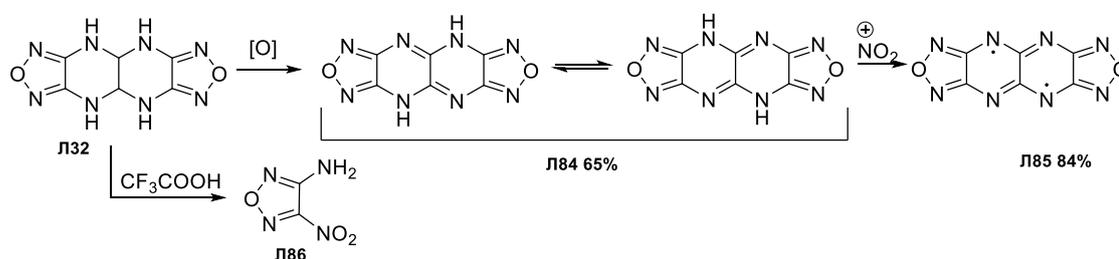


Схема 1.22

Подобно 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразину, дигидропроизводное **Л84** превращалось в диметилпроизводное **Л87** и затем в динитрат **Л88** (Схема 1.23).

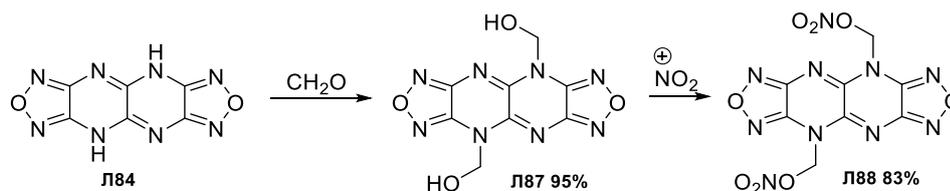


Схема 1.23

Окисление 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазола)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина-4,8-диамина **Л79b** дибромизоциануровой кислотой в ацетонитриле привело к бирадикалу **Л89**. Моноамино производное бис(фуразано)пиразина в идентичных условиях дает тот же радикал **Л89**, а его окисление с использованием третбутилгипохлорита в кислых условиях привело к азапроизводному **Л90** (Схема 1.24) [98].

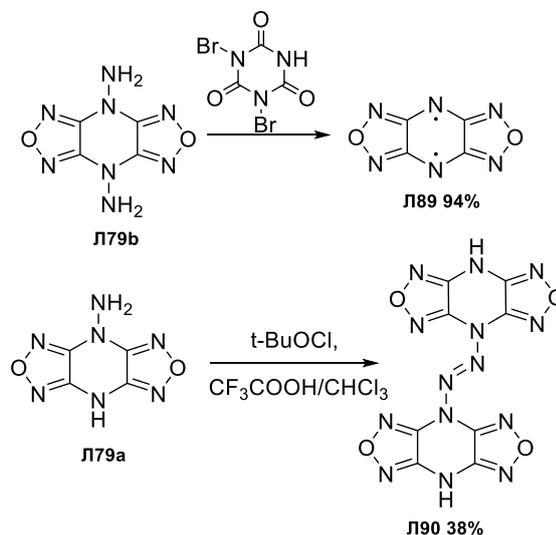


Схема 1.24

Синтез 4,8-бис[2,2-ди(метокси-*NNO*-азокси)этил]-бис-фуразано[3,4-*b*:3'4'-*e*]пиразина **Л91** представлен в работе [99]. Авторы использовали нуклеофильные свойства атомов азота в 4,8-дигидропиразиновом кольце в реакции присоединения к активированным  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным соединениям (реакция аза-Михаэля). Промежуточный этен генерировался *in situ* дегидрированием алкоксипроизводных 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этанола (Схема 1.25).

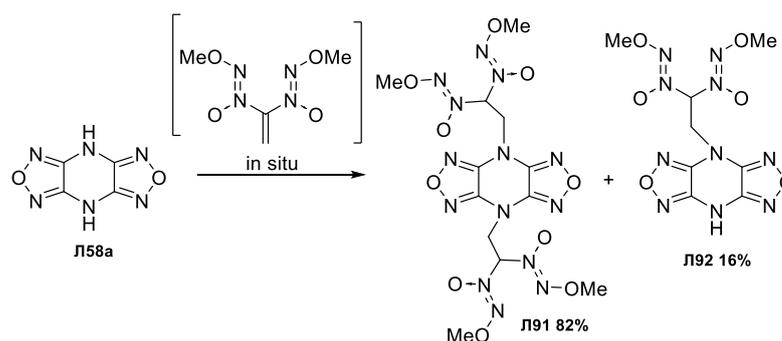


Схема 1.25

Вовлечение 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазола)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **Л58a** в реакцию с фторпроизводными фуразана приводило к гладкому замещению галогена. Так фторфуразан **Л96** в ацетонитриле при 70–80°C в течение 3 ч в присутствии тетрабутиламмония фторида давал целевое соединение **Л97** с выходом 73%. В тех же условиях фторид **Л93** реагировал с

образованием **Л94** с выходом 85%, тогда как в отсутствие тетрабутиламмонийфторида наблюдалось образование продукта моно-*N*-гетерэрирования **Л95** (Схема 1.26) [100].

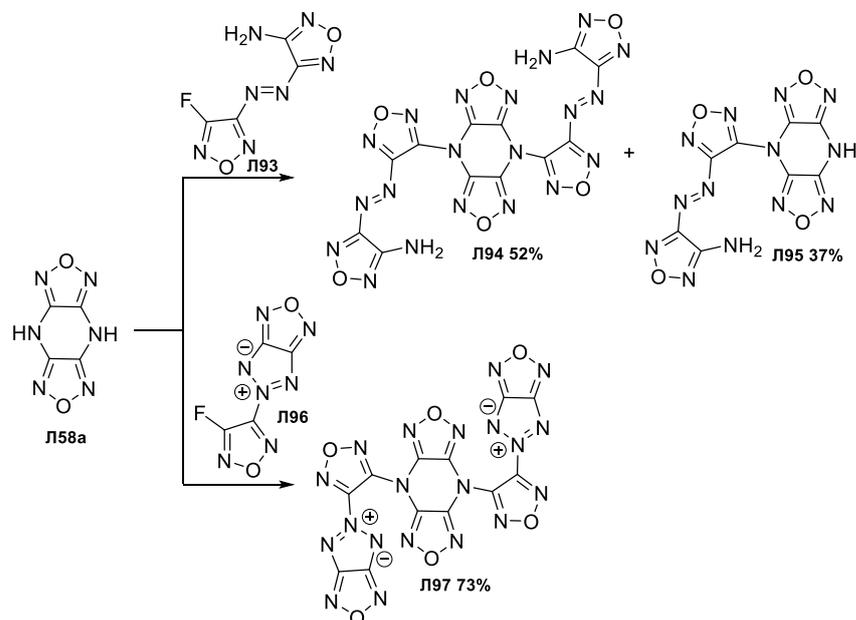


Схема 1.26

Аналогичная реакция 4*H*,8*H*-бис(1,2,5)оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **Л58a** в качестве нуклеофила в реакции замещения галогена в нитроароматических субстратах привело к ди- и тринитрофенилпроизводным **Л98-100** [58, 101]. Авторы путем включения полинитроароматического фрагмента в 4*H*,8*H*-бис(1,2,5)оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин и его моноаминопроизводное предприняли попытку получить материалы нового поколения, обладающие высокой термической стабильностью (Схема 1.27).

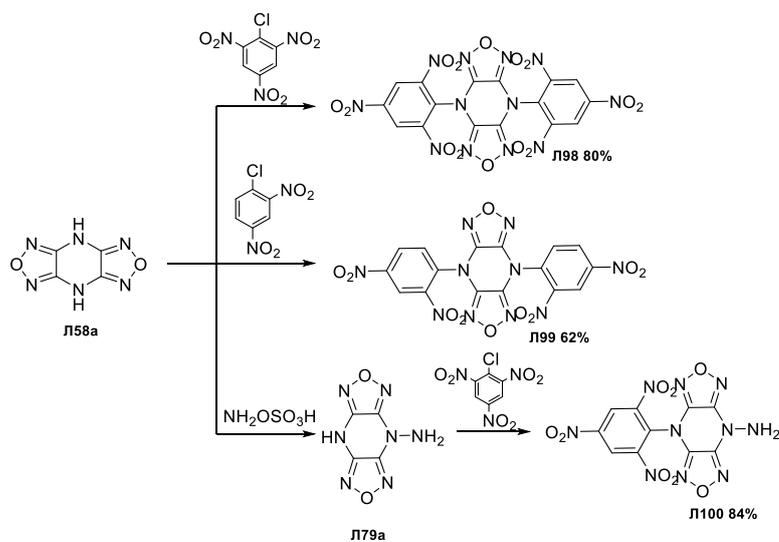


Схема 1.27

4*H*,8*H*-Бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазин **Л58а** в реакции с тетранитрометаном в щелочной среде дает соль динитрометильного производного **Л101**. Реакция соли с фторидом ксенона или хлором приводит к соответствующим галогенпроизводным **Л101а,б** (Схема 1.28) [101].

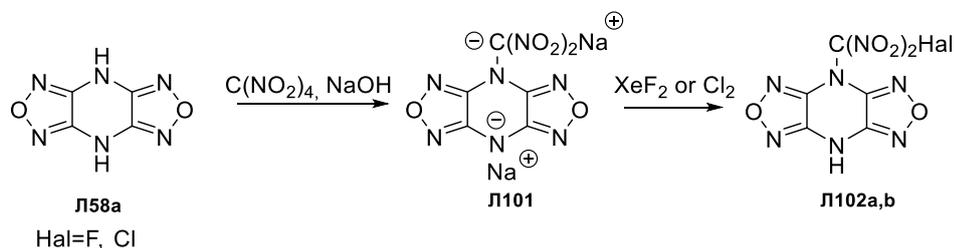


Схема 1.28

Нитрование 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазин-4,8-диамина **Л79б** позволило получить ряд ионных производных на основе соответствующих динитропроизводных **Л103а-ф**, которые демонстрируют перспективные физические и энергетические свойства (Схема 1.29) [62, 64].

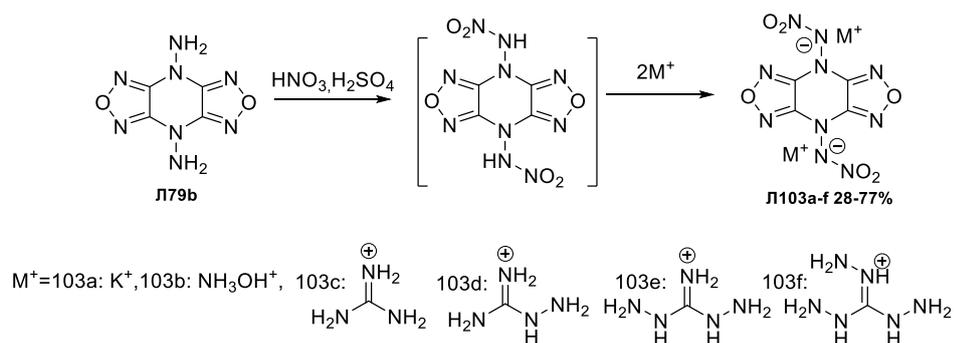
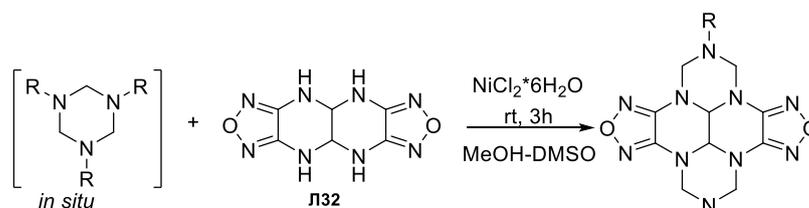


Схема 1.29

Интересный способ модификации тетрацикла **Л32** был предложен Рахимовой Е. с сотрудниками [39]. В своей работе исследователи описывают метод синтеза производных гексагидрогексаазапиренов **Л104а-ф** с использованием реакции каталитического циклоаминометилирования тетраазодифуранодекалина **Л32**. Под действием NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O (5 моль %) происходит гетероциклизация между 1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-*c*][3,4-*h*]декалином **Л32** и 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазином, генерируемым *in-sit*, с образованием дициклоалкил замещенных дифураногексагидрогексаазапиренов **Л104а-ф** с выходами от 54% до 63%. При увеличении концентрации катализатора NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O до 10 моль % значительных изменений выхода гетероцикла не наблюдалось. В данной реакции авторы использовали смешанный растворитель MeOH-DMCO (Схема 1.30).



R= 104a: *cyclo*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 63%, 104b: *cyclo*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> 55%, 104c: *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> 57% Л104a-f  
 104d: *cyclo*-C<sub>7</sub>H<sub>13</sub> 54%, 104e: *cyclo*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> 58%, 104f: *norbornyl* 56%

Схема 1.30

Был также предложен механизм аминотетрациклизации с использованием производных триазины (Схема 1.31) [102].

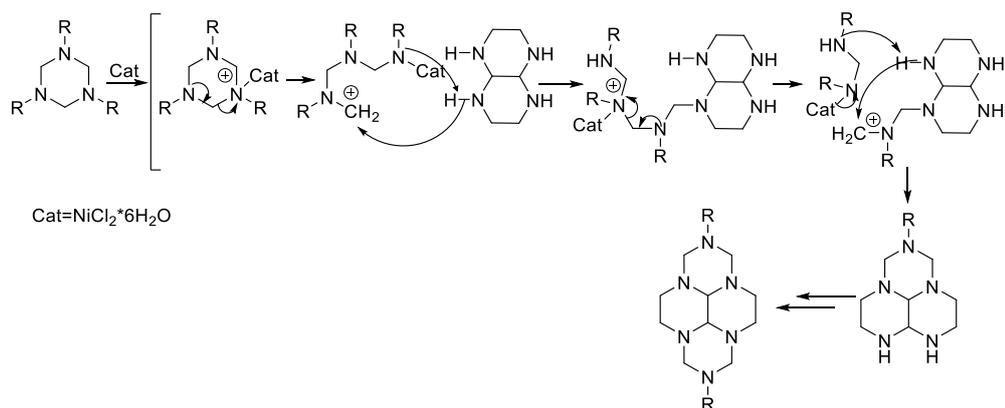


Схема 1.31

Особый интерес для синтеза производных фуразано[3,4-*b*]пиазинов вызывает 5,6-дихлорфуразано[3,4-*b*]пиазин Л105, получаемый действием хлористого тионила или сульфурилхлорида на соответствующее дигидрокси производное Л18 в присутствии ДМФА или пиридина (Схема 1.32) [103, 104].

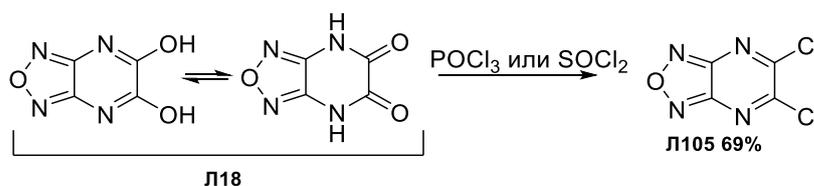


Схема 1.32

Наличие ярко выраженной  $\pi$ -дефицитной системы делает атомы хлора высокоподвижными. Действительно, описаны реакции 5,6-дихлорфуразано[3,4-*b*]пиазина Л105 с аммиаком, дающие диамино соединение Л106, а также с алкил-, арил-, гидроксилaminaми и гидразинами, гидрокси- фенокси- и тиопроизводными [24, 27, 33, 42–45, 103–105], и азидионом [106]. Кроме того, в работе [106] изучена азидо-тетразольная таутомерия и склонность азидогрупп к нуклеофильному замещению. Как правило, в конденсированных пиазинах происходит замещение двух атомов хлора, однако возможно и селективное

замещение. Избирательное замещение только одного атома хлора может быть достигнуто путем изменения условий реакции и использования слабых или стерически затрудненных нуклеофилов. В продуктах, где уже замещен один атом галогена второй атом хлора может быть замещен другим нуклеофилом [24, 27, 33, 44, 45, 92, 104, 107].

5,6-Диамино[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинин **Л106**, вследствие влияния акцепторной пиазиновой системы, оказался достаточно инертным в реакциях алкилирования, однако  $\pi$ -дефицитный характер 1,4-диазиновой системы делает возможным замещение аминогрупп гидразином с образованием дигидразида **Л109**. Обработка диамина **Л106** формальдегидом приводит к дигидроксипроизводному **Л107**, реакция последнего с тринитрометаном дает основание Манниха **Л108** (Схема 1.33) [108].

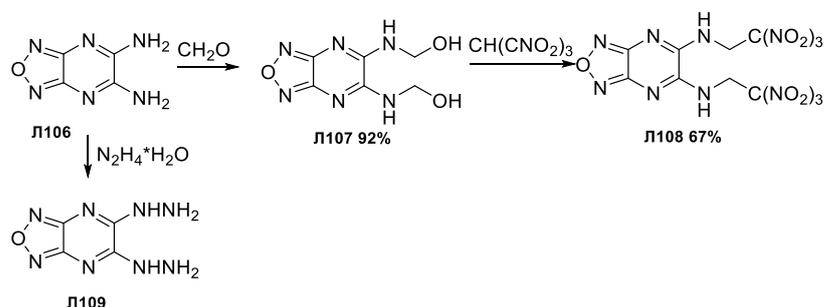


Схема 1.33

Реакция диамина **Л106** с диэтилацеталем диметилформаида (ДАД) приводила к соответствующему амидину **Л110**, а взаимодействие с монохлоридом серы приводит к циклизации в тиадиазол **Л111**. Взаимодействие с ортоформиатом дает производное имидазола **Л112**, который может быть превращен в имидазолон **Л113** окислением оксидом марганца (IV). Оксиметилирование и последующее нитрование приводят к образованию динитрата **Л115** [108]. Исследования показали, что имидазолон **Л113** не нитруется и остается неизменным в смеси серной/азотной кислоты (20 ч при 20°C) или в смеси азотной кислоты и трифторуксусного ангидрида (20 ч при 4°C). Только следовые количества 1,2,3-триазоло[4,5-*e*]-фурузано[3,4-*b*]пиазинин-6-оксида **Л116** наблюдаются в реакционной смеси (Схема 1.34).

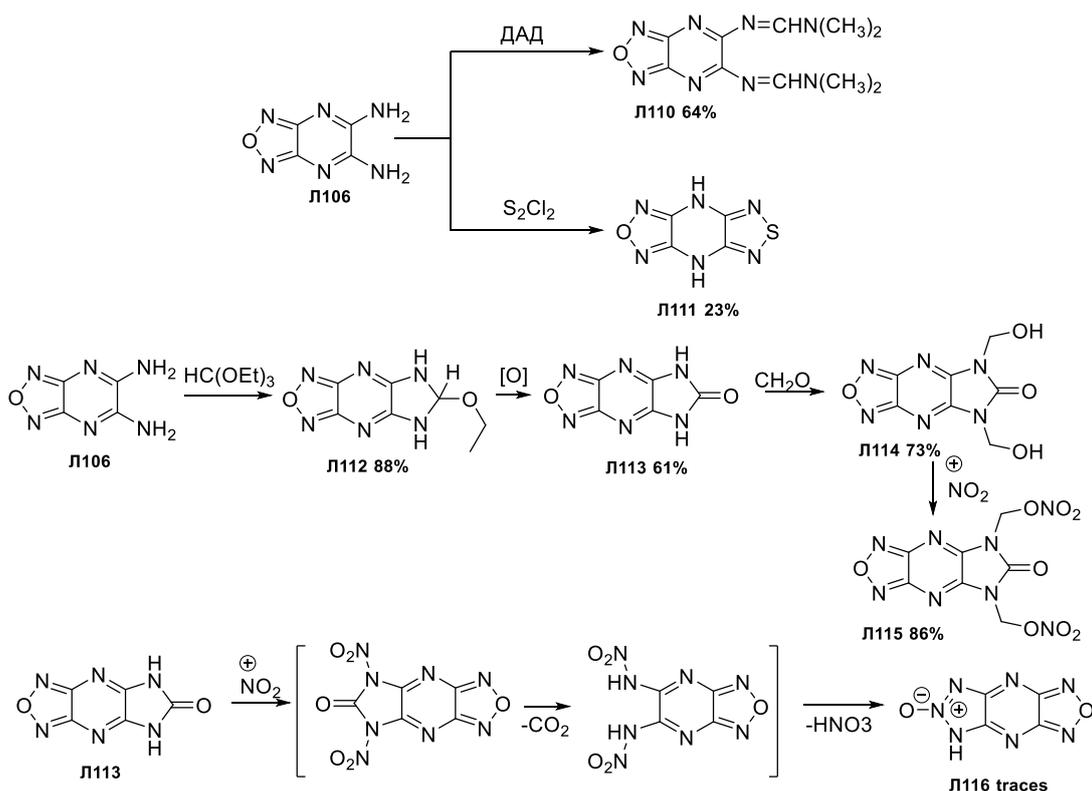


Схема 1.34

N-Оксид Л116 может быть восстановлен до 6,8-дигидро-4*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*] [1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиразина Л117 с использованием алюминия, цинка или магния в соляной кислоте. Окисление дигидропродукта оксидом марганца в ацетонитриле приводит к 5*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиразину Л118 (Схема 1.35) [109].

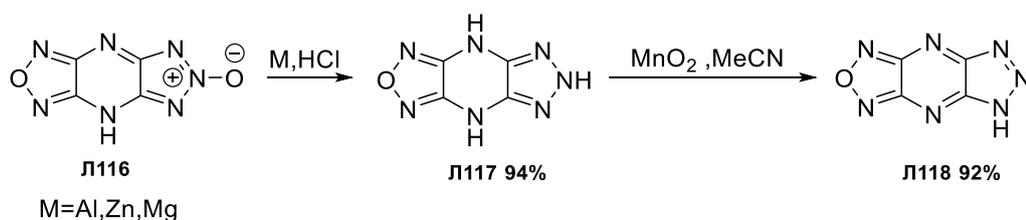


Схема 1.35

Согласно данным рентгеноструктурного анализа атом водорода в оксиде Л116, находится при атоме азота в пиразиновом цикле. Исследование таутомерных превращений в растворах авторами не проводилось. 4*H*-[1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиразин-6-оксид использовался в дальнейшем для получения энергонасыщенных ионных соединений (Схема 1.36) [61].

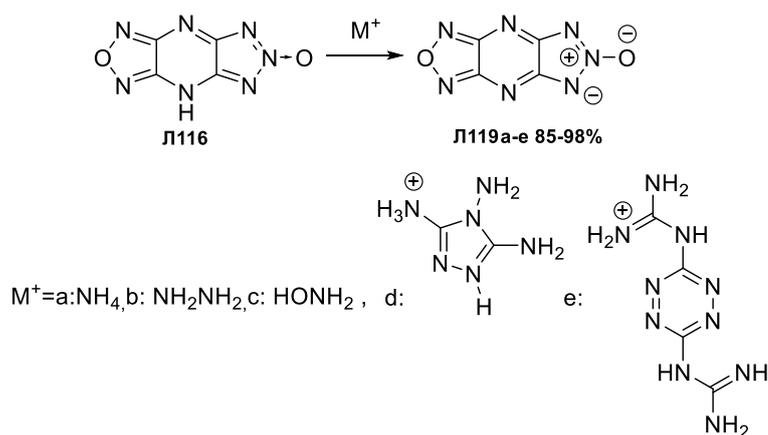


Схема 1.36

Исходя из [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин-5,6-диамина **Л106** может быть синтезирован целый ряд полициклических производных. Например, взаимодействие с нингидрином в среде уксусной кислоты приводит к дигидроксипроизводному **Л120**, которое после дегидратации дает пентациклическое соединение **Л121** (Схема 1.37) [71].

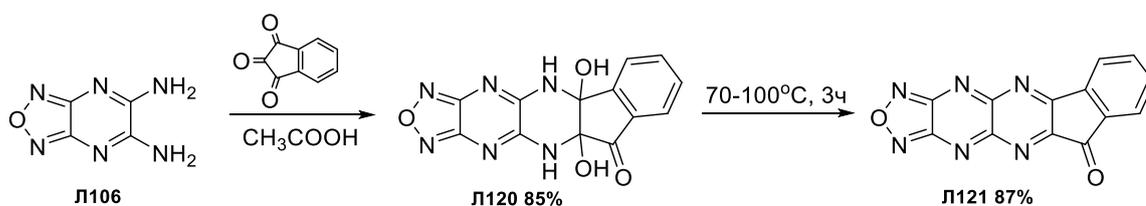


Схема 1.37

С целью получения несимметричных моноселенадиазолов, изучены реакции гетероароматических орто-диаминов с  $\text{SeO}_2$  [110]. Кипячение с диоксидом селена (IV) в ацетонитриле [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин-5,6-диамина приводило к образованию 4*H*,8*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]селенодиазоло[3,4-*e*]пиазина (Схема 1.38).



Схема 1.38

Среди реакций 5,6-дигидразино-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазина **Л109** следует выделить реакцию диазотирования, приводящую к производным пиазинотетразола, (которые могут быть синтезированы прямым замещением галогена на азидогруппы [106]), а также взаимодействие с муравьиной кислотой или уксусным ангидридом, в результате которого образуются [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]бис([1,2,4]триазоло)[4,3-*a*:3',4'-*c*]пиазины (Схема 1.39) [108].

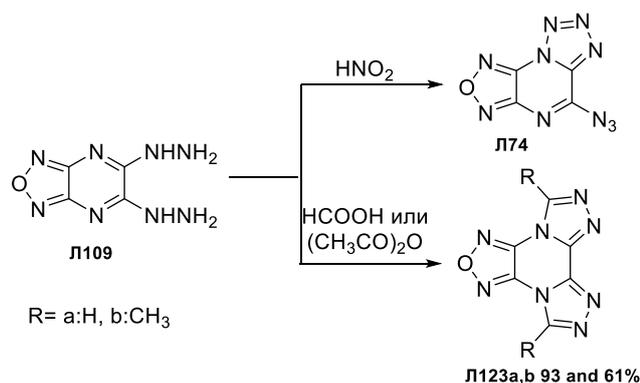


Схема 1.39

Тринитрометильное производное *бис*-триазолопиразина **Л127** удалось синтезировать, используя последовательность из пяти стадий [103]. Исходным соединением послужил 5,6-дихлорфуразано[3,4-*b*]пиразин **Л105**, обработка которого гидразином дала дигидразиновое производное **Л109** с последующей его циклизацией и дальнейшим нитрованием. Общий выход составлял приблизительно 27%, что не позволяет осуществить масштабирование процесса. (Схема 1.40)

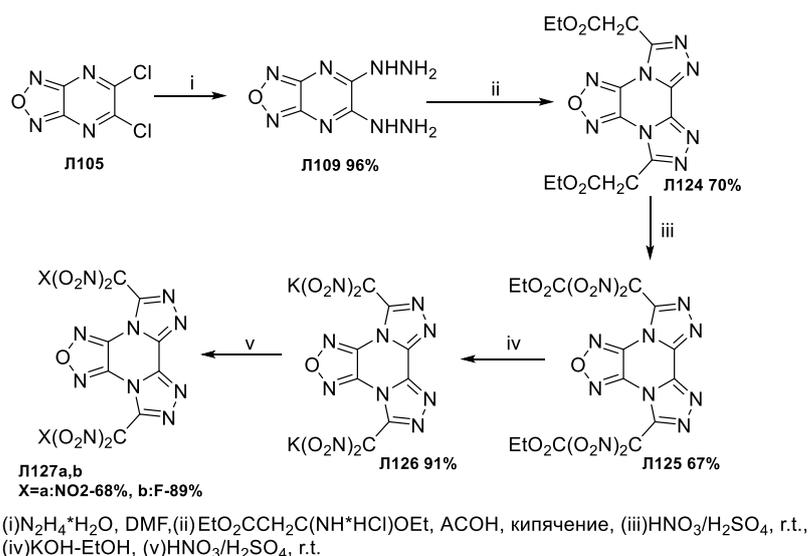


Схема 1.40

В дальнейшем был разработан альтернативный путь синтеза данного соединения [63]. Исходный 5,6-дихлорфуразано[3,4-*b*]пиразин **Л105** вовлекался в реакцию с тетрабутиламмониевой солью 5-(тринитрометил)- или 5-(1-фтор-1,1-динитрометил)тетразола. Реакция проводилась в ацетонитриле с использованием ионной жидкости: [bmpruq][[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)N]], где [bmpruq]-1-бутил-1-метилпирролидиний. Применение данной методики позволило увеличить выход до 54%. Промежуточные продукты не были выделены. Подробное изучение механизма горения *бис*(тринитрометил)-производного описано в работе [111] (Схема 1.41).

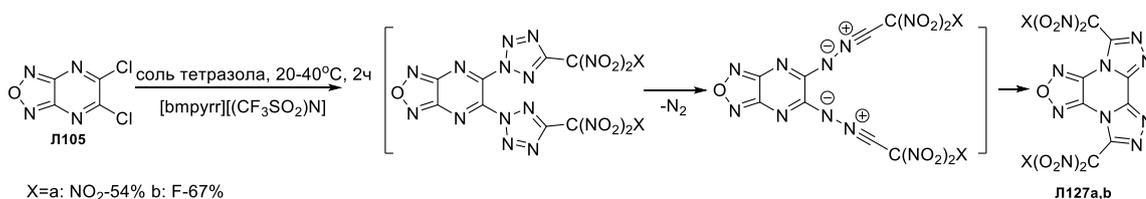


Схема 1.41

Реакции гетероциклизации 5,6-дихлорфуразано[3,4-*b*]пиразина **Л105** с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами (диаминами, аминспирты, аминотиолы, тиомочевины, 2-амино- или тиоазолы, 2-амин- или тиоазины) приводят к аннелированию одного или нескольких циклов [112]. В рамках исследований химии фуразано[3,4-*b*]пиразина авторы [112] сообщили об общем методе получения полициклических соединений **Л128-151**, содержащих фрагмент фуразано[3,4-*b*] пиразина (Схема 1.42). Соответствующие продукты образуются с высокими выходами. Взаимодействие изучено для диаминов, аминспиртов, тиомочевин, аминазолов, аминотиазолов и *N*-бензоилглицина. Нуклеофильное замещение происходит поэтапно и в тех случаях, когда второй реакционный центр недостаточно активен, образуется смесь линейных и циклических или преимущественно линейных продуктов. Добавление триэтиламина к реакционной смеси приводит к циклизации активного промежуточного соединения, образующегося на первой стадии.

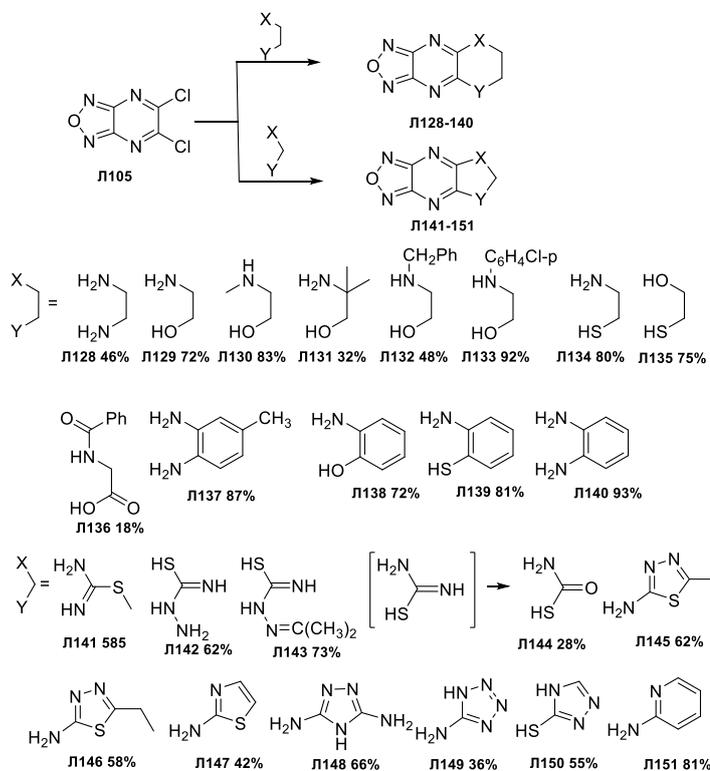


Схема 1.42

Более подробно методы построения и модификации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирaziнов представлены в обзоре А.Б. Шереметева и И. Л. Юдина [113].

Ряд необычных полициклических производных фуразано[3,4-*b*]пирaziна **Л155-156а-f** описан в работе [114]. Используя 5,6-дихлорфуразано[3,4-*b*]пиразин **Л105** получен ранее неизвестный дисульфенилдихлорид **Л153**, который выступил в качестве удобного “билдинг-блока” для построения новых полициклических систем. Образование новой пентациклической структуры **Л155** можно объяснить тем, что 2-аминобензотиазол реагировал с дисульфенилдихлоридом **Л153** в его иминоформе с последующим элиминированием атома серы, что привело к практически плоскому и стабильному гетероциклическому соединению **Л155** (Схема 1.43).

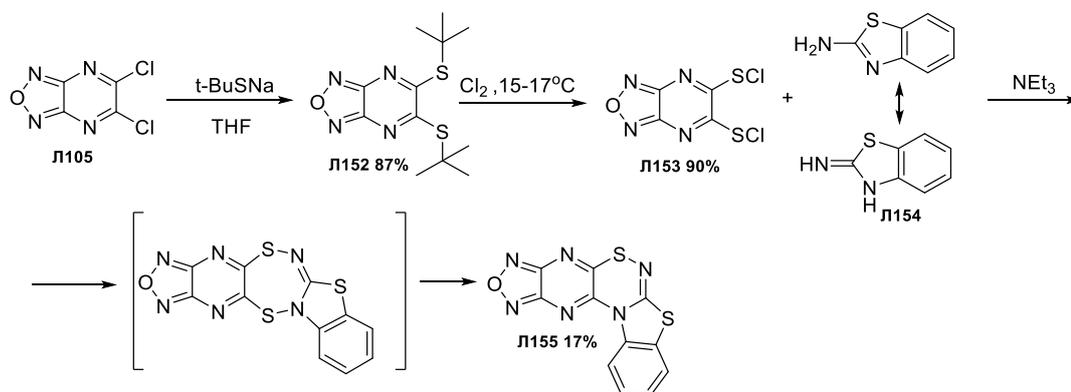
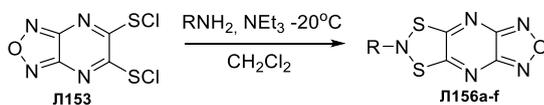


Схема 1.43

Реакция дисульфенилдихлорида **Л153** с бензиламином в дихлорметане в присутствии двух эквивалентов триэтиламина дала новое соединение, которое согласно масс-спектрам, элементному анализу и данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  представляет собой конденсированный 1,3,2-дитиазол **Л156а**. Дисульфенилдихлорид **Л153** реагировал аналогичным образом с другими первичными алифатическими аминами, давая соответствующие 1,3,2-дитиазолы **Л156b-f** с умеренными выходами (Схема 1.44).



R=156a: Bn 38%, 156b: n-Bu 26%, 156c: i-Pr 46%, 156d: t-Bu 55%,  
156e: Cyclohexyl 40%, 156f: Allyl 35%

Схема 1.44

Как видно из обзора литературы, существует несколько методов модификации фуразано[3,4-*b*]пирaziна, приводящих к целевым соединениям с полезными свойствами. Однако основной способ функционализации заключается в методологии последовательного введения и последующего замещения легко уходящих групп, в частности атома галогена в 1,4-диазинах. Это приводит к образованию молекулы галогеноводорода, который является

побочным продуктом в таких реакциях, что противоречит принципам «зеленой химии» и не отвечает атом-экономным синтетическим подходам с минимальным количеством стадий, так называемых PASE (pot-atom-step-economic) процессам.

### 1.3 Трансформации 1,2,5-оксадиазольного цикла.

Впервые о возможности трансформации или раскрытия фуразанового цикла в [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинах сообщил Nobuhiro Sato в 1978 году [68]. Автором производился поиск удобных методов синтеза 2,3-диамино-5,6-дизамещенных пиразинов, в результате чего был предложен способ каталитического гидрогенирования оксадиазольного цикла, которое привело к искомым 2,3-диаминопиразинам **Л159а-с**. Кроме того, была отработана методика гидрирования пиразинового фрагмента боргидридом натрия в этаноле (Схема 1.45).

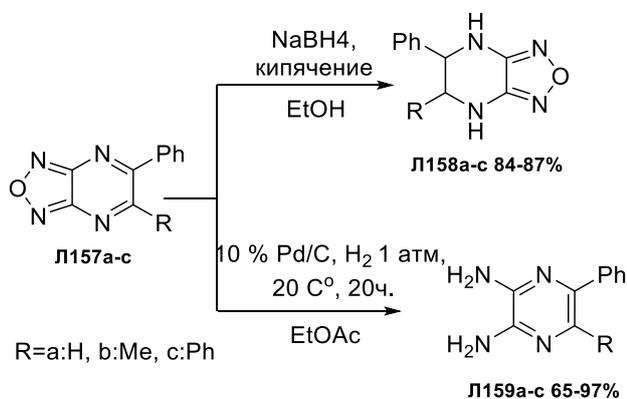


Схема 1.45

В 2012 году при исследовании реакции 3,4-диаминофуразана с монохлоридом серы с целью получения оксадиазолотиадиазола неожиданно был выделен тиadiaзолотиадиазол **Л160** [115]. Данное превращение иллюстрирует неизвестную ранее прямую замену атома кислорода на атом серы в 1,2,5-оксадиазольном цикле (Схема 1.46).

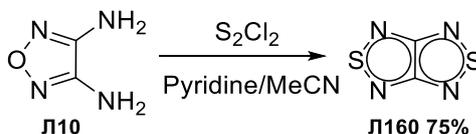


Схема 1.46

В продолжении этих исследований авторы выяснили, что представленная реакция применима для синтеза трициклического бис(тиадиазола)пиразина **Л161**. Как правило, реакцию проводят в ацетонитриле в присутствии пиридина при различных температурах. Обращает на себя внимание, что замена атома кислорода в оксадиазольном цикле на атом серы приводит к одновременному окислению пиперазинового цикла до пиразинового и

образованию второго тиadiaзольного цикла из *o*-диамина, либо *o*-диоксима (Схема 1.47) [110, 116, 117].

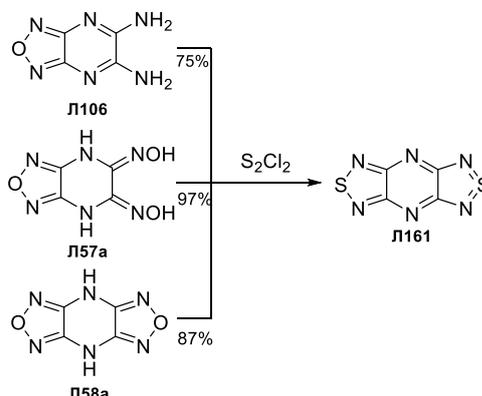


Схема 1.47

Из предложенного авторами механизма реакции следует, что для успешного превращения 1,2,5-оксадиазолов в 1,2,5-тиадиазолы необходимы одна или две NH<sub>2</sub>- или NH-группы, присоединенные к оксадиазольному кольцу (Схема 1.48).

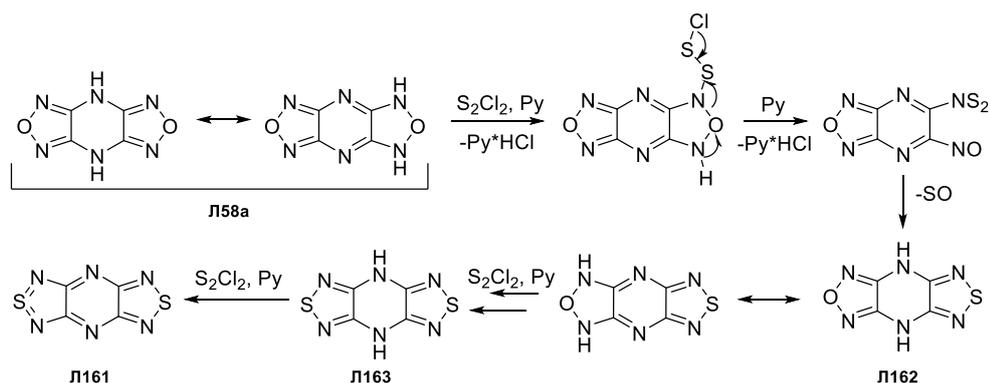


Схема 1.48

В пользу данного механизма свидетельствует и тот факт, что в зависимости от соотношения монохлорида серы, пиридина и исходного 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **Л158а** можно регулировать глубину протекания реакции и остановить процесс либо на стадии образования 4*H*,8*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]пиразина **Л162**, либо на стадии образования 4*H*,8*H*-бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **Л163**, либо же получить конечный бис([1,2,5]тиадиазоло)-[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин **Л161**.

#### 1.4 Примеры С-Н функционализации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов

Нуклеофильное ароматическое замещение водорода S<sub>N</sub><sup>H</sup> является одним из передовых направлений современного органического синтеза, которое позволяет напрямую проводить функционализацию С-Н связей в π-дефицитных ароматических и гетероароматических

соединениях при действии нуклеофильных агентов [16, 18, 22, 118]. Важным преимуществом  $S_N^H$  методологии является то, что данные процессы не требуют катализа переходными металлами, главным образом, палладием, и присутствия галогена или иных легко уходящих групп в структуре исходных гетероциклических субстратов. Нуклеофильное замещение водорода осуществляется в два этапа: первый включает прямую нуклеофильную атаку незамещенного атома углерода электронодефицитной системы **Л164**, которая ведет к образованию  $\sigma^H$ -аддукта **Л165**, а второй заключается в окислительном или элиминационном удалении протона из системы с получением  $S_N^H$ -продукта **Л166** (схема 1.49). [16]

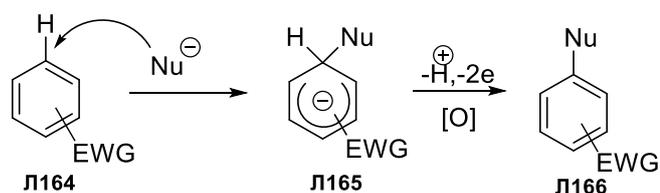


Схема 1.49

Ключевым требованием для осуществления реакции является достаточно высокая  $\pi$ -дефицитность исходного соединения, которая достигается введением электронакцепторных групп, а также атомов азота или других гетероатомов в структуру молекулы. Следует отметить, что связь C-H более склонна к нуклеофильной атаке, чем атом углерода, связанный с другими заместителями. Эта отличительная особенность позволяет повысить индекс функциональности молекулы при сохранении других функциональных групп (схема 1.50) [17]. Методология нуклеофильного замещения водорода также находит объяснение считавшимся ранее необычными процессам кинетического и теле-замещения, в которых уходящая группа, если она присутствует в субстрате, покидает свое положение, не совпадающее с местом присоединения нуклеофила.

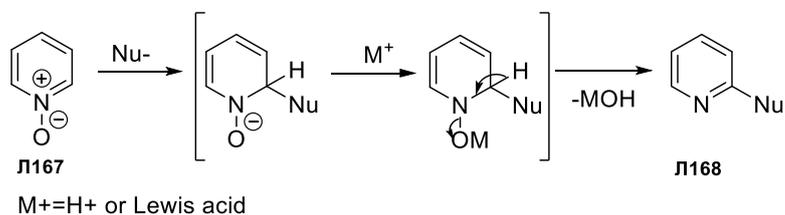


Схема 1.50

Еще один метод элиминирования протона C-H связи – викариозное нуклеофильное замещение водорода, впервые был предложен польским профессором М. Макошей с сотрудниками [17, 119]. Этот подход включает, по мнению авторов, вполне понятный и предсказуемый способ трансформации  $\sigma^H$ -аддуктов в продукты нуклеофильного

замещения водорода, когда реагирующие соединения уже содержат уходящую группу при нуклеофильном центре.  $\sigma^H$ -Аддукты, образующиеся при присоединении нуклеофилов к исходным азидам, затем претерпевают  $\beta$ -элиминирование молекулы  $\text{HX}$ , давая после ароматизации соответствующие продукты замещения водорода **Л170** (схема 1.51) [120–122].

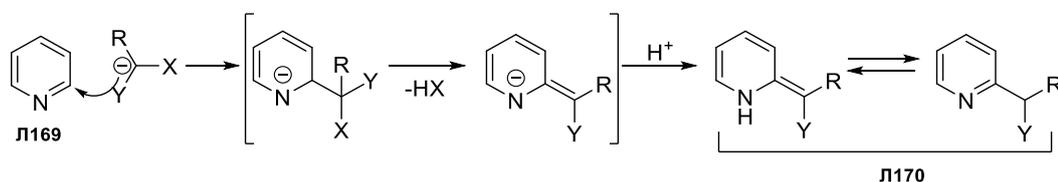


Схема 1.51

Наиболее распространенный в химической практике путь элиминирования протона C-H связи  $\sigma^H$ -аддуктов - использование окислителей как неорганической (галогены, соединения марганца, железа, хрома, свинца, серы, кислород) так и органической (хлоранил, *N*-бромсукцинимид, 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ) и т.д.) природы. Правильный подбор окислителя является ключевым условием успешного завершения  $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$  реакций.

Для системы [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина метод прямой C-H-функционализации не нашел столь широкого распространения, как замещение атома галогена. В литературе были описаны лишь единичные примеры использования  $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$  реакций. А именно, обнаружены только 3 публикации, в которых делались попытки использовать подобный способ C-H-функционализации. В 2012 году Rodney L. Willer с соавторами сообщил [76] о синтезе диаддукта **Л172** реакцией [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **Л171** с этилендиамином. Следует отметить, что (4*aR*,8*aS*)-4,4*a*,5,6,7,8,8*a*,9-октагидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразино[2,3-*e*]пиразин **Л172** являлся единственным продуктом реакции, был получен с практически количественным выходом и попытки окислить его авторами не предпринимались (схема 1.52).

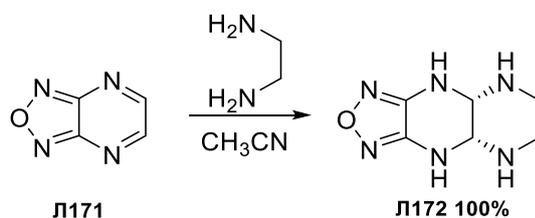


Схема 1.52

Научной группой Института органической химии имени Н.Д. Зелинского сообщено о модификации производных 5-арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирaziнов по незамещённому C(6) атому пирaziнового цикла [123]. Исследователи искали альтернативный подход к

целевым монозамещённым 5-арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазином. В качестве альтернативы производным глиоксаля исследователи предложили легкодоступные арилглиоксаль оксимы. Однако кислотнo-катализируемое взаимодействие 3,4-диаминофуразана и 4-метоксифенилглиоксальоксимом, протекающее при нагревании эквимолярных количеств реагентов в смеси AcOH-HCl в течение 1 ч привело к неизвестному ранее 5-[(4-метоксибензоил)метилен]-6-(4-метоксифенил)-4*H*-фуразано[3,4-*b*]пиазину **Л176** (схема 1.53) в качестве основного продукта. Образование ожидаемого 5-(4-метоксифенил)фуразано[3,4-*b*]пиазина **Л175** не наблюдалось при этих условиях реакции. Использование *i*-PrOH или *t*-BuOH вместо AcOH привело к смеси продуктов **Л175** и **Л176** в соотношении 2: 1 или 1: 2,5.

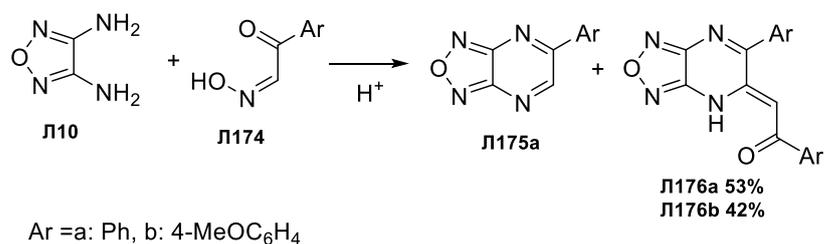


Схема 1.53

Предполагается, что оксим **Л174**, как C-нуклеофил атакует 6-положение высокоэлектрофильной N-протонированной формы 5-арилфуразано[3,4-*b*]пиазина **Л175**, давая интермедиат **iii**, с последующим элиминированием азотноватистой кислоты и образованием конечного продукта **Л176** по схеме викариозного нуклеофильного замещения водорода. (схема 1.54).

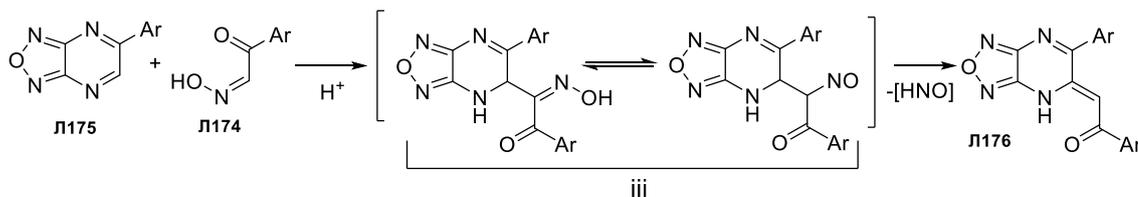


Схема 1.54

Следует также отметить работу И.А. Утеповой с сотрудниками [124], в которой представлен способ модификации 5-фенилфуразано[3,4-*b*]пиазина **Л177** π-избыточными ароматическими гетероциклами **Л178** в качестве C-нуклеофилов. Особенностью этой работы является использование наноразмерного TiO<sub>2</sub> при облучении ксеноновой лампой для прототирования процесса окисления промежуточных σ<sup>H</sup>-аддуктов (схема 1.55).

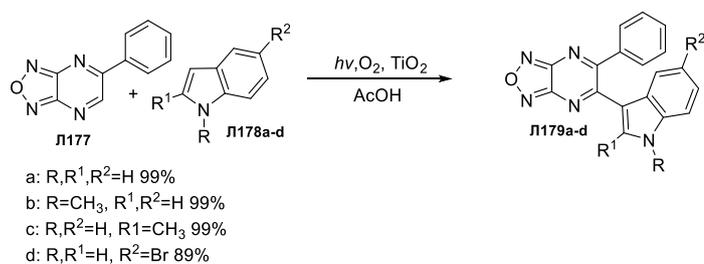


Схема 1.55

Из литературного обзора можно сделать следующие выводы. Реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода практически не применяются для (гет)арилирования [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина и его производных, а основным методом их модификации является введение вспомогательных функциональных групп на стадиях конструирования этой гетероциклической системы, либо модификация с помощью классических методов. Одним из наиболее часто используемых методов функционализации оксадиазолопирaziнов является методология последовательного введения и замещения вспомогательных легко уходящих нуклеофугных групп, в частности атома галогена. Данный процесс является многостадийным и, как правило, приводит к образованию побочных продуктов, что зачастую является нежелательным и не соответствует принципам “зеленой химии” и концепции PASE.

## ГЛАВА 2. Обсуждение результатов

Данный раздел диссертационной работы посвящен разработке способов получения неописанных ранее в литературе акцепторных билдинг-блоков на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов, содержащих в положениях С(5), С(6) пиазинового цикла различные донорные фрагменты, а также исследованию их дальнейших трансформаций с целью создания новых материалов, обладающих полупроводниковыми и сенсорными свойствами. Перспективной стратегией синтеза новых производных фуразанопиазина является последовательная функционализация пиазинового кольца за счет комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ) и металл-катализируемых кросс-сочетаний. Ключевыми аспектами синтетической части работы являются определение возможностей применения и оптимизация катализируемых переходными металлами реакций С–Н-активации и  $S_N^H$ -реакций как в условиях кислотной активации пиазинового субстрата, так и путем активации нуклеофила.

### 2.1. Модификация [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов с использованием реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода.

#### 2.1.1 $S_N^H$ -реакции [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов в условиях кислотного катализа

В качестве объектов для исследования реакций нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$ ) были выбраны 5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиазины **4a-m**, которые были получены конденсацией 1,2,5-оксадиазоло-3,4-диамина **3** с 1,2-дикарбонильными соединениями **2a-m** по известной методике [67] (схема 2.1).

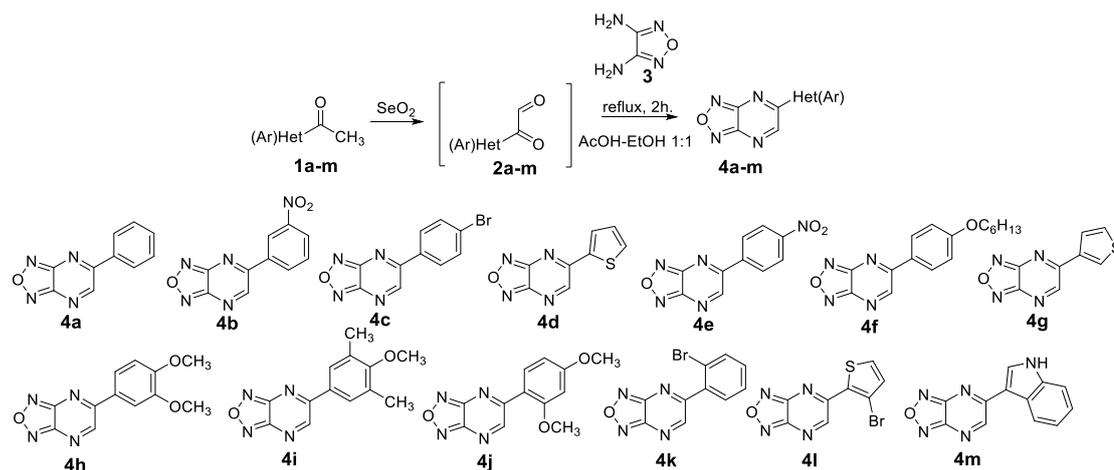


Схема 2.1

Наличие цепочки из трех гетероатомов в структуре фуразана обуславливает электроноакцепторный характер этого гетероцикла, что способствует активации фуразанопиазинов к протеканию  $S_N^H$ -реакций, однако активности этой системы зачастую оказывается недостаточно для присоединения нуклеофилов. Известно, что азолазины, как

правило, реагируют с нуклеофилами после дополнительной активации 1,4-дiazинового кольца в результате *N*-протонирования или *N*-алкилирования [125, 126]. Протонные, или алкильные азиниевые соли проявляют высокую реакционную способность по отношению к нуклеофилам и удобны для модификации азотсодержащих гетероциклов [125, 127, 128]. В зависимости от типа азиниевой соли и природы нуклеофила возможно образование как устойчивых  $\sigma^H$ -аддуктов, так и продуктов нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$ ). Другим способом, является активация нуклеофила путем отрыва протона от реагирующей СН-кислоты и перевод ее в анионную форму или получение соответствующих литиевых производных, которые образуются *in situ* под действием литирующих агентов [129].

Продукты реакции 5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов **4a,g** со стерически затрудненными фенолами **5,6,17,18,19**, их метиловыми эфирами **11,12**, а также нафтолом-2 **7** и его метиловым эфиром **13** зависят от строения реагирующего фенола [130] (схема 2.2).

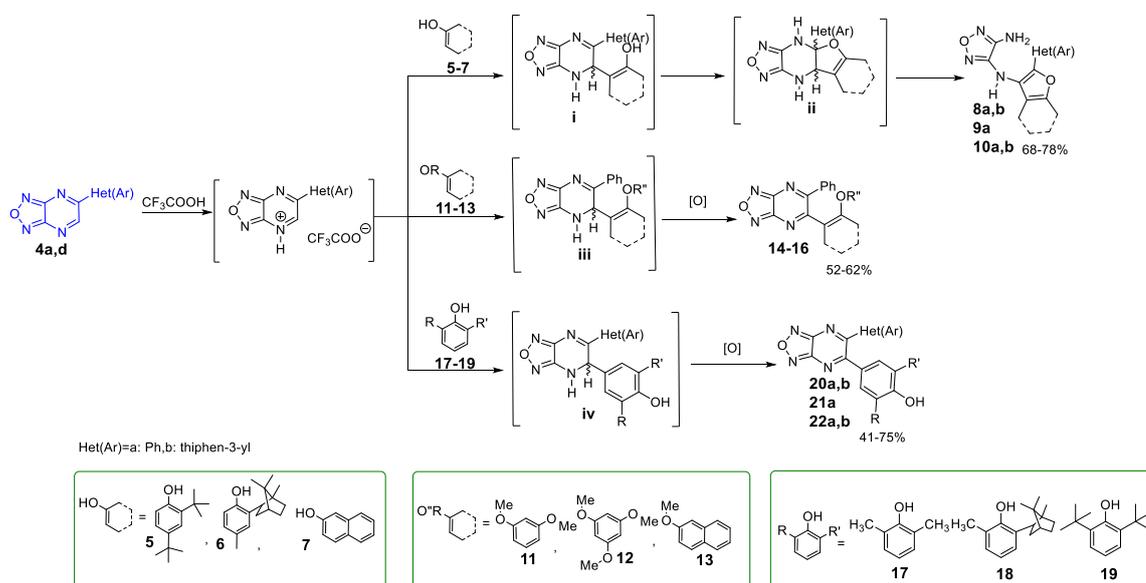


Схема 2.2

В реакциях с 2,6-диметил- (**17**), 2,6-ди-*трет*-бутил- (**18**) и 2-изоборнил-6-метилфенолами (**19**), а также диметиловым эфиром резорцина (**11**), триметиловым эфиром флороглуцина (**12**) и метиловым эфиром 2-нафтола (**13**) происходит авто-окисление 1,2-дигидропиазинов **iii-iv** кислородом воздуха до соответствующих ароматических  $S_N^H$ -продуктов **14-16** (выход от 52 до 62%), **20a,b,21a,22a,b** (выход от 41 до 75%).

В то же время, при взаимодействии с 2,4-ди-*трет*-бутилфенолом (**5**), 2-изоборнил-4-метилфенолом (**6**) и нафтолом-2 (**7**) были получены неожиданные продукты – производные бензо[*b*]фурана-*N*-(2-(гет)арил-5,7-ди-*трет*-бутилбензофуран-3-ил)-фуразан-3,4-диаминами **8a,b** (выход 68 и 71%), *N*-(2-фенил-5-изоборнил-7-метилбензофуран-3-ил)-фуразан-3,4-диамин **9a** (выход 74%) и *N*-(2-(гет)арилнафто[2,1-*b*]фуран-1-ил)-фуразан-3,4-диаминами

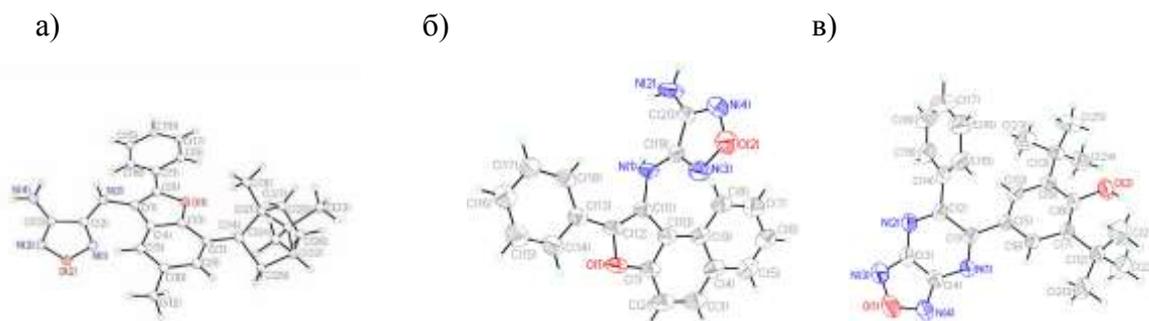
**10a,b** (выход 71 и 78%). Их образование может быть объяснено дальнейшими трансформациями образующихся на первой стадии 1,2-дигидропиразинов **i** в соответствующие 1,2,3,4-тетрагидропиразины **ii**, которые в свою очередь ароматизируются до производных бензофурана **8a,b,9a,10a,b** за счет раскрытия тетрагидропиразинового цикла (Схема 5). По всей вероятности, все реакции фуразанопиразиниевых протонных солей с полифенолами протекают через промежуточное образование соответствующих С-аддуктов **i,iii,iv** в результате присоединения по положению С(5). Однако  $\sigma^H$ -аддукты **i** являются неустойчивыми и претерпевают дальнейшие трансформации.

Различие в поведении промежуточных С-аддуктов может быть объяснено их строением. Фенолы с незамещенным *орто*-положением к ОН-группе выступают в качестве 1,3-С,О-динуклеофилов и дают неустойчивые циклические аддукты **ii**, которые претерпевают дальнейшие превращения в более стабильные ароматические бензофураны **8a,b,9a,10a,b**. В случае фенолов, не имеющих свободного *орто*-положения к ОН-группе, образуются моноаддукты, дальнейшая стабилизация которых протекает за счет образования ароматических фуразанопиразинов **14-16** и **20a,b,21a,22a,b**.

Структура  $S_N^H$ -продукта **22a**, а также открытоцепных продуктов **9a** и **10a** подтверждена данными РСА. Общий вид молекул представлен на рис. 2.1. Соединение **22a** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе симметрии орторомбической сингонии. Фенильный и гидроксифенильный заместители азинового цикла из-за стерического влияния *трет*-бутильных групп некопланарно развёрнуты относительно плоскости пиразинового цикла. Молекулярная упаковка характеризуется наличием ММВС между ОН-группой гидроксифенильного заместителя и азотом азинового цикла, в результате чего молекулы упаковываются в полимерные ленты, вытянутые вдоль оси *Oc*. При этом между 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразиновыми фрагментами молекул соседних цепей возникают укороченные  $\pi$ - $\pi$  контакты (расстояние  $C4..C4 [-x, 1-y, -z]$  3.292 Å, что на 0.108 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса).

Соединение **10a** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе симметрии моноклинной сингонии. Фенильный заместитель бензофуранового цикла развёрнут относительно его плоскости под углом 14.5°, оксадиазольный фрагмент – под углом 69.5°. Посредством ММВС N-H..N типа молекулы упаковываются в полимерные спиральные ленты, расположенные на винтовой оси 2-го порядка. При этом между молекулами лент также наблюдается довольно необычный N-H.. $\pi$  контакт между вторичной аминогруппой молекулы и одним из колец нафталиновой системы (расстояние от центра  $C4C5C6C7C8C9 [x, -1+y, z]$  до атома N1 3.309(7) Å, до атома H1 2.40(6) Å, угол контакта 152(3)°, что сопоставимо с параметрами водородной связи).

Соединение **9a** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе симметрии моноклинной сингонии в виде сольвате с молекулой EtOH. Фенильный заместитель бензофуранового цикла развёрнут относительно его плоскости под углом 13.0°, оксадиазольный фрагмент – под углом 73.2°. Молекулярная упаковка характеризуется наличием системы ММВС с участием ОН-группы EtOH, NH<sub>2</sub>-группы и азотов оксадиазольного цикла, посредством которой молекулы упаковываются в полимерные ленты, вытянутые вдоль оси 0b.



**Рис. 2.1.** Общий вид соединений **9a**(а), **10a**(б), **22a**(в) в тепловых эллипсоидах 50% вероятности по данным PCA.

Далее была изучена прямая, некатализируемая переходными металлами C-N функционализация ряда 5-(гет)арилзамещенных-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов **4a-d** производными пиррола **23** и **24**, индола **25,26,27** и карбазола **33,34,35** (схема 2.4 и 2.5) [131]. Реакции протекали в соответствии с механизмом окислительного ароматического нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$ ) через образование  $\sigma^H$ -аддуктов в виде 5-(гет)арил-6-R-4,5-дигидро-[1,2,5]-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-4-иевых солей и последующее окисление этих дигидросоединений кислородом воздуха (схема 2.3).

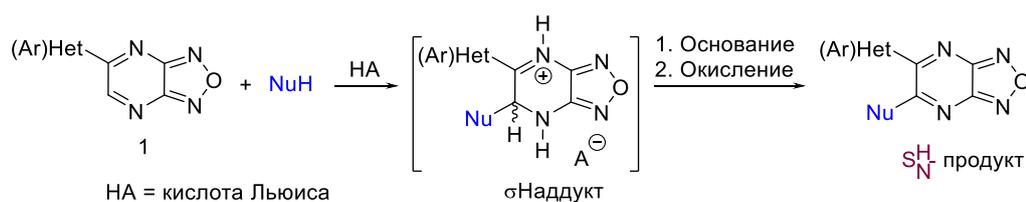


Схема 2.3

Промежуточные  $\sigma^H$ -аддукты выделить не удалось. Поскольку  $S_N^H$ -реакции обычно протекают в условиях кислотного катализа, были использованы кислоты Льюиса, такие как эфират трифторида бора ( $BF_3 \cdot Et_2O$ ), уксусную и трифторуксусную кислоты. Для оптимизации условий реакции был проведен ряд экспериментов путем взаимодействия 5-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **4a** с пирролом (**23**), индолом (**25**), 1-этил-1H-индолом (**27**) и карбазолом (**33**) в присутствии различных катализаторов (таблица 1).

**Таблица 1.** Оптимизация условий реакции **4a** с пирролом, индолами и карбазолом.

Номер	Реакция	Условия <sup>a</sup>	Время (часы)	Выход (%)
1	<b>4a+23</b>	A	24	30
2		B	24	47
3		C	24	н.и.
4	<b>4a+25</b>	A	24	83
5		B	24	59
6		C	24	60
7	<b>4a+27</b>	A	24	71
8		B	24	61
9		C	24	68
10	<b>4a+33</b>	A	48	н.д.
11		B	48	н.д.
12		C	24	59

н.и. – Продукт не был выделен; н.д. – Продукт не детектировался по ТСХ.

<sup>a</sup>Метод А: [1]:[Гетероцикл]:[CH<sub>3</sub>COOH] = 1:1:избыток (ммоль);

Метод В: [1]:[Гетероцикл]:[CF<sub>3</sub>COOH] = 1:1:1 (ммоль);

Метод С: [1]:[Гетероцикл]:[BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O] = 1:1:1 (ммоль).

Установлено, что наилучший выход продукта S<sub>N</sub><sup>H</sup>, в реакции **4a** с пирами достигается при использовании CF<sub>3</sub>COOH, тогда как использование BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COOH приводит к сложным многокомпонентным смесям. Для S<sub>N</sub><sup>H</sup> реакций с индолами оказались применимы все кислоты, однако использование уксусной кислоты дало наилучшие выходы соединений **30-32a-d** (71-83%) (схема 2.4).

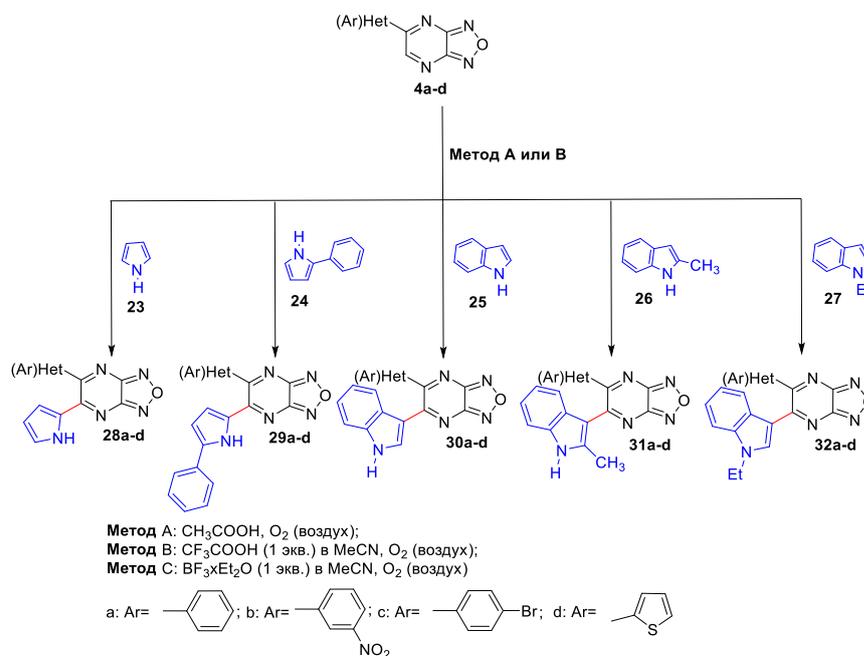


Схема 2.4

Напротив, 5-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин **4a** реагирует с карбазолом **33** только в присутствии BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, в то время как образование S<sub>N</sub><sup>H</sup>-продукта **36a** не

наблюдается после 48 часов при использовании других кислотных катализаторов (по данным ТСХ) (схема 2.5).

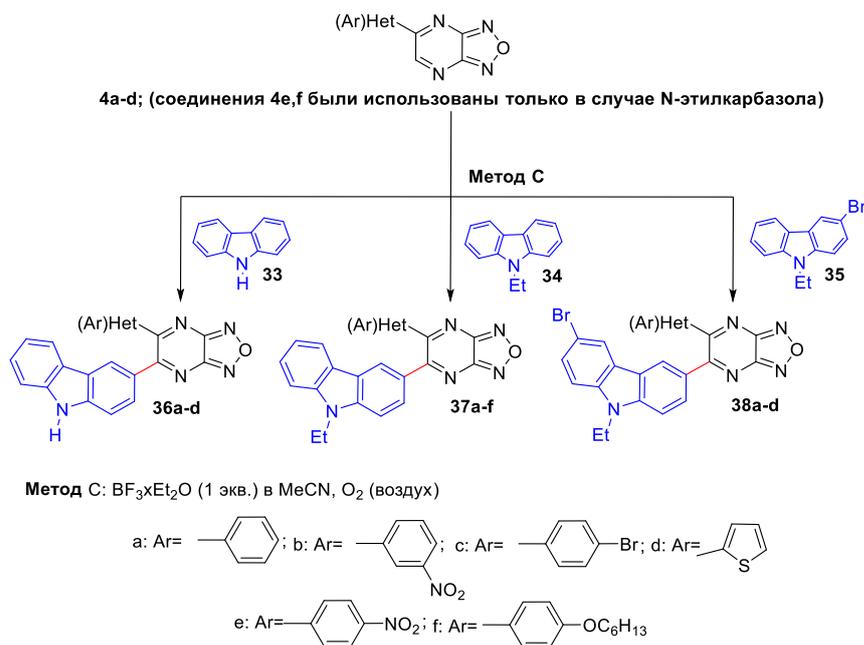
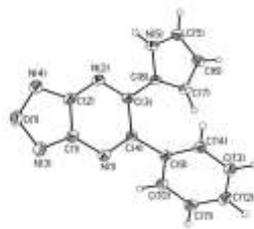


Схема 2.5

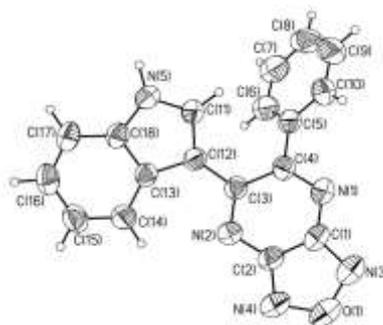
Оптимальные условия, найденные для реакции 5-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиридина **4a** с пирролами, индолами и карбазолами, были применены для C-C-сочетания 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиризинов **4a-f** с теми же нуклеофилами. Обнаружено, что высокоэлектрофильные азины **4a-f** мягко реагируют с пирролами **23,24**, индолами **25-27** и карбазолами **33-35** при комнатной температуре, давая соответствующие продукты **28-32a-d** и **36a-d, 37a-f, 38a-d** с выходами от 31 до 87%. Следует отметить, что структуры продуктов  $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$  **28a, 29d, 30a, 37a, 38a** и **38b** однозначно установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Длины связей и валентные углы соединения **28a** близки к стандартным, некоторые искажения структуры связаны со стерическими затруднениями, создаваемыми заместителями в пиразиновом цикле. Так, согласно данным РСА, в соединении **28a** фенильный цикл развёрнут относительно плоскости пиразинового цикла под углом  $57.3^\circ$ , пиррольный – под углом  $8.4^\circ$ . Структура молекулярных упаковок соединения характеризуется наличием укороченных полярных контактов  $\text{NH} \cdots \text{N}$ , посредством которых молекулы объединены в цепи, ориентированные параллельно оси  $0c$ . Общий вид соединения представлен на рис. 2.2.



**Рис. 2.2** Общий вид соединения **28a** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

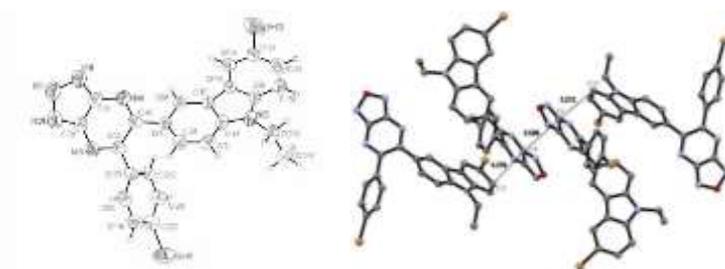
Согласно данным РСА соединение **30a** кристаллизуется из *i*-PrOH в виде сольвата в centrosymmetric пространственной группе. Кристаллическая упаковка образована двумя кристаллографически независимыми молекулами, связанными водородными связями с 1 молекулой спирта. При этом, ввиду больших тепловых параметров молекулы спирта, локализация протона при ОН-группе и связанного с ней протона NH-группы затруднена, протоны помещены в геометрически рассчитанное положение. Общий вид соединения показан на рисунке 2.3. Длины связей и валентных углов обеих молекул близки, тем не менее, они характеризуются существенными различиями в конформациях. В частности, межплоскостной угол между азолоазиновым циклом и фенильным заместителем молекулы 1 составляет  $49.4^\circ$ , молекулы 2 –  $68.4^\circ$ , между индолильным фрагментом и азолоазиновым циклом –  $20.2^\circ$  и  $14.7^\circ$  соответственно. Данные различия, по всей видимости, связаны с разными типами водородных связей, которые образуют данные молекулы.



**Рис. 2.3** Общий вид соединения **30a** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

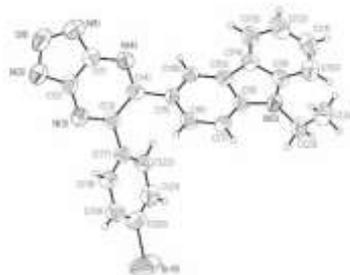
Структура соединений **38c** и **37c** исследована методом РСА, общий вид молекул и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведены на рисунках 2.4 и 2.5, соответственно. Согласно результатам РСА, обе молекулы характеризуются обычными для такого рода соединений величинами длин связей и валентных углов. Кристаллы исследованных соединений относятся к centrosymmetric пространственной группе  $P2_1/c$  моноклинной сингонии. Фенильный фрагмент молекулы соединения **38c** развернут относительно плоскости пиразинового цикла на  $45.99^\circ$ , карбазольный относительно той же

плоскости – на  $48.95^\circ$ , что обусловлено стерическими причинами. В кристалле молекулы соединения **38c** упакованы таким образом, что каждый фуразанопиразиновый фрагмент вовлечен в  $\pi$ -стекинг-овое взаимодействие с фуразанопиразиновым циклом соседней молекулы и с карбозольным фрагментом третьей. При этом реализуются укороченные межмолекулярные контакты с расстоянием от C(2) до плоскости фуразанопиразинового цикла соседней молекулы  $[-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]$   $3.29 \text{ \AA}$ , от C(11) до той же плоскости  $[-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]$  –  $3.21 \text{ \AA}$ .



**Рис. 2.4** Структура соединения **38c** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности. Тетрамерные  $\pi$ -стекированные «бутерброды» в молекулярной упаковке для **38c**. Указаны межфазные расстояния. Расстояния представлены в  $\text{Å}$ .

Конформационная структура молекулы **37c** подобна только что описанной **38c** и характеризуется примерно теми же углами разворота плоскости фенильного ( $44.11^\circ$ ) и карбозольного ( $40.50^\circ$ ) фрагментов относительно плоскости фуразанопиразиновой системы. Однако в кристалле молекулы этого вещества упаковываются иначе, и укороченных контактов, говорящих о  $\pi$ -стекинге, не наблюдается.



**Рис. 2.5** Структура соединения **37c** согласно результатам РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

### 2.1.2 $S_N^H$ -Реакции [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов с литиевыми производными ферроцена и цимантрена.

Стратегия C-Li/C-H сочетаний азагетероциклических соединений также оказалась эффективным подходом к функционализации  $\pi$ -дефицитных гетероаренов [132]. В работе исследована возможность использования 5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов

**4a,b,g** в качестве субстратов в реакциях нуклеофильного замещения водорода с ферроценил- (**39**) и цимантрениллитием (**41**)<sup>2</sup>. При использовании в реакции с ферроцениллитием (**39**), полученным взаимодействием бромферроцена с BuLi в ТГФ при 0 °С, оксадиазолопиразинов **4a,b,g** в качестве π-дефицитных гетероаренов нам удалось получить соответствующие S<sub>N</sub><sup>H</sup> продукты **40a-c** (схема 2.6). 5-(Гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-b]пиразины **4a,b,g** реагируют с ферроцениллитием (**39**) в соотношении 1:1 в сухом ТГФ при 0 °С с образованием соли **v**, которая затем под воздействием влаги воздуха спонтанно гидролизуется до аддукта **vi**. Последний при действии DDQ окисляется до продуктов замещения **40a-c**. Окисление σ<sup>H</sup>-аддуктов **vi** может также происходить спонтанно при участии кислорода воздуха. Отметим, что реакция протекает с более высокими выходами (в среднем на 15%) при использовании в качестве окислителя DDQ. 5-(Гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-b]пиразины **4a,b** аналогично вступают в реакцию с цимантрениллитием (**41**), полученным при металлизировании цимантрена BuLi в ТГФ при –78 °С. Литийпроизводное (**41**) легко взаимодействует с азолазинами **4a,b** с образованием продуктов **42a,b** (схема 2.6).

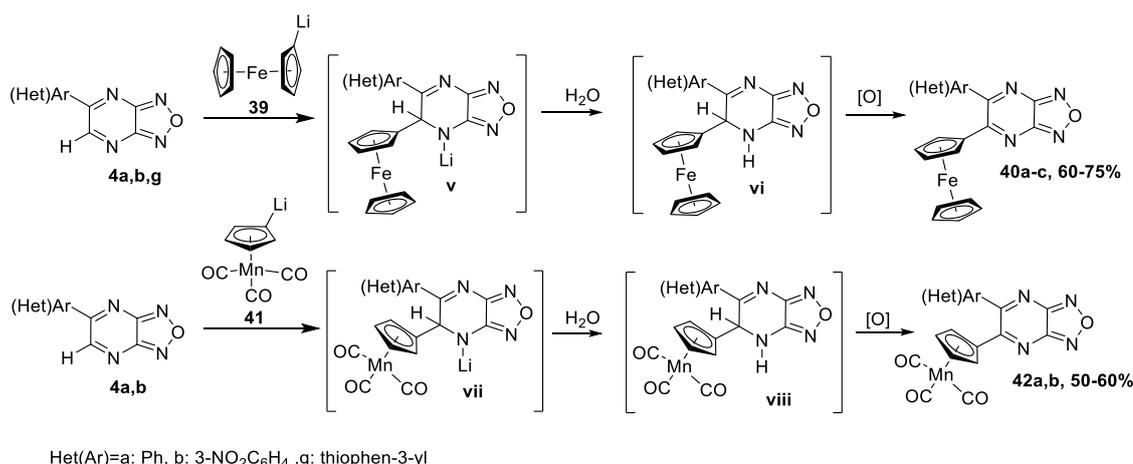
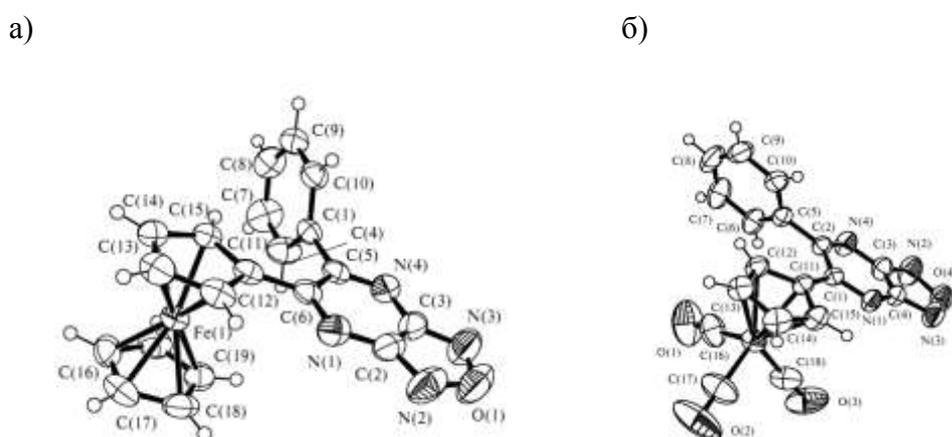


Схема 2.6

После добавления электрофильных реагентов к цимантрениллитию (**41**) при –78 °С реакционную массу выдерживали 1.5 ч при этой температуре, затем температуру постепенно доводили до комнатной. Окисление σ<sup>H</sup>-аддукта **viii** протекает только в присутствии DDQ. При длительной экспозиции реакционной массы на воздухе аддукты **viii** трансформируются в сложную многокомпонентную смесь. Соединения **40a-c** получены с выходами 60-75%, соединения **42a,b** - с выходами 50-60%. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H продуктов

<sup>2</sup> Выражаю признательность академику Чупахину О. Н., д.х.н Утеповой И. А., к.х.н. Мусихиной А. А. за исследование реакций фуранопиразинов с литиевыми производными ферроцена и цимантрена.

**40a-c** фиксируются сигналы протонов монозамещенной ферроценовой системы в виде одного пятипротонного синглета незамещенного цикlopентадиенильного фрагмента ферроцена ( $\delta$  4.1-4.2 м.д.), двух триплетов с интенсивностью в два протона от монозамещенного цикlopентадиенильного фрагмента ( $\delta$  4.4-4.7 м.д.), а также сигналы соответствующих арильных заместителей. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **42a,b** присутствуют характерные сигналы протонов монозамещенного цимантрена в виде двух мультиплетов с интенсивностью в два протона ( $\delta$  4.8-5.2 м.д.), а также сигналы протонов арильных заместителей. В масс-спектрах регистрируются пики молекулярных ионов. Молекулярное и кристаллическое строение полученных производных **40a** и **42a** изучено методом РСА (рис. 2.6).

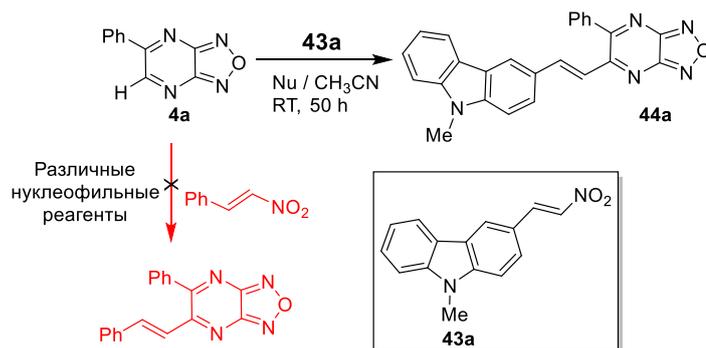


**Рис. 2.6** Структура соединений **40a**(а) и **42a**(б) согласно результатам РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

### 2.1.3 $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$ -Реакции производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов с $\beta$ -нитростиролами (новая версия викариозного замещения водорода).

В развитие методов модификации фуразано[3,4-*b*]пиазинов нами был предложен новый синтетический подход к их арилалкенилированию посредством новой версии викариозного нуклеофильного замещения водорода под действием  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -арилэтилкарбанионов [133], обратимо образующихся при присоединении морфолина к  $\beta$ -нитростиролам по реакции Михаэля. Аналогичная методика синтеза была предложена для получения асимметричных 3-стирилзамещенных производных BODIPY из 3,3'-незамещенных BODIPY и  $\beta$ -нитростиролов в присутствии тиофенола (каталитические количества) и основания [134]. Для понимания химизма реакции и оптимизации её условий в работе были изучены реакции ряда  $\beta$ -нитростиролов с фуразано[3,4-*b*]пиазином (**4a**) с различными нуклеофильными агентами. К сожалению, все попытки инициировать стирилирование фуразано[3,4-*b*]пиазина (**4a**) и некоторых родственных фуразано[3,4-*b*]пиазинов простейшим  $\beta$ -нитростиролом оказались безуспешными (схема 2.7). Было

показано, что только те  $\beta$ -нитростирола, которые несут в ароматическом кольце электронодонорные заместители, способны к дальнейшему элиминированию вспомогательной нитронатной группы из промежуточных  $\sigma^H$ -аддуктов, возникающих в результате присоединения  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -арил- $\beta$ -морфолиноэтилкарбанионов к атому С(6) пиазинового кольца. В частности, это следует из данных по исследованию реакции замещения водорода у атома С(6) в фуразано[3,4-*b*]пиазине (**4a**) с карбазол-3-ил замещенным нитроэтенем **43a** в присутствии тиофенолята калия (генерируемого *in situ* из PhSH и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), вторичных или третичных аминов (схема 2.7, таблица 2).



**Таблица 2.** Зависимость реакции стирилирования **4a** от условий генерации карбанионов

Entry	1*	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Nu</i>	PhSH + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				DBU	DABCO	Et <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> NH	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NH
Выход <b>44a</b> (%)	разл. <sup>a</sup>	следы <sup>b</sup>	следы <sup>b</sup>	21 <sup>b</sup>	разл. <sup>a</sup>	н.р. <sup>b,c</sup>	н.р. <sup>b,c</sup>	н.р. <sup>b,c</sup>	н.р. <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Разложение исходного **4a**

<sup>b</sup> 6 экв. соответствующего амина было использовано

<sup>c</sup> Реакция не идет

\* Ранее опубликованные условия реакции BODIPYs (PhSH + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-crown-6 / DMF, RT) [124]

Обнаружено, что добавление KSPH или 1,8-диазациклоундец-7-ена (DBU) в качестве катализаторов приводит к довольно быстрому и сильному разложению исходного фуразано[3,4-*b*]пиазина **4a**, а также нитроэтененового соединения **43a** (в случае использования DBU) (таблица 2). С другой стороны, оба исходных вещества были выделены в неизменном виде, когда реакцию проводили в течение длительного времени в присутствии третичных аминов, таких как Et<sub>3</sub>N или 1,4-диазацикло[2.2.2]октан (DABCO), а также вторичных ациклических аминов, таких как Et<sub>2</sub>NH или *i*-Pr<sub>2</sub>NH (таблица 2). В тоже время, образование целевого продукта **44a** в реакционной смеси было зафиксировано, когда для катализа использовались вторичные циклические амины. Так продукт **44a** был получен и выделен с умеренным выходом 21% в случае, когда в качестве

катализатора использовался морфолин (таблица 2), в то время как в экспериментах с пиперидином или пирролидином были обнаружены только следы того же самого продукта **44a** (контроль ТСХ). Условия реакции, приемлемые для арилетэнилирования фуразано[3,4-*b*]пиразина **4a**, были использованы для получения ряда С(6)-стирилованных фуразано[3,4-*b*]пиразинов (СФП) из 5-(гет)арилфуразано[3,4-*b*]пиразинов (ФП) и нитроэтенон (НЭ) **43a-d**, содержащих  $\pi$ -донорные ароматические фрагменты (схема 2.8, таблица 3)

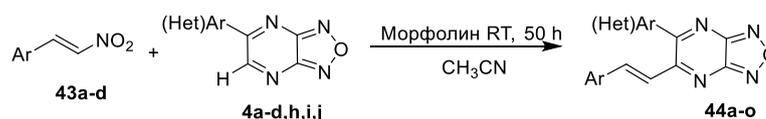
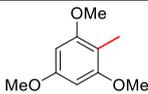
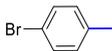
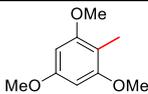
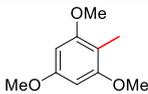
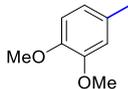
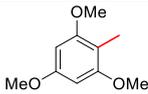
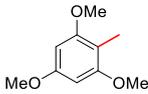
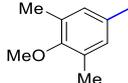
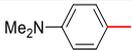
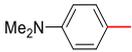


Схема 2.8

Таблица 3. Выходы и температуры плавления фуразано[3,4-*b*]пиразинов **44a-o**

Эксперимент	СФП	НЭ	Ar–	ФП	(Het)Ar–	Выход (%)	Т.пл. (°C)
1	<b>44a</b>	<b>43a</b>		<b>4a</b>	Ph–	21	271-272
2	<b>44b</b>	<b>43a</b>		<b>4d</b>		40	286-287
3	<b>44c</b>	<b>43a</b>		<b>4c</b>		34	289-290
4	<b>44d</b>	<b>43a</b>		<b>4i</b>		17	285-286
5	<b>44e</b>	<b>43a</b>		<b>4j</b>		31	282-283
6	<b>44f</b>	<b>43b</b>		<b>4a</b>	Ph–	15	241-242
7	<b>44g</b>	<b>43c</b>		<b>4a</b>	Ph–	19	253-254
8	<b>44h</b>	<b>43c</b>		<b>4b</b>		11	263-264

9	<b>44i</b>	<b>43c</b>		<b>4c</b>		26	268-269
10	<b>44j</b>	<b>43c</b>		<b>4d</b>		27	291-292
11	<b>44k</b>	<b>43c</b>		<b>4h</b>		32	262-263
12	<b>44l</b>	<b>43c</b>		<b>4m</b>		31	291-292
13	<b>44m</b>	<b>43c</b>		<b>4i</b>		21	264-265
14	<b>44n</b>	<b>43d</b>		<b>4d</b>		31	258-259
15	<b>44o</b>	<b>43d</b>		<b>4c</b>		46	244-245

Соединения **44a-o** были синтезированы с использованием найденных условий реакции. Тем не менее, во всех реакциях наблюдалась значительная трансформация исходных субстратов, в результате чего фуразано[3,4-*b*]пиперазины **44a-o** удалось выделить с низкими или умеренными выходами (см. таблицу 3). Разложение фуразанопиперазинов может быть объяснено необратимым раскрытием пиперазинового кольца, которое происходит при обработке *S*- или *N*-нуклеофилами. На схеме 2.9 представлен предполагаемый механизм образования стирилированных производных фуразано[3,4-*b*]пиперазинов **44a-o** (путь А), а также конкурентное разрушение структуры исходных соединений путем нуклеофильной атаки морфолина на С(6)-атом фуразано[3,4-*b*]пиперазиновой системы (путь Б). Как и ожидалось, элиминирование морфолина из промежуточного соединения **x** способствуют электронодонорные заместители в ароматическом фрагменте нитростиролов, тем самым давая аргумент в пользу механизма, показанного на схеме 2.9.

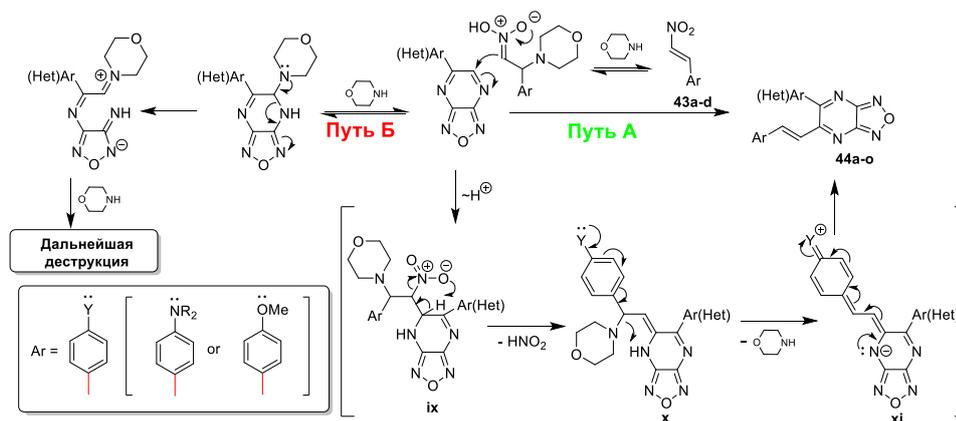


Схема 2.9

Стоит отметить, что фуразано[3,4-*b*]пирозины **44a-o** могут быть легко выделены фильтрацией из реакционных смесей и не требуют дальнейшей очистки (по данным  $^1\text{H}$  ЯМР). Продукты **44a-o** были получены в виде кристаллических веществ, имеющих металлический блеск и цвет от темно-красного до черного. Для них характерна высокая температура плавления и плохая растворимость в большинстве органических растворителей. Кроме того, следует отметить, что арилэтилирование 5(гет)арил-фуразано[3,4-*b*]пирозинов **4a-d,h,i,j** приводит к образованию термодинамически устойчивых продуктов с исключительно *транс*-конфигурацией двойной связи C=C. Действительно, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **44a-o** обнаружены два характерных дублета протонов этиленового мостика с характерными значениями констант спин-спинового взаимодействия  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  15–16 Гц, которые находятся в хорошей корреляции с литературными данными о константах  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  для соединений, имеющих двойную связь C=C с *транс*-конфигурацией атомов водорода [135]. Наконец, структура фуразано[3,4-*b*]пирозина **44a** была однозначно доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 2.7).

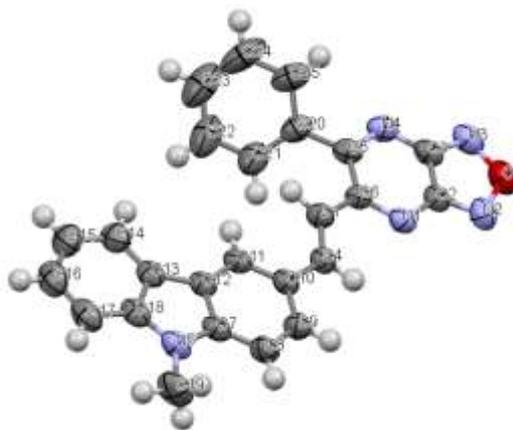


Рис 2.7. Структура соединения **44a** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

### 2.1.4 Построение новых 5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов.

С целью изучения влияния азолоаннелирования на фотофизические свойства был разработан способ синтеза новых конденсированных систем, а именно 5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов [136]. Хорошо известно, что аннелирование имидазольного цикла к пиразиновому приводит к значительному улучшению фотофизических свойств конденсированных соединений [137].

На первом этапе нами была поставлена задача разработать эффективный подход к трициклическим 5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинам. С этой целью исследовано взаимодействие амидинов с 5,6-дихлор-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*] пиразином (схема 2.10). Не удивительно, что реакция монозамещенных амидинов (ацетамидин и бензамидин) с дихлор фуразанопиразином **48** приводила к сложным многокомпонентным смесям. Однако взаимодействие **48** с дизамещенными амидинами **47a-c**, которые были получены с использованием известной методики [138], позволило выделить целевые 5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразины **49a-c** с умеренными выходами (схема 2.10).

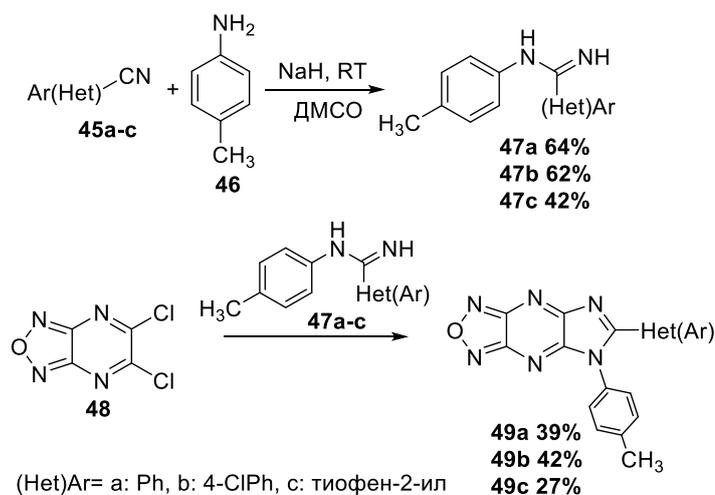


Схема 2.10

Для увеличения выходов целевых соединений **49** был предложен встречный синтез 6-замещенных-5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*] пиразинов. На первом этапе были синтезированы асимметричные диаминопроизводные фуразано[3,4-*b*]пиразинов **50a,b** путем последовательного замещения атомов хлора в пиразиновом кольце (схема 2.11). Получающиеся асимметричные диамины **50a,b** были вовлечены в реакции конденсации с различными электрофилами. Однако конденсация с хлорангидридами кислот, альдегидами и пропионовым ангидридом не привела к образованию целевых продуктов. В результате реакции **50a,b** с триэтилортоформиатом в кислых условиях, а также в ацетонитриле в

присутствии трифторуксусного ангидрида были получены дигидропроизводные 5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]-оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов **51a,b** и **52** (схема 2.11). Попытки превратить полученные О-аддукты в ароматические соединения оказались безуспешны, по видимому вследствие деструкции аддуктов. Структуры всех продуктов были подтверждены на основе данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а для **52** данными рентгеноструктурного анализа (рис. 2.8).

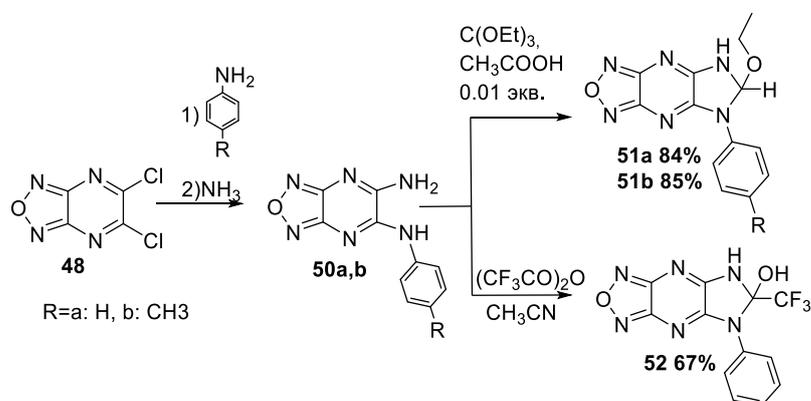


Схема 2.11

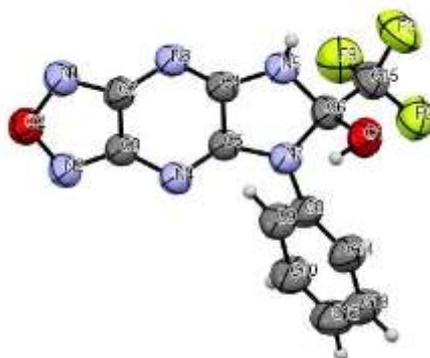


Рис.2.8 Структура соединения **52** согласно результатам РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

Мы предположили, что в кислых условиях аддукты **51a,b** способны диссоциировать с образованием соответствующих карбокатионов. Основываясь на этом предположении, мы попытались перехватить получающиеся в результате интермедиаты путем взаимодействия с рядом нуклеофилов. Предполагалось, что реакция начинается с протонирования атома кислорода этоксигруппы. Затем происходит элиминирование спирта с образованием карбокатиона **xii** с последующей атакой нуклеофилов и образованием  $\sigma^{\text{H}}$ -аддуктов **xiii**. Дальнейшая их ароматизация приводит к образованию целевых 5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]-пиразинов **49aa-aj**, **49ba-bh** (таблица 5). Процесс ароматизации происходит гладко на воздухе, причём промежуточные  $\sigma^{\text{H}}$ -аддукты **xiii** не были выделены. Предполагаемый механизм показан на схеме 2.12). Структуры продуктов **49** были доказаны на основе данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также рентгеноструктурного анализа, выполненного для

2,6-ди-трет-бутил-6-(5-фенил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин-6-ил)фенола **49aa** (рис. 2.9)

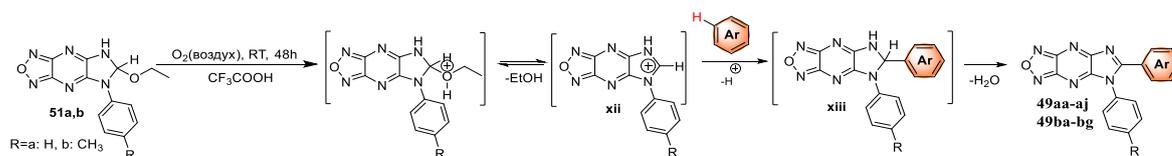


Схема 2.12

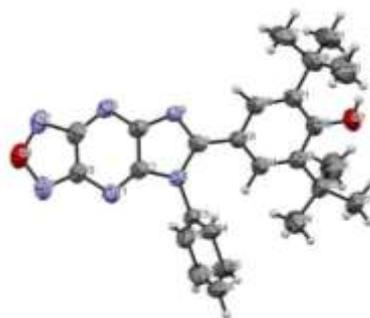
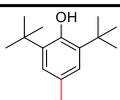
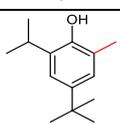
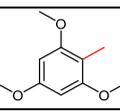
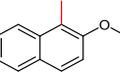
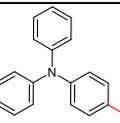
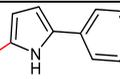
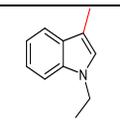
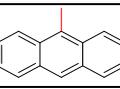
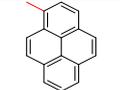


Рис 2.9 Структура соединения **49aa** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

Таблица 5 Выходы 5-(гет)арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]-пирозинов **49aa-aj, 49ba-bh**

Продукт	R		Выход, %
<b>49aa</b>	H		69
<b>49ab</b>	H		61
<b>49ac</b>	H		52
<b>49ad</b>	H		62
<b>49ae</b>	H		62
<b>49af</b>	H		76
<b>49ag</b>	H		64
<b>49ah</b>	H		61
<b>49ai</b>	H		68

<b>49aj</b>	H		65
<b>49ba</b>	CH <sub>3</sub>		57
<b>49bb</b>	CH <sub>3</sub>		56
<b>49bc</b>	CH <sub>3</sub>		45
<b>49bd</b>	CH <sub>3</sub>		53
<b>49be</b>	CH <sub>3</sub>		60
<b>49bf</b>	CH <sub>3</sub>		78
<b>49bg</b>	CH <sub>3</sub>		69

### 2.1.5 Построение новых полициклических систем с использованием внутримолекулярной C-H-функционализации.

Для построения полициклических гетероароматических систем на основе дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина была разработана схема прямой внутримолекулярной C-H-функционализации [139, 140]. Поскольку синтез исходных несимметричных 1,2-дикарбонильных соединений, необходимых для конденсации, является трудоемкой задачей, на первом этапе нами были синтезированы производные 5-((1,1'-бифенил)-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **54a**. Проводя реакцию 5-(2-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **4k** с фенилбороновой кислотой **53a** нами был получен первый кандидат для проведения внутримолекулярного C-C сочетания-5-((1,1'-бифенил)-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло [3,4-*b*]пиразин **54a** (реакция Сузуки, схема 2.13). Оптимизация условий проведения реакции показала, что Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в сухом 1,4-диоксане дает продукт **54a** с наилучшим выходом (таблица 6).

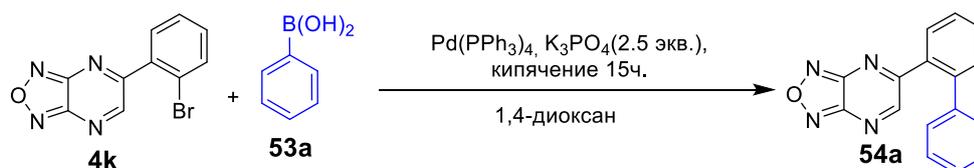


Схема 2.13

**Таблица 6.** Оптимизация условий реакции Сузуки.

Эксперимент	Pd катализатор / лиганд (экв.)	Основание (2.5 экв.)	PhB(OH) <sub>2</sub> (экв.)	Растворитель	Выход (%)
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (5 моль %)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.0	1,4-диоксан - H <sub>2</sub> O (5:1)	16
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (10 моль %)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.0	1,4-диоксан - H <sub>2</sub> O (5:1)	45
3	Pd(OAc) <sub>2</sub> (5 моль %)/PPh <sub>3</sub> (10 моль %)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	1,4-диоксан	17
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (5 моль %)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.2	1,4-диоксан	66

На основании полученных результатов было исследовано структурное разнообразие различных арилбороновых кислот **53a-h**. Как показано на схеме 2.14, широкий ряд моно-, ди- и тризамещенных фенилбороновых кислот, несущих как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы, могут реагировать с фуразанопиразином **4k**, давая соответствующие 5-бис(арил)-замещенных[1,2,5] оксадиазоло[3,4-*b*]пиразины **54a-h**. Как видно, электронный характер заместителей фенилбороновых кислот не влияет на их реакционную активность. Во всех случаях реакция протекала гладко, давая желаемые продукты **54a-h** с хорошими выходами 51-82% (схема 2.14).

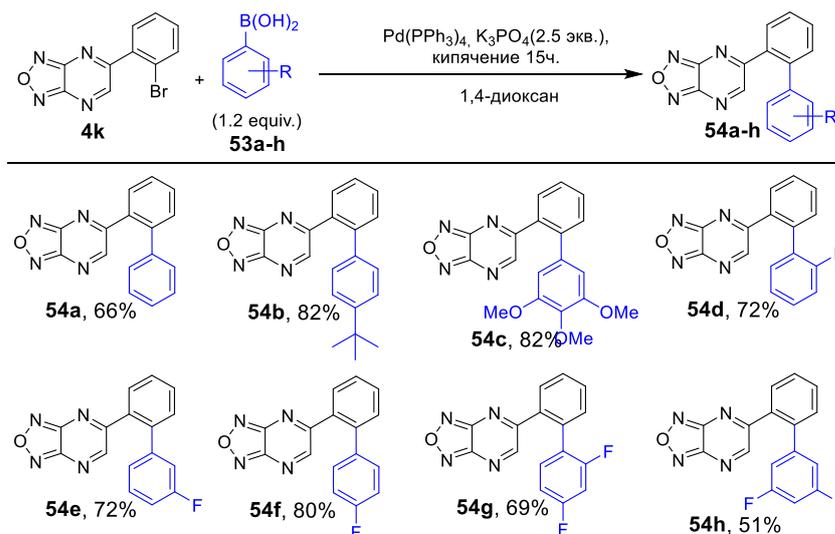


Схема 2.14

Далее соединения **54a-h** вовлекались в среде CF<sub>3</sub>COOH в реакцию внутримолекулярной циклизации, ведущую к соответствующим 9,13-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалинам **55a-h** важная роль CF<sub>3</sub>COOH была установлена ранее [130]. Промежуточные продукты **55a-h** выделялись в виде белых порошков с хорошими выходами 56-95%. Примечательно, что соединения **55b,d** не были выделены в чистом виде из-за высокой растворимости в CF<sub>3</sub>COOH. В этих случаях растворитель удаляли и содержащиеся в остатке дигидрохиноксалины окисляли до желаемых 1,4-дiazотрифениленов **56b,d** без дополнительной очистки. Следует отметить, что 2,4-дифтор-9,13-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (**55g**) не

образуется в данных условиях реакции. Мы полагаем, что это связано с несогласованным отрицательным индуктивным эффектом двух атомов фтора, который ослабляет внутримолекулярную электрофильную атаку на 1,1'-бифенильные заместители. Полученные 9,13-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалины **55a-f,h** были окислены с помощью  $K_3Fe(CN)_6$  в спиртовом растворе NaOH в течение 24 часов. В результате окисления получены целевые дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалины **56a-f,h** с высокими выходами 69-96% (схема 2.15).

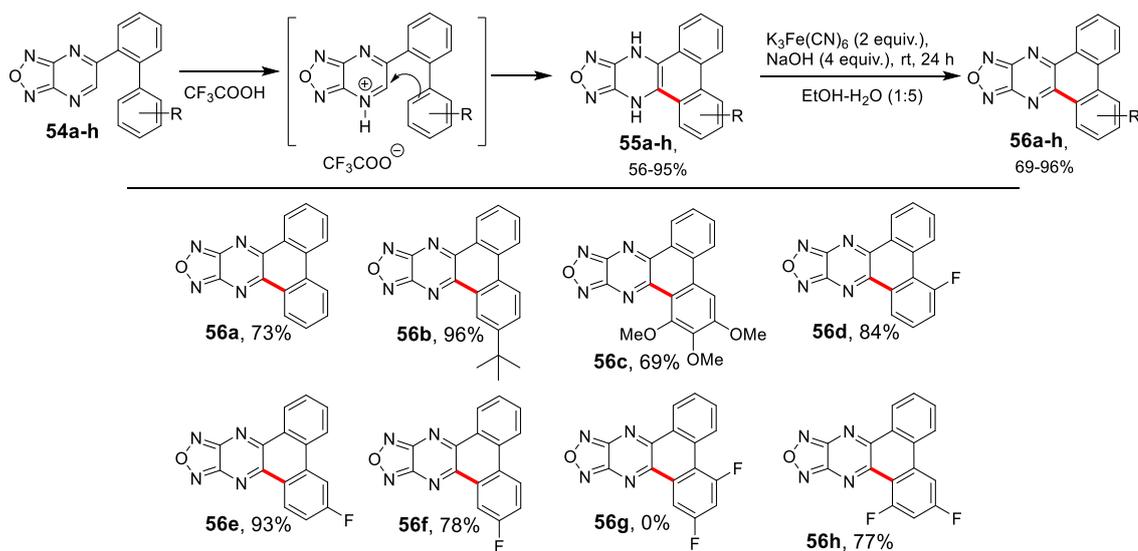
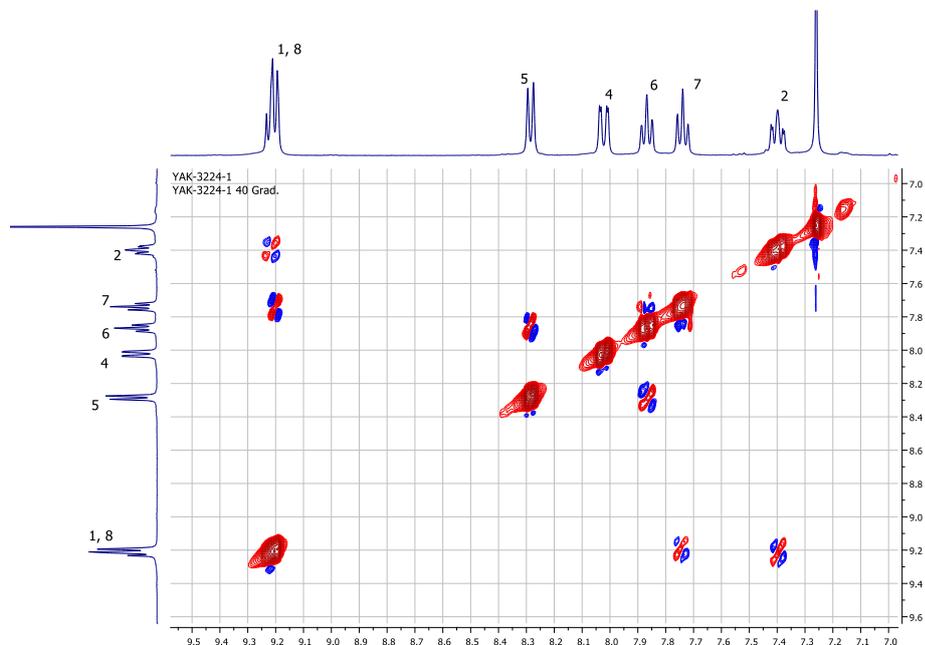
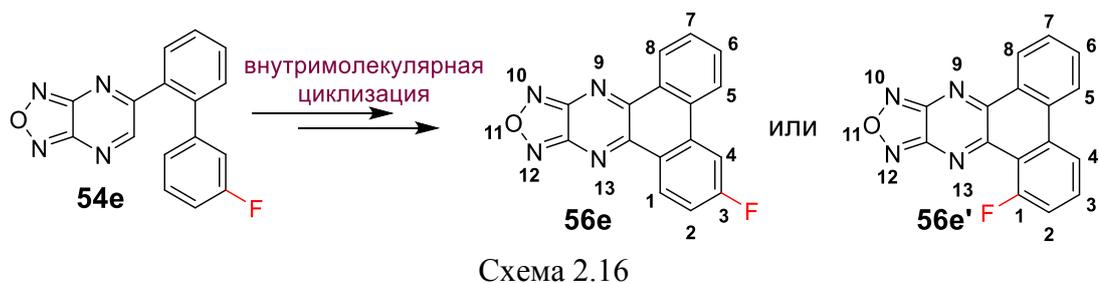


Схема 2.15

При циклизации соединения **54e** возможно образование двух региоизомерных продуктов, которые различаются расположением атома фтора при C(1) или C(3) атоме углерода (схема 2.16). Чтобы однозначно подтвердить структуру полициклического соединения **56e** или **56e'**, для этого соединения был записан двумерный спектр NOESY (рис. 2.10)<sup>3</sup>. Для структуры **56e'** в спектре NOESY следует ожидать перекрестных пиков, обусловленных пространственными взаимодействиями протонов H(2), H(3) и H(4), образующих общую систему. Кроме того, в этом случае взаимодействовать с соседними протонами H(2) и H(4) должен и протон H(3). Однако в эксперименте NOESY не было обнаружено ни одного перекрестного пика с любым из соседних протонов для протона H(4). Кроме того, для других протонов ароматической системы H(1) и H(2) наблюдались взаимодействия только друг с другом. Эти данные однозначно подтверждают структуру **56e**.

<sup>3</sup> Выражаю признательность заведующему лабораторией структурных исследований и физико-химических методов анализа УрФУ к.х.н. Ельцову О. С., руководителю ЦКП «САОС» ИОС УрО РАН к.х.н. Кодессу М. И., сотрудникам ЦКП «САОС» Ежиковой М. А., Маточкиной Е. Г. за проведение ЯМР исследований

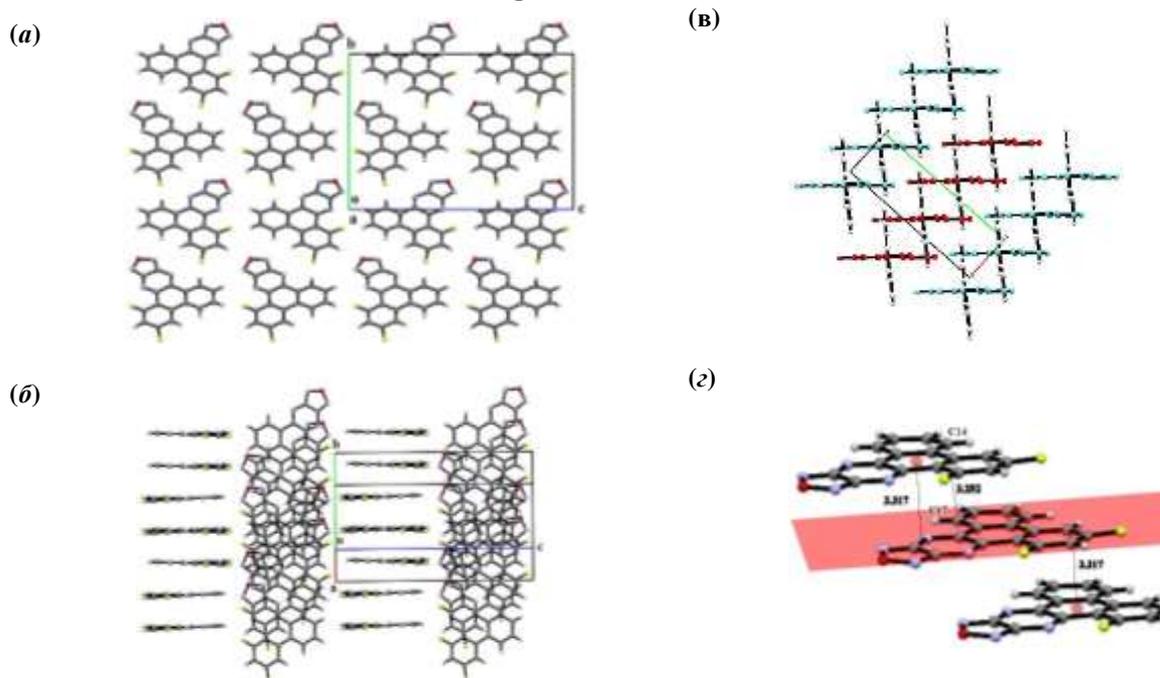


**Рис. 2.10** 2D ЯМР NOESY (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) спектр продукта **56e** при 313К.

Примечательно также, что структура **56h** была доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (рис.2.11). Согласно данным РСА, соединение **56h** кристаллизовалось в нецентросимметричной пространственной группе. Полициклическая система является плоской (рис. 2.12). Фторарильный фрагмент разупорядочен в плоскости с коэффициентом заполнения 0,85/0,15. Средние расстояния длин связей и величины углов в этой молекуле близки к стандартным. В кристалле молекулы образуют скрученные наклонные стопки (рис. 2.12а-в), при этом расстояние между соседними молекулами составляет около 3,3 Å (рис. 2.12г), что близко к расстоянию между слоями в графите (3,35 Å) и характерно для ярко выраженного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между ароматическими кольцами. Эти результаты позволяют предположить, что другие аналогичные полициклы **56a,c-f** без объемной подпирющей *tert*-бутильной группы также могут обладать сильными межмолекулярными  $\pi$ - $\pi$ -стэкингом. Действительно, для веществ **56d**, **56e** и **56h** наблюдалась относительно плохая растворимость, что отражает сильные  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия.



**Рис 2.11** Структура соединения **56h** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.



**Рис. 2.12** Молекулярная упаковка **56h** в плоскости [100] (а), вдоль плоскости [8 24 0] (б) и в плоскости [001] (в). Фрагмент стэкинга с межфазными расстояниями в Å (з)

Опираясь на реакционную способность 5-*бис*(арил)-замещенных[1,2,5]-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов **54a-h**, производные фуразанопиридина были выбраны в качестве основных предшественников арилзамещенных 5*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индолов **58** [141].

Показано, что реакция 5-(2-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*] пиридина **4k** с анилином **57a** в условиях реакции Бухвальда-Хартвига дает 5-фенил-5*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*] индол **58a** (схема 2.17). В результате оптимизации условий данной реакции было установлено, что трициклогексилфосфин ( $\text{PCu}_3$ ) дает лучшие выходы, чем другие лиганды. Таким образом, наилучшими условиями для проведения реакции Бухвальда-Хартвига было использование: ацетата палладия и трициклогексил фосфина с фосфатом калия (в качестве основания) при кипячении в толуоле в атмосфере аргона в течение 30 ч. (таблица 7).

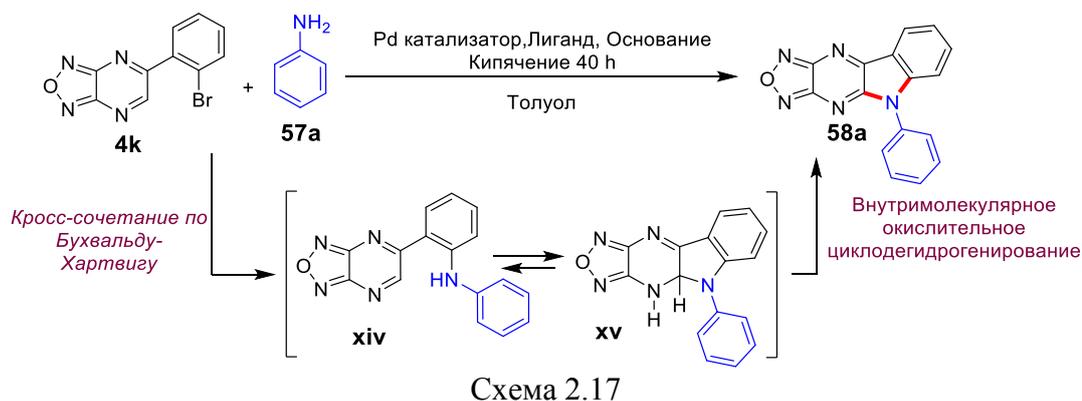


Таблица 7. Оптимизация условий реакции синтеза **58a**.

Эксперимент	Pd катализатор (экв.)	Лиганд (20 моль%)	Основание (2.5 экв.)	Растворитель	Выход <b>58a</b> (%)
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (5 mol. %)	-	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4-dioxane	0
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (10 mol.%)	-	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4-dioxane	9
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (10 mol. %)	PPh <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4-dioxane	15
4	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> (10 mol. %)	PCy <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4-dioxane	28
5	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol.%)	XantPhos	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4-dioxane	35
6	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol.%)	XPhos	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4-dioxane	33
7	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol.%)	PCy <sub>3</sub>	DABCO	1,4-dioxane	0
8	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol.%)	PCy <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4-dioxane	35
9	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol.%)	PCy <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4-dioxane	40
10	Pd(OAc) <sub>2</sub> (10 mol.%)	PCy <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	toluene	45

Применяя оптимальные условия мы изучили границы применимости данного домино-процесса C–N-аннелирования с различными анилинами **57b-i** и бензиламином **57j**. Результаты показали, что аннелирование индольного фрагмента проходит с сопоставимыми выходами для анилинов, содержащих как электроноакцепторные, так и донорные заместители. Однако домино реакции со стерически затрудненными *орто*- **57b,f** и *мета*-замещенными **57c,g** анилинами приводили к 5-арил-5*H*-[1,2,5]оксадиазол[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*] индолам **58b,c,f,g** с более низкими выходами, чем с незамещенным **57a** и *пара*-замещенными **57d,h** анилинами (схема 2.18). Аналогично, реакции соединения **4k** с алкиламинами в оптимизированных условиях (таблица 7) приводили к образованию многокомпонентных трудноразделимых смесей. Исключением является синтез продукта **58j**, полученного взаимодействием с бензиламином, с выходом 59%. Структуры 5*H*-[1,2,5]оксадиазол[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индолов **58a-j** подтверждаются данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также были однозначно установлены с помощью рентгеноструктурного анализа, выполненного для монокристаллического образца производного **58i** (рис. 2.13).

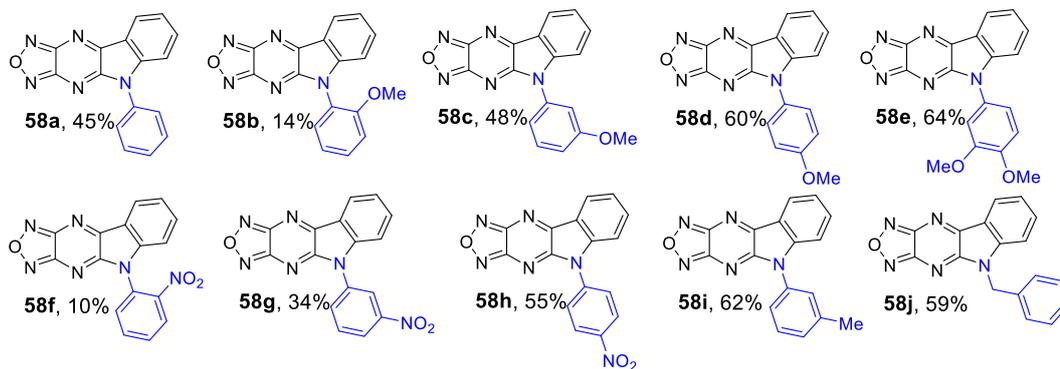
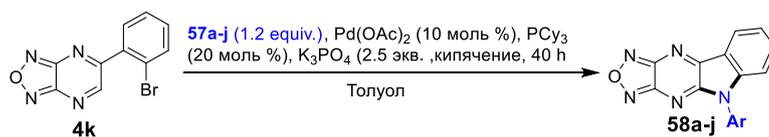
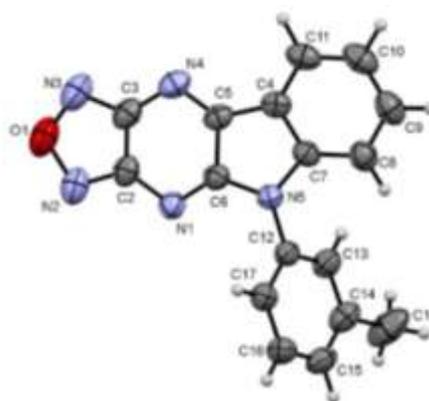


Схема 2.18

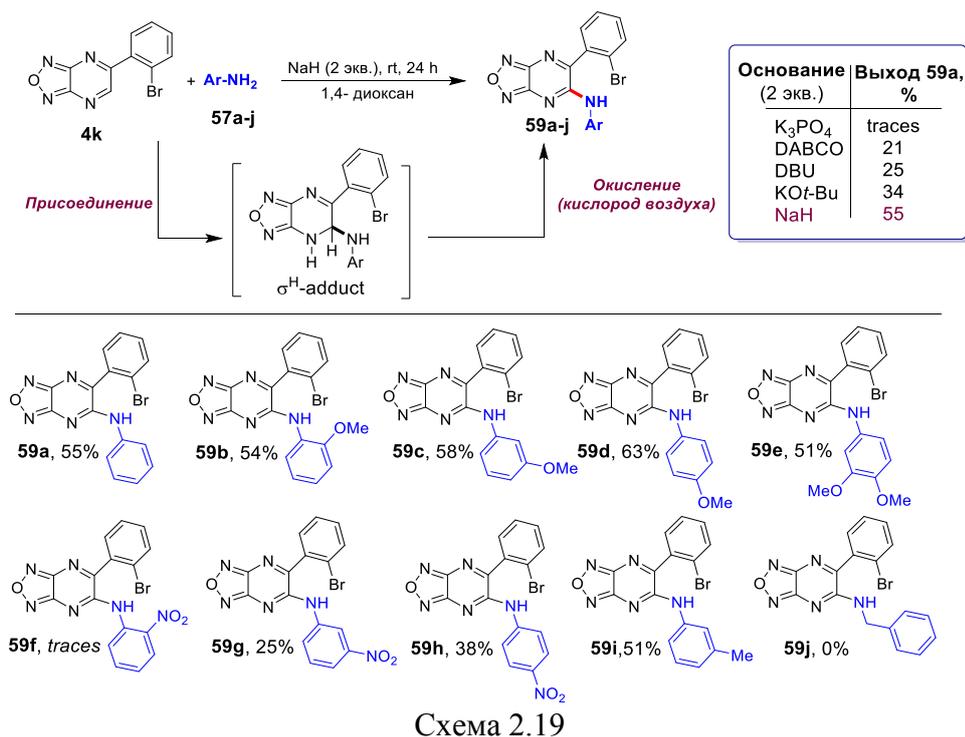


**Рис. 2.13** Структура соединения **58i** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

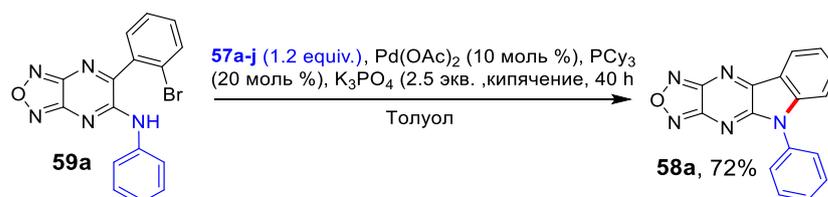
Вероятный механизм реакции представлен на схеме 2.17. Реакция между **4k** и анилином **57a** дает продукт аминирования **xiv** по Бухвальду-Хартвигу с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой по положению С(6) фуразанопиразина. Последующее окисление промежуточного соединения **xv** кислородом воздуха дает полициклическую систему **58a**.

Чтобы подтвердить эту гипотезу, мы провели реакции фуразанопиразина **4k** с анилином **57a** без палладиевого катализатора, а только в присутствии различных оснований. Показано, что при отсутствии катализа переходными металлами протекает реакция прямого ариламинования фуразанопиразинов, приводящая к  $S_N^H$ -продукту **59a** с максимальным выходом 54%, достигаемом в присутствии гидроксида натрия в качестве основания (схема 2.19). Использование этих условий позволило получить широкий спектр соответствующих  $S_N^H$ -продуктов, вовлекая субстрат **4k** в реакцию с той же серией аминов **57a-j**. Предполагается, что в этих реакциях С–Н функционализация пиразинового кольца

происходит путем нуклеофильного замещения водорода по двухступенчатому механизму «присоединение-окисление».



Для увеличения выхода полициклических соединений **58**, мы провели реакцию циклизации **59a** в наилучших условиях, найденных нами для аминирования по Бухвальду-Хартвигу (схема 2.20). Выход продукта внутримолекулярного C-N сочетания составил 72%, а общий выход **58a** в результате реализации двух последовательных стадий из соединения **4k** достиг только 40%.



Предложенный подход к построению индоло[2,3-*b*]пиазинового остова также был успешно применен для синтеза новой гетероциклической системы 8-фенил-8*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[2,3-*e*]пиазина (**61**) (схема 2.21). Следует отметить, что продуктом реакции 5-(3-бромтиофен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазина **4l** с анилином **57a** являлся не только 8-фенил-8*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[2,3-*e*]пиазин (**61**), но и промежуточное соединение **60**, выделение которого подтверждает предположение о том, что на первой стадии домино процесса происходит реакция Бухвальда-Хартвига, а уже затем внутримолекулярная S<sub>N</sub><sup>H</sup>-реакция.

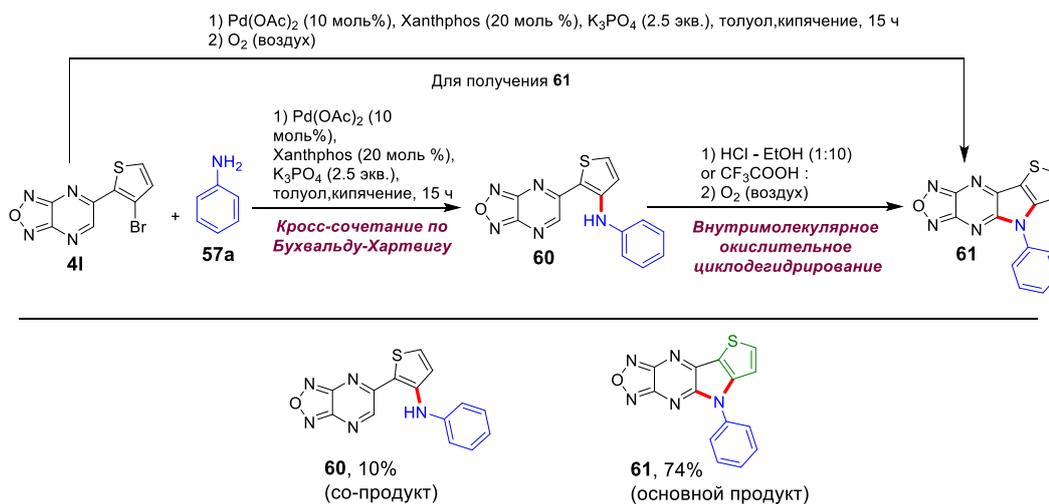


Схема 2.21

Таким образом, в реакциях солей пиразиния с фенолами наряду с образованием традиционных S<sub>N</sub><sup>H</sup>-продуктов нуклеофильного ароматического замещения водорода, обнаружены тандемные реакции, приводящие к продуктам раскрытия 1,4-диазинового цикла. Реакция идет по одному из возможных путей в зависимости от природы и расположения заместителей в фенольном производном. Методология S<sub>N</sub><sup>H</sup> также показала свою эффективность в модификации 6-(гетеро)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов под действием производных пиррола, индола или карбазола. Прямое C-C сочетание ферроценил- и цимантрениллития с 5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинами является примером удобной стратегии некатализируемого C-C сочетания с использованием активации нуклеофила. Получены основные характеристики продуктов S<sub>N</sub><sup>H</sup>-реакции, а также кристаллографические данные о пространственном строении синтезированных оксадиазолопиразинилферроценов и -цимантренов. Разработана удобная методика стирилирования 5-(гет)арилфуразано[3,4-*b*]пиразинов под действием β-нитростиролов, несущих электронодонорные заместители в ароматическом кольце в присутствии морфолина.

Исследован удобный подход к конструированию производных дибензо[*f*, *h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина на основе реакции Сузуки с последующим аннелированием с помощью реакций внутримолекулярного окислительного циклодегидрирования. Исследованы способы построения [1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индолов и их гетероаналогов, несущих различные заместители в пиррольном фрагменте, с использованием домино-Pd-катализируемых процессов включающих реакцию Бухвальда-Хартвига.

## 2.2 Фотофизические свойства производных фуразанопиразина и их имидазоаннелированных аналогов.

Органические полупроводники на основе производных карбазола широко изучались в качестве материалов для оптоэлектронных устройств, таких как фоторецепторы, фосфоресцентные органические светодиоды и тонкопленочные органические транзисторы [142–146]. Исходя из этого в работе были исследовали фотофизические свойства карбазолзамещенных фуразано[3,4-*b*]пиразинов **36a-d** и **37a-f** [131]. УФ-видимые спектры поглощения **36a-d** (рисунок 2.14) и **37a-f** (Рис. П.1.1–П.3.6 в Приложении 1), и другие спектральные характеристики представлены в таблице 8<sup>4</sup>.

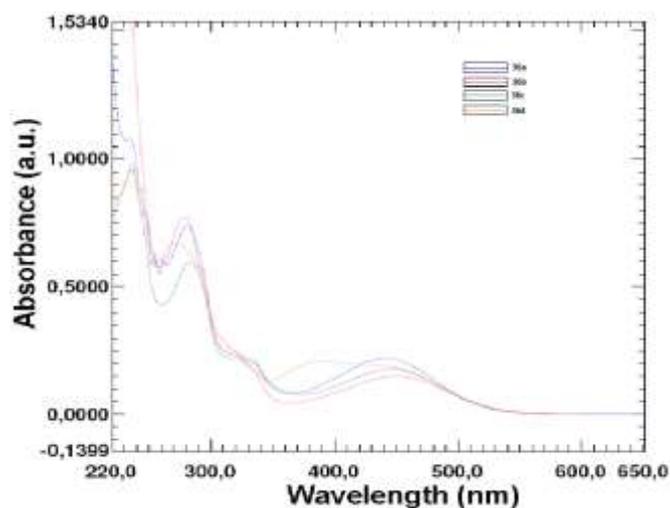


Рис. 2.14 УФ-спектры соединений **36a-d**.

Карбазолилзамещенные [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразины показывают длинноволновую полосу поглощения в диапазоне 440-460 нм, которая связана с внутримолекулярным переносом заряда от электронодонорного фрагмента (карбазол) к акцептору электронов (пиразиновое кольцо). В общем, эти максимумы смещены батохромно в следующей последовательности: **36a** (**37a**), **36c**, (**37c**), **36b** (**37b**), **36d** (**37d**). Батохромный сдвиг предположительно связан с введением атома брома [**36c** (**37c**) по сравнению с **36a** и **37a**]. С другой стороны, батохромный сдвиг подразумевает повышенную степень конъюгации, возникающую из-за тиофенового заместителя относительно фенильных заместителей [**36d** (**37d**) по сравнению с **36a-c** (**37a-c**)] или влияния NO<sub>2</sub>-группы [**36b** (**37b**) по сравнению с **36a** (**37a**) и **36c** (**37c**)]. Кроме того положение NO<sub>2</sub>-группы также приводит к сдвигу **37f** (**37b**). Батохромный сдвиг в максимумах поглощения при переходе от неалкилированных **36a-d** к производным *N*-этилкарбазола **37a-d** объясняется донорно-акцепторным характером молекул **36** и **37**, возникающим при введении этильной группы в

<sup>4</sup> Выражаю признательность к.х.н. Жилиной Е. Ф. (ИОС УрО РАН) за исследование оптических свойств соединений.

карбазольный фрагмент. Соединения **36a-d** и **37a-d** визуально демонстрируют флуоресценцию в растворе ацетонитрила, которая не может быть количественно описана, потому что квантовые выходы флуоресценции этих соединений были ниже 1,00% в растворе (в качестве стандарта использовали раствор сульфата хинина в 0.1 N серной кислоте, для которого  $\Phi = 0.55$ ) [147].

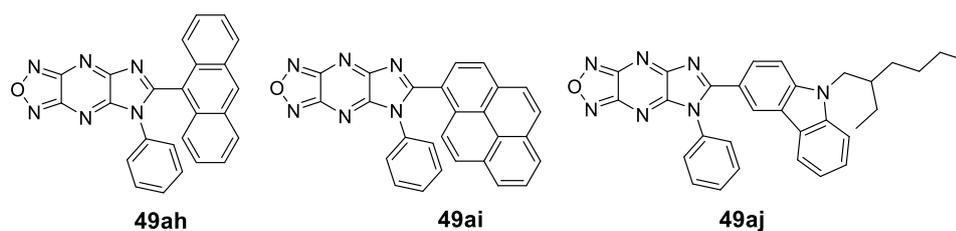
**Таблица 8** Спектральные характеристики [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов **36a-d** и **37a-f**

Соединение	Поглощение $\lambda_{\max}$ (нм)/ $\epsilon$ ( $10^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ )	Поглощение в твердом состоянии	Флуоресценция в твердом состоянии	
			Возбуждение $\lambda_{\max}$ (нм)	Испускание $\lambda_{\max}$ (нм)
<b>36a</b>	441 / 22.43 333 / 22.06 320 / 24.59 280 / 75.22	442 258 229	462	562
<b>36b</b>	450 / 19.70 280 / 85.36	447 306 253 218	460	567
<b>36c</b>	445 / 23.14 335 / 26.40 321 / 29.18 283 / 78.18 236 / 12.81	-	461	566
<b>36d</b>	446 / 10.13 394 / 11.23 334 / 9.66 322 / 12.04 272 / 36.41 236 / 53.08	384 220	468	572
<b>37a</b>	456 / 9.25 342 / 9.32 329 / 10.00 282 / 32.96 237 / 41.44	459 272	477	596
<b>37b</b>	464 / 17.19 282 / 69.47	466 224	491	600
<b>37c</b>	458 / 9.19 334 / 11.38 330 / 12.35 284 / 32.10 237 / 49.42	449 269	477	586
<b>37d</b>	452 / 7.82 388 / 9.17 345 / 9.61 278 / 31.17 238 / 46.21	457 386 270	486	599
<b>37e</b>	466 / 79.00	-	466	705
<b>37f</b>	435 / 11.00	-	435	625

Резкий рост интенсивности флуоресценции раствора соединения **37f**, обладающего длинным алкильным заместителем, по сравнению с остальными флуорофорами **36a-d** **37a-e**, по-видимому, обусловлен снижением вклада агрегационных процессов, способствующих тушению флуоресценции в результате безизлучательных межмолекулярных переходов из возбужденного состояния в основное. По этой причине было измерено как поглощение, так и флуоресценция производных [1,2,5]оксадиазоло [3,4-*b*]пиразинов **36a-d** и **37a-f** в тонких пленках из полиметилметакрилата (ПММА). Соответствующие фотофизические данные обобщены в таблице 8, а спектры возбуждения и флуоресценции [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов **36a-d** и **37a-d** показаны на рис. П1.2-П1.9 в Приложении 1. Максимумы поглощения красителей **37a-d** в твердом состоянии были смещены в красную область (таблица 8) на 2-5 нм по сравнению с таковыми для соответствующих красителей в растворах CH<sub>3</sub>CN. Для D-A-флуоресцентных красителей, как правило, смещение в красную область максимумов поглощения или флуоресценции при переходе от раствора к твердому состоянию довольно распространены и объясняются в терминах образования межмолекулярных π-π-взаимодействий или межмолекулярной водородной связью в кристаллическом состоянии, что приводит к делокализации экситонов или эксимеров.

На основании оптических исследований полученные соединения были протестированы для применения в качестве хемосенсоров на нитроароматические соединения.

С целью изучения влияния азолоаннелирования на изменение фотофизических свойств были протестированы новые «линейные» пуш-пульные системы на основе 5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов **49ah-aj** [148].



**Рис. 2.15** Структурные формулы флуорофоров **49ah-aj**

Для полученных пуш-пульных систем **49ah-aj** были изучены фотофизические свойства.<sup>5</sup> В частности, для соединений были исследованы оптические свойства в шести апротонных растворителях с различными параметрами полярности Димрота-Рейхардта [ $E_T(30)$ ] [149], таких как циклогексан (СуHex) (30,9), тетрахлорметан (32,4), толуол (33,9), хлороформ (39,1), дихлорметан (40,7), ацетон (42,2) и диметилсульфоксид (45,1) при комнатной

<sup>5</sup> Выражаю признательность д.х.н. Метелица А. В. и к.х.н. Макаровой Н. И. (НИИ ФОХ ЮФУ) за исследование оптических свойств соединений.

температуре. Фотофизические параметры приведены в таблице 9. (рис. П1.10-П1.15 в Приложении 1).

**Таблица 9.** Спектральные характеристики соединений **49ah-aj** в различных растворителях.

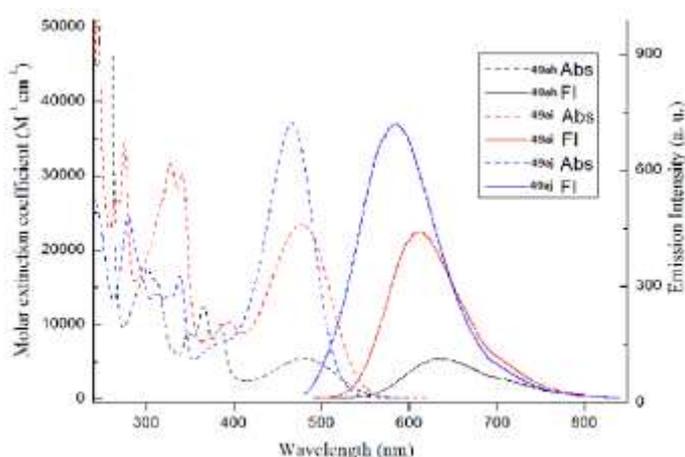
Соединение	Растворитель $E_T(30)^a$ (ккал. моль <sup>-1</sup> )	Поглощение $\lambda_{max}$ (нм) / $\epsilon$ ( $10^3$ М <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	Люминисценция		Стоксов сдвиг $\Delta\nu_{St}$ (см <sup>-1</sup> )
			Испускание $\lambda_{max}$ (нм)	$\Phi_F^b$	
<b>49ah</b>	Циклогексан 30.9	444 (9.4), 378 (13.7), 359 (15.1), 343 (10.7), 312 (21.7), 300 (24.6), 253 (131.9)	499, 530 <sup>sh</sup>	0.15	2482
<b>49ai</b>		457 (22.2), 386 (11.7), 338 (23.1), 325 (29.5), 273 (21.1), 262 (23.0), 242 (54.0), 237 (51.2)	486, 516 <sup>sh</sup>	0.23	1305
<b>49aj</b>		443 (30.0), 420 (19.8), 371 <sup>sh</sup> (14.4), 333 (16.8), 291 <sup>sh</sup> (18.1), 271 (24.2), 234 (33.3)	455, 480 <sup>sh</sup>	0.08	595
<b>49ah</b>	CCl <sub>4</sub> 32.4	455 (6.0), 381 (9.3), 362 (10.8), 345 (7.7), 313 <sup>sh</sup> (14.9), 301 (16.9), 259 (55.4)	524	0.08	2894
<b>49ai</b>		460 (22.7), 390 (10.7), 340 (25.1), 327 (29.9), 314 <sup>sh</sup> (23.7), 275 (27.4)	511	0.18	2170
<b>49aj</b>		450 (43.8), 372 <sup>sh</sup> (8.3), 336 (16.7), 281 (23.4)	477	0.28	1258
<b>49ah</b>	Толуол 33.9	457 (6.2), 382 (8.9), 364 (10.3), 346 (8.0), 298 (13.9)	564	0.04	4151
<b>49ai</b>		459 (22.6), 391 (10.7), 340 (25.1), 326 (28.4)	544	0.13	3404
<b>49aj</b>		449 (37.8), 377 <sup>sh</sup> (8.4), 335 (15.8)	505	0.23	2470
<b>49ah</b>	CHCl <sub>3</sub> 39.1	482 (5.4), 385 (10.0), 366 (12.3), 348 (9.08), 313 <sup>sh</sup> (15.8), 301 (17.6), 256 (118.8)	629	0.01	4849
<b>49ai</b>		478 (23.5), 392 (10.3), 342 (30.3), 328 (31.6), 276 (34.7), 265 (27.0), 244 (58.6)	612	0.06	4581
<b>49aj</b>		467 (37.1), 381 <sup>sh</sup> (7.4), 339 (16.6), 280 (24.4), 242 (27.1)	586	0.08	4348
<b>49ah</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 40.7	476 (5.9), 385 (11.0), 365 (13.5), 348 (10.1), 312 <sup>sh</sup> (17.9), 301 (20.2), 255 (128.9)	658	0.002	5811
<b>49ai</b>		473 (22.8), 392 (10.8), 341 (30.9), 326 (32.3), 275 (31.7), 265 (24.8), 242 (64.2)	635	0.02	5394
<b>49aj</b>		466 (36.7), 381 <sup>sh</sup> (7.4), 339 (16.4), 279 (24.1), 238 (31.0)	588	0.03	4452
<b>49ah</b>	Ацетон 42.2	442 (4.7), 380 (10.4), 361 (11.8), 348 (9.2)	700	0.000 2	8338
<b>49ai</b>		443 (20.5), 386 (13.9), 337 (33.5), 326 (31.1)	640	0.001	6948
<b>49aj</b>		448 (39.1), 371 <sup>sh</sup> (9.7), 334 (18.8)	601	0.002	5682
<b>49ah</b>	ДМСО 45.1	446 (4.0), 385 (11.0), 366 (12.6), 348 <sup>sh</sup> (9.7), 293 (19.2)	- <sup>c</sup>	-	-
<b>49ai</b>		450 (15.7), 389 (10.9), 341 (32.5), 326 (32.0), 276 (36.9)	- <sup>c</sup>	-	-
<b>49aj</b>		457 (32.1), 381 <sup>sh</sup> (8.9), 337 (16.6), 294 (18.5), 278 (24.2)	- <sup>c</sup>	-	-

<sup>a</sup>Параметр полярности Димрота-Рейхардта, ккал. моль<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Квантовый выход определяли относительно хинин бисульфата в 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве стандарта ( $\Phi_F = 0,52$ ); возбуждение при 365 нм [147].

<sup>c</sup>Не обнаруживалось.

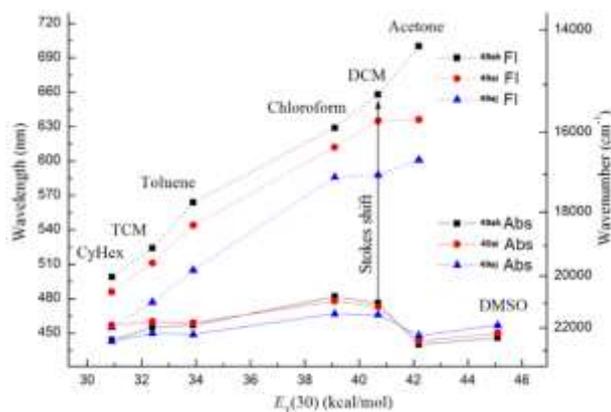
Цель этого исследования состояла в том, чтобы изучить влияние полярности растворителя на фотофизические свойства новых красителей на основе имидазопиразина **49ah-aj** типа D-A, несущих (гет)арильные электронодонорные группы в имидазольном кольце, и сопоставить эффекты с структурами.



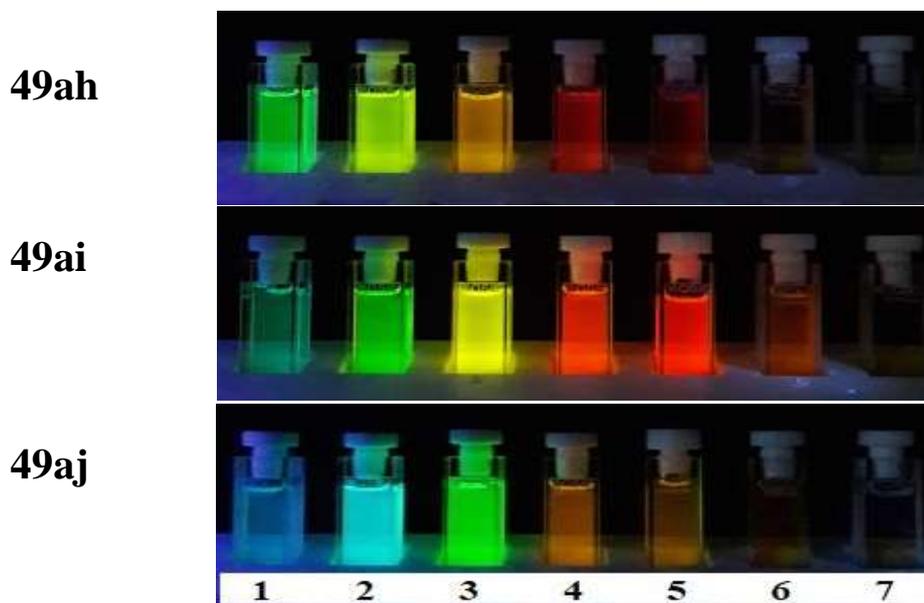
**Рис. 2.16** Спектры поглощения и испускания соединений **49ah-aj** в хлороформе.

Ультрафиолетовые спектры красителей **49ah-aj** демонстрируют длинноволновые максимумы поглощения при 442-482нм (**49ah**), 457-478нм (**49ai**), 443-467нм (**49aj**) соответственно, которые могут быть отнесены к внутримолекулярной передаче заряда (ВПЗ) в возбужденном состоянии от (гет)арильных электронодонорных фрагментов к имидазопиразиновой системе (акцептор) (таблица 9). Ультрафиолетовые спектры **49ah-aj** в различных растворителях представлены на рис. П1.10-П1.12 в Приложении 1. Полосы максимумов спектров УФ **49ah-aj** похожи по форме и положению, но значительно различаются по интенсивности. В качестве примера, иллюстрирующего ситуацию в целом, на рис. 2.16 приведены спектры красителей **49ah-aj** в хлороформе. Наблюдается значительное увеличение интенсивности полосы спектров УФ в ряду 6-антрацен-9-ил замещенный имидазопиразин **49ah** ( $\epsilon=4000-9400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 6-пиренилзамещенный имидазопиразин **49ai** ( $\epsilon=15700-30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) и 6-карбазолилзамещенный имидазопиразин **49aj** ( $\epsilon=32100-43800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Батохромный сдвиг полосы поглощения для данных соединений наблюдался в следующем порядке от **49aj** до **49ai** и **49ah**. Обнаружено, что полярность растворителей оказывает слабое влияние на длинноволновые максимумы поглощения соединений **49ah-aj**. Небольшой батохромный сдвиг наблюдается с увеличением полярности растворителя в следующем порядке: циклогексан, тетрахлорметан, толуол, дихлорметан.

Соединения **49ah-aj** проявляют фотолюминесцентные свойства в апротонных растворителях, за исключением ДМСО. Полярность растворителя может оказать существенное влияние на спектры излучения. Увеличение полярности растворителя приводит к батохромным сдвигам максимумов излучения наряду с последовательным уменьшением интенсивности флуоресценции (таблица 9, рис. 2.17, рис. П1.13-П1.15 в Приложении 1). В зависимости от структуры и растворителя полосы излучения находятся в диапазоне 455-700 нм (табл. 9, рис. 2.19). Цвет растворов изменяется от темно-синего в циклогексане до красного в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и ацетоне. Изменение цвета флуоресценции для соединений **49ah-aj** можно легко увидеть невооруженным глазом, как показано на рисунке 2.18.



**Рис. 2.17** Длины волн поглощения и испускания ( $\lambda_{\text{max}}$ ) в зависимости полярности растворителя для соединений **49ah-aj**.

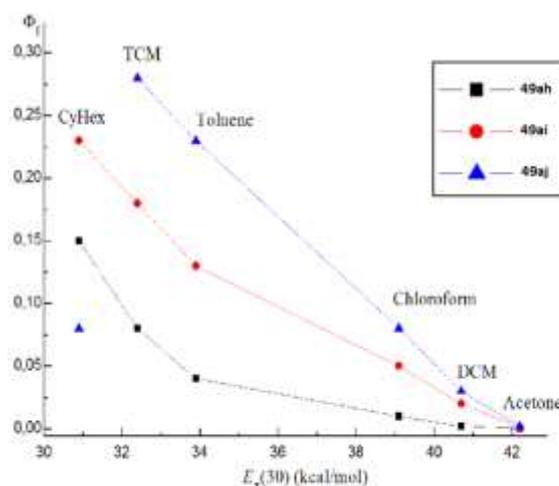


**Рис. 2.18** Фотографии растворов соединений **49ah-aj** в циклогексане (1), тетрачлорметане (2), толуоле (3), хлороформе (4), дихлорметане (5), ацетоне (6) и ДМСО (7) при облучении УФ-излучением с длиной волны 365 нм при комнатной температуре.

Как видно из спектров **49ai**, максимум длины волны излучения при  $\lambda_{em}=486\text{nm}$ , наблюдаемый в неполярном растворителе (циклогексане), смещается в красную область примерно на  $\Delta\lambda_{em}=154\text{ nm}$  ( $\Delta\nu_{em}=4976\text{ cm}^{-1}$ ) при использовании ацетона в качестве растворителя ( $\lambda_{em}=640\text{ nm}$ ). Изменение длины волны испускания для соединений **49ah** и **49aj** составляет  $201\text{ nm}$  ( $\Delta\nu_{em}=5754\text{ cm}^{-1}$ ) и  $146\text{ nm}$  ( $\Delta\nu_{em}=5378\text{ cm}^{-1}$ ) соответственно. Спектры возбуждения флуоресценции хорошо согласуются со спектрами поглощения для всех красителей (рис. S4-S6). Наблюдаемая корреляция длины волны полосы излучения с зависящим от растворителя параметром полярности Димрота-Райхардта  $E_T(30)$  характерна для соединений, которые подвергаются внутримолекулярному фотоиндуцированному переносу электрона, приводящему к высокополяризованному состоянию, которое стабилизируется растворителем [149].

Квантовые выходы флуоресценции соединений **49ah-aj** сильно зависят от их молекулярной структуры и полярности растворителей (табл. 9, рис. 2.19). Квантовые выходы фотолюминесценции уменьшаются при увеличении полярности растворителя. Эффективность флуоресценции 6-карбазолилзамещенного имидазопиразина **49aj** ( $\Phi_F = 0,002-0,28$ ) выше, чем эффективность, полученная для родственных соединений 6-арилзамещенных имидазопиразинов **49ah** ( $\Phi_F = 0,0002-0,15$ ) и **49ai** ( $\Phi_F = 0,001-0,23$ ). Для соединений **49ah-aj** самые высокие квантовые выходы флуоресценции были обнаружены в неполярных апротонных растворителях, таких как циклогексан, тетрахлорметан и толуол.

Так как новые красители на основе имидазопиразина типа D-A, содержащие (гет)-арильные электронодонорные группы в имидазольном кольце, демонстрируют сильный сольватохромизм, то изменяя растворитель, максимум флуоресценции может быть смещен с синего (зеленого) в красную область, и квантовый выход может варьироваться в диапазоне от 0,0002 до 0,28.



**Рис. 2.19** Зависимость квантового выхода от полярности растворителя для соединений **49ah-aj**.

Стоксовы сдвиги для красителей **49ah-aj**, как оказалось, также зависели от полярности растворителя и увеличились с 595–2482 см<sup>-1</sup> в циклогексане до 5682–8338 см<sup>-1</sup> в ацетоне (таблица 9, рис. П1.16 в Приложении 1). Аномальные стоксовы сдвиги флуоресценции **49ah-aj** в полярных растворителях свидетельствуют о том, что релаксационные процессы происходят в возбужденных состояниях. Последнее связано с возможностью вращения донорного фрагмента относительно акцептора в молекуле (так называемая релаксация структуры) и релаксацией молекул растворителя (ориентационная релаксация растворителя). Эти два типа релаксации взаимозависимы [150]. После возбуждения происходит увеличение разделения заряда в молекуле. Если растворитель полярный, то частицы с разделением заряда (состояние ВПЗ) переходят в состояние с самой низкой энергией.

Времена тушения флуоресценции **49ah-aj** были изучены в циклогексане, тетрахлорметане, толуоле, дихлорметане и ацетоне с целью изучения влияния полярности растворителя и структуры красителей на основе имидазопиразина на релаксацию фотоиндуцированного состояния ВПЗ. Длина волны возбуждения ( $\lambda_{exc}$ ) составляла 375 нм, а длины волн излучения ( $\lambda_{em}$ ) соответствовали максимумам полос флуоресценции красителей при 293 К (таблица 9).

Биэкспоненциальная функция использовалась нами для подбора снижения интенсивности флуоресценции соединений **49ah-aj** в большинстве растворителей, за исключением соединения **49ah** в циклогексане. Параметры приведены в таблице 10.

**Таблица 10.** Времена тушения флуоресценции ( $\tau$ ) соединений **49ah-aj** в апротонных растворителях

Растворитель	<b>49ah</b>				<b>49ai</b>				<b>49aj</b>			
	$\tau_1$ (нс)	$\alpha_1$ (%)	$\tau_2$ (нс)	$\alpha_2$ (%)	$\tau_1$ (нс)	$\alpha_1$ (%)	$\tau_2$ (нс)	$\alpha_2$ (%)	$\tau_1$ (нс)	$\alpha_1$ (%)	$\tau_2$ (нс)	$\alpha_2$ (%)
Циклогексан	1.72	100	-	-	1.70	83.86	0.91	16.14	0.30	65.07	0.52	34.93
CCl <sub>4</sub>	1.57	92.00	0.74	8.00	1.80	89.69	0.72	10.31	1.21	78.41	0.63	21.59
Толуол	1.84	77.01	0.92	22.93	2.17	86.55	0.83	13.45	1.96	65.74	0.91	34.26
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.55	0.18	0.88	99.82	3.77	2.18	1.36	97.82	3.73	26.86	0.62	73.14
Ацетон	1.08	0.08	0.18	99.92	3.24	1.03	0.19	98.97	1.25	20.02	0.054	79.98

Все соединения **49ah-aj** демонстрируют одинаковое фотофизическое поведение в растворах различной полярности. Хромофоры **49ah-aj** демонстрируют два флуоресцентных состояния с временами жизни ( $\tau_1=1.08-3.77$  нс) и ( $\tau_2=0.18-0.92$  нс) (табл. 10). Наличие двух времен затухания флуоресценции соединений **49ah-aj** указывает на существование флуорофоров в двух конформационных состояниях. Соотношение их сильно зависит от

полярности растворителя. Обнаружено, что в неполярном циклогексане и  $\text{CCl}_4$  ( $\tau_2$ ) является второстепенным. В то время как в высокополярных растворителях, таких как  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и ацетон, ситуация для красителей **49ah-aj** является обратной, поскольку ( $\tau_1$ ) становится незначительным. При увеличении полярности растворителя осуществляется переход между состояниями с различным временем жизни флуоресценции в молекуле. Следует отметить, что спектры возбуждения и испускания двух флуоресцентных состояний соединений **49ah-aj** сильно перекрываются и неразделимы при комнатной температуре, поэтому переход между ними можно разрешить только с помощью измерений времени тушения флуоресценции [151].

Была также изучена фотостабильность новых флуорофоров **49ah-aj** (рис. П1.17-П1.20 в Приложении 1). Зависимость интенсивности флуоресценции исследуемых красителей от времени облучения при установившемся возбуждении показана на рисунке П1.20 в Приложении 1. Интенсивность флуоресценции растворов **49aj** под воздействием ультрафиолетового излучения через 1 ч и 2,5 ч составила 21% и 40% соответственно. С другой стороны, интенсивность флуоресценции **49ah** и **49ai** в тех же условиях снизилась только до 2%. Следовательно, 6-арилзамещенные имидазопиразины **49ah** и **49ai** проявляют значительно более высокую устойчивость к фотодеградации, чем их 6-карбазолилзамещенные аналоги **49aj**.

### **2.3 Применение пуш-пульных систем на основе фуразано[3,4-b]пиразина и его имидазоаннелированных производных в качестве мономолекулярных сенсоров на нитроароматические соединения.**<sup>6</sup>

Создание новых хемосенсоров для определения нитросодержащих алифатических и ароматических соединений как опасных экотоксикантов и взрывчатых веществ является актуальным направлением аналитической и органической химии в связи с нарастающими экологическими проблемами и террористической угрозой [152, 153]. Существующие методы детектирования нитроароматических взрывчатых веществ основаны на использовании живых существ в качестве биодетекторов (наиболее часто собак, реже крыс или свиней и совсем редко пчел или ос), рентгеновских установок или других аналитических приборов с применением таких сложных методов, как хромато-массспектрометрия, спектрометрия ионной подвижности в переменном электрическом поле, детектирование микроскопических частиц с помощью инфракрасного излучения [154, 155]. Все они являются труднодоступными и требуют существенной пробоподготовки анализируемого образца. Метод, основанный на тушении флуоресценции, один из самых

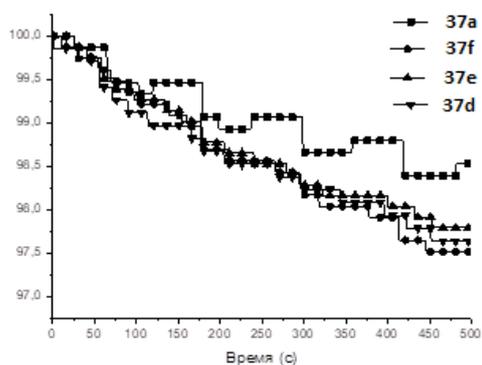
---

<sup>6</sup> Выражаю признательность сотрудникам кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ к.ф.-м.н. Хохлову К. О. и к.т.н. Барановой А. А. за содействие в проведении исследований

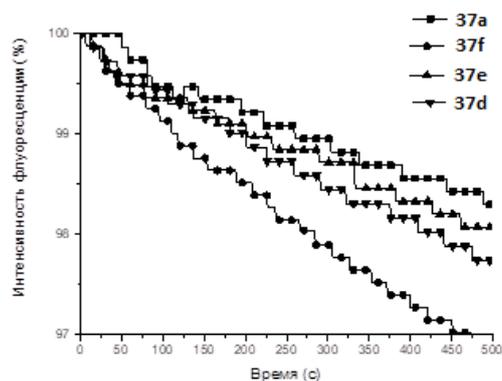
простых и высокочувствительных для детектирования нитросоединений. В этом случае основными рабочими элементами служат флуорофоры\_ плоские полиароматические электронодонорные структуры, способные обратимо образовывать  $\pi$ -комплексы с нитроароматическими соединениями. В литературе описано множество примеров высокоэффективных флуорофоров как на основе электроноизбыточных сопряженных полимеров [156], так и «малых» молекул [137]. Тем не менее, если сравнивать полимеры с небольшими сопряженными молекулами, последние имеют значительные преимущества благодаря их более легкому синтезу и очистке, а также четко определенной индивидуальной структуре и воспроизводимости свойств от партии к партии. Флуоресцентные органические молекулы и полимеры, в состав которых входит сопряженный карбазольный фрагмент, успешно используют как перспективные хемосенсоры для обнаружения нитроароматических соединений [157][158]. Кроме того, пуш-пульные системы с акцепторным фрагментом, представленным в виде азаетероцикла (например, производные пиридина [159] или пиримидина [160]), являются многообещающими сенсорными материалами для определения различных нитроароматических соединений с использованием принципа тушения флуоресценции. Таким образом, поиск новых сенсоров для определения нитроароматических соединений на основе пуш-пульных систем D-A-типа с азиновым акцепторным фрагментом является актуальной синтетической задачей. На основании изложенного выше в работе [161] была исследована способность детектировать нитроароматические соединения пуш-пульными системами на основе 6-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов с 9-этил-9*H*-карбазольным заместителем в качестве донорного фрагмента.

Все пиразины **37a,d,e,f** в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  имеют максимумы поглощения в «синей» части (435-466 нм) видимого спектра, что обусловлено внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии от электронодонорного фрагмента (карбазола) к электроноакцепторному пиразиновому кольцу. В качестве модельных нитроароматических взрывчатых веществ были выбраны нитробензол (NB) и 2,4-динитротолуол (DNT). Поскольку соединения **37a,d,e,f** слабо флуоресценцируют в растворе ацетонитрила, выполнить флуоресцентное титрование на нитроароматические соединения и определить их пределы обнаружения в растворах не удалось. Однако были проведены испытания обнаружения насыщенных паров нитробензола и 2,4-динитротолуола с помощью оригинального мобильного обнаружителя нитровзрывчатых веществ («Нитроскан»). Нитроароматическое соединение (50 г) оставляли в герметичном перчаточном боксе (0.8м×0.6м×0.4м) на 24 часа (DNT был использован вместо TNT из-за высокой опасности использования больших количеств последнего). После этого мобильный обнаружитель

нитровзрывчатых веществ «Нитроскан» с сенсором на основе каждого из флуорофоров **37a,d,e,f** помещали в перчаточный бокс, содержащий насыщенные пары нитросоединения. В течение 50 с. происходило максимальное уменьшение интенсивности флуоресценции сенсора, после чего обнаружитель «Нитроскан» вынимали из перчаточного бокса и продували воздухом вхолостую. Процесс детектирования и обнаружения повторяли 5-10 раз. Полученные результаты представлены на рисунках 2.20 и 2.21.



**Рис. 2.20.** График тушения флуоресценции сенсора на основе флуорофоров **37a,d,e,f** в мобильном обнаружителе взрывчатых веществ «Нитроскан» при экспозиции насыщенными парами NB.



**Рис. 2.21.** График тушения флуоресценции сенсора на основе флуорофоров **37a,d,e,f** в мобильном обнаружителе взрывчатых веществ «Нитроскан» при экспозиции насыщенными парами DNT.

Как видно из рисунка 2.20, интенсивность люминесценции уменьшалась с каждым циклом. Однако следует отметить, что за пять первых циклов ее значение упало лишь на ~1-2%. Кроме того, с каждым циклом происходило необратимое тушение, что свидетельствует о невозможности многократного использования полученных сенсоров. Из рисунка 2.20 также следует, что наиболее чувствительным флуорофором, для которого происходит самое быстрое тушение флуоресценции, является соединение **37f**, имеющее максимальную флуоресценцию в твердом состоянии. Отметим также, что чувствительность всех флуорофоров к DNT оказалась значительно выше, чем к NB (рисунок 2.21). Наблюдаемая картина коррелирует с увеличением электростатических взаимодействий между аналитом и сенсором за счет роста электронодефицитности  $\pi$ -системы нитросоединений с увеличением числа нитрогрупп. Установлено, что полученные флуорофоры обладают относительно слабым откликом в виде тушения флуоресценции на нитробензол и динитротолуол, однако работы в данном направлении были продолжены с целью нахождения более эффективных пуш-пульных систем на основе пиазинового ядра.

Для оценки чувствительности азолааннелированных флуорофоров **49ai, 49aj** к нитроароматическим соединениям и 2,3-диметил-2,3-динитробутану (DDBu),

общепринятой метке, необходимой по закону для всех коммерческих пластиковых взрывчатых веществ НАТО, измерения тушения флуоресценции в растворах хлороформа, содержащих измеренные количества различных нитроароматических соединений были получены по известной методике [160, 162, 163] (рис. 2.22).

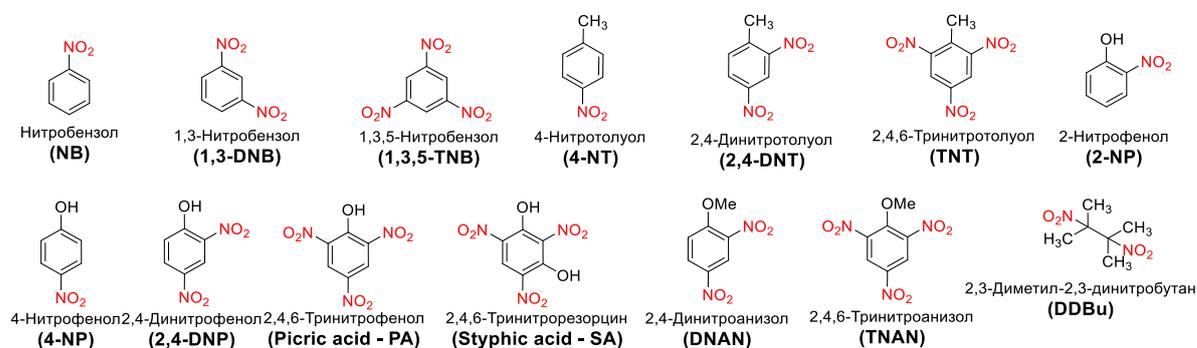


Рис. 2.22 Структуры нитроароматических тушителей.

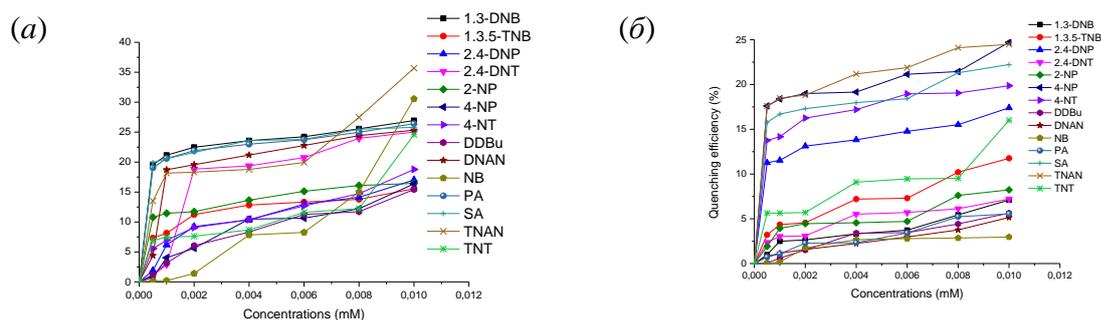
Следует отметить, что измерения флуоресценции соединения **49ah** в растворе хлороформа в присутствии нитровзрывчатых веществ не проводились из-за низкого относительного квантового выхода 0,01 (таблица 9). Однако соединение **49ah** продемонстрировало лучшую интенсивность флуоресценции в твердом состоянии по сравнению с **49ai**, **49aj** (рис. П1.21-П1.22 в Приложении 1), и оно также использовалось для обнаружения нитроароматических паров. На рисунках П1.23-П1.24 в Приложении 1 показаны спектры флуоресцентного излучения **49ai**, **49aj** в присутствии различных концентраций аналитов с длиной волны возбуждения 478 или 467нм. Все нитроароматические соединения, а также DDBu, по-видимому, действуют как тушители флуоресценции для соединений **49ai**, **49aj** (таблица 11).

**Таблица 11.** Константы тушения ( $K_{SV}$ ) и пределы обнаружения (DL) of NB, 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP, PA, SA, 4-NT, 2,4-DNT, TNT, DNAN, TNAN, TATB and DDBu флуорофорами **49ai** и **49aj** в  $CHCl_3$ .

Нитросоединение	$K_{sv}, M^{-1} / DL, \text{ моль} \times L^{-1}$	
	Флуорофор <b>49ai</b>	Флуорофор <b>49aj</b>
<b>NB</b>	515 / $7.29 \times 10^{-2}$	1182 / $7.64 \times 10^{-3}$
<b>1,3-DNB</b>	1126 / $9.19 \times 10^{-2}$	5526 / $4.35 \times 10^{-3}$
<b>1,3,5-TNB</b>	375 / $1.03 \times 10^{-1}$	2661 / $2.74 \times 10^{-3}$
<b>2-NP</b>	526 / $1.33 \times 10^{-1}$	3297 / $3.71 \times 10^{-3}$
<b>4-NP</b>	518 / $1.36 \times 10^{-1}$	9591 / $2.74 \times 10^{-3}$
<b>2,4-DNP</b>	1889 / $6.80 \times 10^{-2}$	5353 / $3.43 \times 10^{-3}$
<b>PA</b>	1625 / $4.63 \times 10^{-2}$	5565 / $3.62 \times 10^{-3}$
<b>SA</b>	296 / $1.29 \times 10^{-1}$	2809 / $3.15 \times 10^{-3}$
<b>4-NT</b>	2390 / $5.72 \times 10^{-2}$	22625 / $3.32 \times 10^{-3}$

<b>2,4-DNT</b>	662 / $7.60 \times 10^{-2}$	2051 / $4.83 \times 10^{-3}$
<b>TNT</b>	2555 / $4.29 \times 10^{-2}$	3340 / $2.53 \times 10^{-3}$
<b>DNAN</b>	759 / $6.92 \times 10^{-2}$	2696 / $6.55 \times 10^{-3}$
<b>TNAN</b>	1642 / $3.41 \times 10^{-3}$	1672 / $2.95 \times 10^{-3}$
<b>DDBu</b>	375 / $1.80 \times 10^{-1}$	9300 / $4.18 \times 10^{-3}$

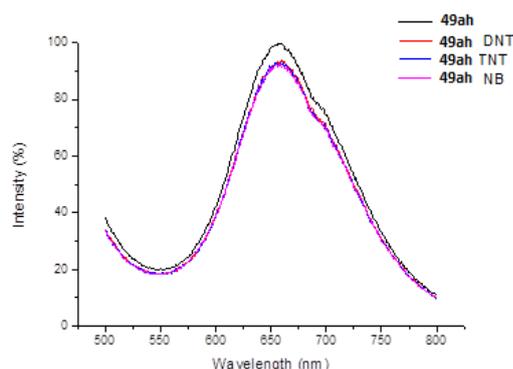
Эффективность тушения рассчитывали с использованием уравнения Штерна-Фольмера  $(I_0 - I)/I_0 = 1 + K_{sv}[Q]$ , где  $I_0$  и  $I$  - интенсивности флуоресценции флуорофоров **49ai** и **49aj** до и после воздействия конкретного аналита,  $Q$ -концентрация нитроароматического соединения и  $K_{sv}$ -константа Штерна-Фольмера (константа Штерна-Фольмера – константа тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса предлагаемого флуорофора с нитроароматическим соединением). На рисунке 2.23 показана эффективность тушения флуоресценции различными нитроароматическими соединениями и **DDBu** в отношении флуорофоров **49ai**, **49aj**. Можно видеть, что флуорофор **49aj** демонстрирует самые высокие значения констант гашения  $K_{sv}$  и пределов обнаружения (DL) (см. Таблицу 11), которые хорошо согласуются с увеличением значений квантовых выходов от **49ah** до **49aj** (см. Таблицу 9).



**Рис. 2.23** Эффективность тушения флуоресценции **NB**, **1,3-DNB**, **1,3,5-TNB**, **2-NP**, **4-NP**, **2,4-DNP**, **PA**, **SA**, **4-NT**, **2,4-DNT**, **TNT**, **DNAN**, **TNAN** и **DDBu** в отношении флуорофоров **49ai** (а) и **49aj** (б) с концентрацией **mM** в **CHCl<sub>3</sub>**.

Механизм тушения флуоресценции может быть объяснен с использованием теории граничных молекулярных орбиталей. Флуорофоры **49ah-aj** демонстрируют тушение флуоресценции при координации нитроароматических соединений, предположительно благодаря механизму фотоиндуцируемого переноса электронов (photoinduced electron transfer, PET). Для достижения максимальной эффективности процесса PET электроноакцепторный фрагмент должен находиться рядом с электронодонорным рецептором. В этом случае при возбуждении флуорофора электрон в НСМО флуорофора (донора) может быть перенесен в НСМО нитроароматического аналита (акцептора). В результате возбужденное состояние сенсора не релаксирует с испусканием света, то есть

его флуоресценция тушится. Оптимизация геометрии и расчет энергии<sup>7</sup> для **49ah-aj** и тринадцати нитроароматических соединений были выполнены с использованием программы ORCA 4.0.3 в базисе V3LYP/6-31G [164] (таблица 1.1 и рис. П1.27 в Приложении 1). Несмотря на то, что флуорофоры **49ah-aj** имеют близкие значения щелей ВЗМО-НСМО (2,74, 2,77 и 3,04 эВ, соответственно), энергии НСМО **49ah** и **49ai** составляют -3,21 эВ, что ниже, чем у половины изученных нитроароматических соединений (NB, 1 3-DNB, 2-NP, 4-NP, 4-NT, 2,4-DNT и DNAN). Эти данные указывают на то, что фотоиндуцируемый перенос электронов между молекулами флуорофоров **49ah**, **49ai** и тушителем маловероятен и, таким образом, не приводит к тушению флуоресценции. Разница энергий между НСМО возбужденного состояния **49aj** и НСМО большинства нитроароматических соединений (за исключением NB, 2-NP, 4-NP, 4-NT и DNAN) может обеспечить движущую силу для переноса электрона в процессе тушения флуоресценции (рис. П1.27 в Приложении 1). Для детектирования паров нитроароматических ВВ были изготовлены прототипы сенсоров на основе флуорофоров **49ah-aj** на базе нетканого материала «Спанлейс». Сенсоры с каждым из испытанных соединений **49ah-aj** помещали и хранили в перчаточном боксе, содержащем насыщенные пары NB (DNT или TNT), в течение 30 минут. После этого регистрировались спектры флуоресценции сенсоров (рис. 2.24, рис. П1.28-П1.29 в Приложении 1). Как можно видеть, значительное тушение флуоресценции наблюдается только для сенсоров на основе флуорофора **49ah**, что хорошо согласуется с большей интенсивностью флуоресценции в твердом состоянии (рис. П1.22 в Приложении 1).



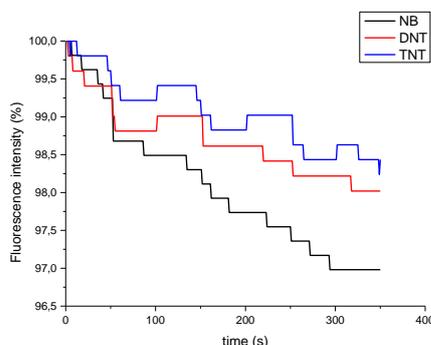
**Рис. 2.24** Изменение спектров флуоресценции соединения **49ah** после экспозиции в насыщенных парах NB, DNT or TNT в течении 30 мин. (возбуждение при 372 nm).

Дальнейшее исследование сенсорных свойств по отношению к насыщенным парам NB, DNT и TNT с использованием портативного анализатора «Заслон-М» проводилось

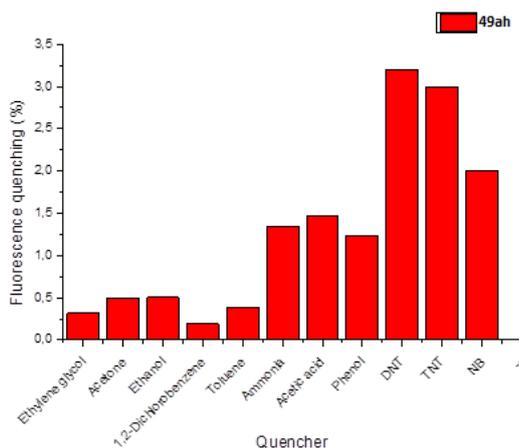
<sup>7</sup> Квантово-химические расчеты выполнены сотрудником ИОС УрО РАН Ким Г.А. с помощью суперкомпьютера «Уран» Института математики и механики УрО РАН.

только для сенсоров на основе флуорофора **49ah** (рис. 2.25). Было показано, что эффективность тушения флуорофора **49ah** по отношению к NB была выше, чем к DNT и TNT при одной и той же температуре, что может быть объяснено большим давлением паров NB, чем у DNT и TNT в одинаковых условиях.

Чтобы оценить селективность **49ah**, был исследован отклик на пары других возможных тушителей. Сенсор **49ah** показал хорошую селективность по отношению к нитроароматическим соединениям по сравнению с другими мешающими факторами, такими как аммиак, этанол, этиленгликоль, ацетон, уксусная кислота, 1,2-дихлорбензол, фенол и толуол (рисунок 2.26), поскольку чувствительность **49ah** к парам этих соединений ниже, чем к NB. Примечательно, что концентрация паров мешающих жидких реагентов в несколько раз выше, чем для твердых нитроароматических соединений. Все вышеперечисленные особенности делают **49ah** перспективным флуорофором для обнаружения нитроароматики в пробах воздуха в реальном времени.



**Рис. 2.25** График восстановления флуоресценции сенсора на основе соединения **49ah** в приборе «Заслон-М» при экспозиции парами NB, DNT и TNT.



**Рис. 2.26** Тушение флуоресценции (%) на основе соединения **49ah** в первом цикле в приборе «Zaslon-M» в отношении различных нитроароматических и мешающих соединений при комнатной температуре.

Таким образом, 5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]-пиразинов **49ah-aj** демонстрируют сильное влияние электронной природы заместителей на их флуоресцентные свойства. А именно, что включение (гет)арильного заместителя в

положение С(5) имидазольного фрагмента оказывает значительное влияние на оптические свойства; в частности, этот фрагмент изменяет сольватохромное поведение производных имидазопиразина. Кроме того, показано, что азолоаннелирование в данном случае повышает чувствительность флуорофоров к полярности растворителей и следам нитроароматических соединений как в органических растворителях, так и в воздухе. Таким образом, полученные флуорофоры могут быть предложены для использования в качестве многофункциональных хемосенсоров.

#### 2.4 Зарядо-транспортные свойства полициклических дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов<sup>8</sup>.

Электрохимические свойства дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов **56a-f,h** были изучены с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) [139]. Эксперимент по ЦВА проводили при скорости сканирования 20 мВ/с в трехэлектродной разделенной электрохимической ячейке в перчаточном боксе с сухой атмосферой аргона. В качестве рабочего и вспомогательного электродов были использованы платиновые пластины. Твердую пленку 20 нм. исследуемого материала наносили на рабочий электрод термическим испарением соединения в вакууме  $10^{-6}$  мБар со скоростью  $1 \text{ \AA}/\text{с}$ . Значения потенциалов, соответствующие уровням ВЗМО, определяли, по касательной к началу анодного и катодного токов соответственно с последующей экстраполяцией касательной к нулевому току при пересечении с осью потенциалов. Циклические вольтамперограммы демонстрируют необратимый характер восстановления соединений **56a-f,h**. Принимая во внимание, что анодное поведение 1,4-диазатрифениленов **56a-f,h** не может быть записано с помощью цикловольтамперометрии, их потенциалы окисления в возбужденном состоянии (соответствующие уровням энергии НСМО) были рассчитаны путем вычитания оптической запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}}$  (найденной из спектров поглощения записанных в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , представлены на рис. П1.30-П1.36 в Приложении 1) из значений энергии ВЗМО (таблица 12). Поскольку  $E_g^{\text{opt}}$  лежит в пределах 2.57-2.90 эВ, можно предположить, что соединения являются перспективными для исследования их зарядотранспортных свойств. Подвижность дырок для всех исследуемых производных дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалина **83a-f,h** (таблица 12) была измерена в тонких твердых пленках. Пленки были

---

<sup>8</sup> Выражаю признательность сотруднику Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Тамееву А. Р. за исследование полупроводниковых свойств дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов.

получены термическим испарением в вакууме. Морфология пленок не изучалась (таблица 12).

**Таблица 12.** Оптические и электрохимические свойства, а также дырочная проводимость для дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов.

Соединение	Дипольный момент, $D_{\text{расч}}$	$E_{\text{red onset}}^{[a]}$ , В	$E_{\text{ВЗМО}}^{[b]}/E_{\text{ВЗМО}}^{[c]}$ , эВ	$E_{\text{НСМО}}^{[b,d]}/E_{\text{НСМО}}^{[c,d]}$ , эВ	$E_{\text{g opt}}^{[b]}/E_{\text{g opt}}^{[c]}$ , eV ( $\pm 0.03$ эВ)	Поглощение <sup>[b]</sup> $\lambda_{\text{max}}(\text{нм}) / \varepsilon$ ( $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ )	Подвижность дырок <sup>[c]</sup> , $10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (СИ <sup>[e]</sup> 95%)
<b>56a</b>	6.81	-0.81	-7.15 / -5.61	-4.29 / -3.01	2.86 / 2.60	387 / 12.95 305 / 21.35 294 / 13.52 267 / 19.20	12.7±1.5
<b>56b</b>	6.87	-0.83	-7.12 / -5.23	-4.27 / -2.68	2.85 / 2.55	389 / 14.21 308 / 21.46 297 / 15.73 275 / 25.02	2.5±0.5
<b>56c</b>	8.62	-0.93	-6.74 / -5.24	-4.17 / -3.04	2.57 / 2.20	412 / 13.80 311 / 15.98 279 / 29.98 253 / 49.20	5.1±0.4
<b>56d</b>	5.43	-0.75	-7.11 / -5.23	-4.35 / -2.99	2.76 / 2.24	395 / 12.43 304 / 20.16 293 / 12.97	16.0±4.0
<b>56e</b>	5.57	-0.80	-7.16 / -5.27	-4.30 / -2.72	2.86 / 2.55	386 / 14.73 303 / 20.52 292 / 13.24 275 / 22.76	13.3±1.6
<b>56f</b>	6.77	-0.75	-7.25 / -5.25	-4.35 / -2.80	2.90 / 2.45	384 / 11.85 307 / 26.34 296 / 16.82 271 / 18.09	2.4±0.4
<b>56h</b>	6.57	-0.78	-7.18 / -5.27	-4.32 / -2.87	2.87 / 2.40	384 / 14.54 301 / 16.47 290 / 11.49 267 / 21.02	3.5±1.6
Spiro-OMeTAD[165]			-5.22	-2.05	3.17	386	5.31

<sup>[a]</sup>  $E_{\text{red onset}}$  – потенциал начала окисления (vs. Ag/AgCl электрод сравнения); <sup>[b]</sup> Параметры, измеряемые в растворах при комнатной температуре при  $C = 1.0 \times 10^{-5}$  М (для оптической) и  $C = 5.0 \times 10^{-3}$  М (для электрохимической); <sup>[c]</sup> Параметры, измеренные для твердых пленок при комнатной температуре; <sup>[d]</sup>  $E_{\text{НСМО}} = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{g opt}}$ ; <sup>[e]</sup> Доверительный интервал, рассчитанный из 10 повторений.

В пленках значения подвижности заряда измерялись с использованием метода извлечения заряда путем линейного увеличения напряжения (CELIV). Для измерения были собраны образцы диодных структур «металл-изолятор-полупроводник» (MIS) ITO/SiO<sub>2</sub>/

дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалин/Au, где слой диэлектрика SiO<sub>2</sub> блокировал инжекцию носителей заряда с электрода ITO при измерениях CELIV. Данные по подвижности дырок в твердых пленках дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов также приведены в таблице 12. Подвижность дырок в пленках **56a**, **56d** и **56e** в 2,5-6 раз больше, чем в пленках **56b**, **56c**, **56f** и **56h**. Упаковка молекул в твердых пленках значительно влияет на транспорт носителей заряда. Как следует из данных PCA, молекулы **56a,c-h** обладают тенденцией к сильному межмолекулярному  $\pi$ - $\pi$ -стеккингу. Вследствие этого можно ожидать относительно высокую подвижность заряда в их пленках в соответствии с тем, что перенос заряда вдоль оси  $\pi$ - $\pi$ -стеккинга происходит быстрее, чем в любом другом направлении. Тем не менее подвижность дырок в пленках **56c,f,h** ниже, чем в пленках **56a,d, e**. Это может быть объяснено влиянием дипольного момента молекул на перенос заряда. Как было установлено, меньший дипольный момент молекулы, меньшая амплитуда беспорядка и, следовательно, большая подвижность носителей заряда в твердой пленке. Эта корреляция обнаружена для молекул **56d** и **56e**, обладающих более низким дипольным моментом, чем другие молекулы.

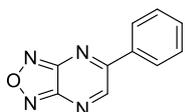
Таким образом, экспериментально измеренные зарядо-транспортные свойства производных дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалина **56a-f,h** в пленках имеют порядок  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, что делает данные соединения перспективными материалами для дырочных проводников для органической электроники. В частности, соединения **56b-h** являются многообещающими кандидатами в качестве слоя с дырочной проводимостью в солнечных батареях на основе перовскита, поскольку их значения подвижности дырок близки к эталонной молекуле spiro-OMeTAD [165], а их уровни ВЗМО хорошо совпадают с уровнями гибридных перовскитов MAPbI<sub>3</sub> и MAPbBr<sub>3</sub>.

### Глава 3. Экспериментальная часть.

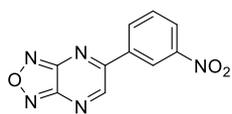
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker AVANCE-500 (500, 471 и 126 МГц соответственно), AVANCE-600 (600, 151 МГц соответственно) или Bruker DRX-400 (400, 376 и 101 МГц, соответственно) в  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMSO-d}_6$ , химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта  $\text{SiMe}_4$  или  $\text{C}_6\text{F}_6$ . Отнесение сигналов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  выполнено с помощью комбинации двумерных экспериментов  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC и HMBC. Элементный анализ C, H, N выполняли на автоматическом анализаторе Perkin-Elmer PE-2400-II. Масс-спектры высокого разрешения были получены с использованием спектрометра Bruker maXis Impact HD. Температуры плавления определены на комбинированных столиках Voetius и не корректированы. ИК спектры зарегистрированы на приборе FT-IR Spectrometer Spectrum One B (Perkin Elmer) с использованием приставки неполного внутреннего отражения (DRA – diffuse reflectance attachment). УФ спектры зарегистрированы на приборе UV-2401 PC (Shimadzu). Спектры возбуждения и испускания регистрировали на спектрофлуориметрах Hitachi F-7000 и Cary Eclipse (Varian) при комнатной температуре. ГЖХ-МС анализ всех образцов проводили, используя газовый хроматограф-масс-спектрометр Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS, 30 м × 0.25 мм, толщина плёнки 0.25 мкм. Растворители подвергали очистке и осушке по стандартным методикам. Все микроволновые эксперименты выполнены в одномодовой микроволновой системе Discover (CEM, США) с рабочей частотой 2.45 ГГц и диапазоном мощности микроволнового излучения от 0 до 300 Вт. Реакции проводили в реакционной пробирке емкостью 10 мл с герметичной тефлоновой пробкой. Температура реакции контролировалась с применением встроенного ИК-сенсора по внешней поверхности реакционного сосуда. 1,4-Диоксан и толуол для микроволновых синтезов предварительно дегазировали продуванием аргона в течение 1 часа. Флэш-хроматография была выполнена с использованием силикагеля Kieselgel 60, 0.040-0.063 mm (230-400 mesh). Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках «Sorbfil», проявление – УФ излучение. Циклическая вольтамперометрия проведена на потенциостате-гальваностате PGSTAT 128N Metrohm Autolab со стандартной трехэлектродной конфигурацией: рабочий электрод – платиновый, электрод сравнения – хлорсеребряный ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , внутренний объем насыщенный водный раствор  $\text{KCl}$ , внешний объем 0.1 М  $\text{LiClO}_4$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), вспомогательный электрод – стеклографитовый стержень. Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по

стандартной процедуре. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS97 и уточнены по программе SHELXL97 методом наименьших квадратов в анизотропном (изотропном для атомов Н) полноматричном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели наездника. Результаты рентгеноструктурных исследований зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных в виде cif-файлов под номерами CCDC 816 962 соединение **9a**, CCDC 816 960 соединение **10a** CCDC 816 961 соединение **22a**, CCDC 1498293 соединение **28a**, CCDC 1498294 соединение **29d**, CCDC 1498295 соединение **30a**, CCDC 1498296 соединение **37a**, CCDC 1498297 соединение **37c**, CCDC 1498298 соединение **38c**, CCDC 856598 соединение **40a**, CCDC 856599 соединение **42a**, CCDC 1024448 соединение **44a**, CCDC 1840270 соединение **52**, CCDC1840272 соединение **49aa**, CCDC 1976356 соединение **56h**, CCDC 1989238 соединение **58i** Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Сборка прототипов сенсоров на основе нетканого материала «Спанлейс» (70% вискоза, 30% полиэфир, Industrial Spunlace, производства ООО «Афалина», Санкт-Петербург, Россия). Кусок нетканого материала «Спанлейс» диаметром 50 мм погружали в растворы флуорофоров **37a,d,e,f** и **49ai-aj** в ТГФ с концентрацией флуорофора  $1.0 \times 10^{-3}$  М на 5 мин. После чего нетканый материал «Спанлейс» с иммобилизованным флуорофором вынимали из раствора и сушили при 70–80 °С в течение 30 мин. Для применения в качестве флуоресцентного сенсора полученная подложка вставлялась в картридж сенсорного элемента.

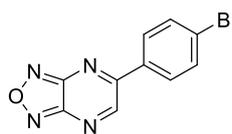
**Общая методика синтеза 5-гет(арил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов (4-16).** Смесь ацетофенона **1a-m** (10 ммоль) и диоксида селена(IV) (10 ммоль) в растворе 1,4-диоксана (15 мл) и воды (1 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов. Образовавшийся селен отфильтровали, промывали 1,4-диоксаном (5 мл). Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток растворяли в смеси этанола (5 мл) и уксусной кислоты (5 мл), добавляли 3,4-диаминофуразан (**3**) (1.0 г, 10 ммоль) и кипятили полученную смесь с обратным холодильником в течение 1 часа. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе.



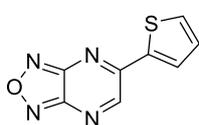
**5-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (4a)** описан в работе [69].  
Выход 1.78 г, 90%, желтый порошок. Т. пл. 184-186 °С.



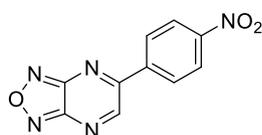
**5-(3-Нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4b).** Выход 1.65 г, 68%, желтый порошок. Т. пл. 161-163 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) 9.91 (с, 1H), 9.11 (т, 1H, *J* = 1.9 Гц), 8.87-8.78 (м, 1H), 8.53 (ддд, 1H, *J* = 8.2, 2.2, 0.8 Гц), 7.97 (т, 1H, *J* = 8.0 Гц); Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 158.1, 155.7, 152.1, 151.7, 148.4, 135.8, 135.1, 131.0, 127.0, 123.4. Вычислено (%): С 49.03, Н 2.07, N 28.80. С<sub>10</sub>Н<sub>5</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>3</sub> (243.18) Найдено (%): С 49.08, Н 2.10, N 28.94.



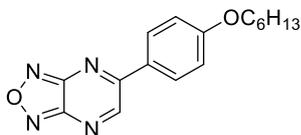
**5-(4-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4с).** Выход 1.97 г, 71%, желтый порошок. Т. пл. 159-160 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) 9.80 (с, 1H), 8.36 (д, 2H, *J* = 8 Гц), 8.47 (д, 2H, *J* = 8 Гц). Вычислено (%): С 43.35, Н 1.82, N 20.22. С<sub>10</sub>Н<sub>5</sub>Н<sub>4</sub>ОBr (277.08) Найдено (%): С 43.08, Н 1.70, N 19.94.



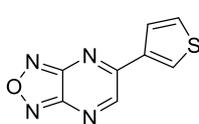
**5-Тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4d).** Выход 1.43 г, 70%, желтый порошок. Т. пл. 188 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) 9.77 (с, 1H), 8.55 (д, 1H, *J* = 3.7 Гц), 8.15 (д, 1H, *J* = 4.9 Гц), 7.47-7.31 (м, 1H); Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 155.1, 154.5, 152.1, 151.5, 140.6, 136.4, 134.7, 129.8. Вычислено (%): С 47.05, Н 1.97, N 27.44. С<sub>8</sub>Н<sub>4</sub>Н<sub>4</sub>ОS (204.21) Найдено (%): С 47.15, Н 2.03, N 27.64.



**5-(4-Нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4е).** Выход 1.57 г (75%), желтый порошок. Т. пл. 151-152 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 9.87 (с, 1H), 8.64 (д, 2H, *J* = 8.9 Гц), 8.47 (д, 2H, *J* = 8.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 158.3, 155.8, 152.2, 151.6, 149.7, 139.8, 130.4, 124.2. Вычислено (%): С 49.39, Н 2.07, N 28.80. С<sub>10</sub>Н<sub>5</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>3</sub> (243.18). Найдено (%): С 49.53, Н 2.04, N 28.84.

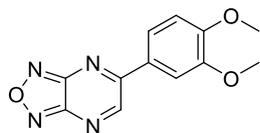


**5-(4-Гексилоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4f).** Выход 1.29 г (62%), желтый порошок. Т. пл. 75 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц, CDCl<sub>3</sub>): 9.39 (с, 1H), 8.25 (д, 2H, *J* = 8.8 Гц), 7.08 (д, 2H, *J* = 8.8 Гц), 4.08 (т, 2H, *J* = 6.5 Гц), 1.87-1.82 (м, 2H), 1.50-1.36 (м, 2H), 1.37 (д, 4H, *J* = 3.2 Гц), 0.93 (д, 3H, *J* = 6.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 163.6, 158.0, 153.0, 152.3, 151.2, 130.7, 126.4, 115.6, 68.5, 31.5, 29.0, 25.6, 22.6, 14.0. Вычислено (%): С 64.41, Н 6.08, N 18.78. С<sub>16</sub>Н<sub>18</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>2</sub> (298.35). Найдено (%): С 64.29, Н 6.20, N 18.63.



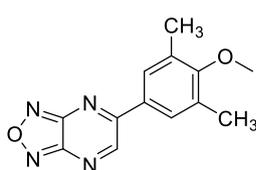
**5-(Тиофен-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4g).** Выход 1.38 г, 68%, темно-желтый порошок. Т. пл. 166-168 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 9.76 (с, 1H), 8.01 (дд, *J* = 5.2, 1.2 Гц), 7.86

(дд, 1H,  $J = 5.2, 2.8$  Гц), 7.81 (дд, 1H,  $J = 2.8, 1.2$  Гц). Вычислено (%): С 47.05, Н 1.97, N 27.44.  $C_8H_4N_4OS$  (204.21) Найдено (%): С 47.15, Н 2.03, N 27.64.



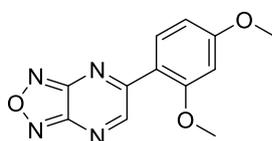
**5-(3,4-диметоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4h).**

Выход 1.7г. 68%, оранжевый порошок. Т. пл. 165-167 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц, ДМСО- $d_6$ ): 9.55 (с, 1H), 7.44 (д, 1H,  $J = 2.2$  Гц), 7.41 – 7.39 (м, 2H), 3.95 (с, 3H), 3.83 (с, 3H). Вычислено (%): С 55.81, Н 3.90, N 21.70.  $C_{12}H_{10}N_4O_3$  (258.24) Найдено (%): С 55.46, Н 3.91, N 21.95.



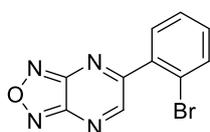
**5-(4-метокси-3,5-диметилфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4i).**

Выход 1.8г. 71%, оранжевый порошок. Т. пл. 189-191 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц, ДМСО- $d_6$ ): 9.86 (с, 1H), 6.23 (с, 2H), 3.89 (с, 3H), 3.33 (с, 6H). Вычислено (%): С 60.93, Н 4.76, N 21.86.  $C_{13}H_{12}N_4O_2$  (256.27) Найдено (%): С 61.26, Н 4.91, N 22.05.



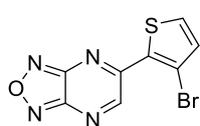
**5-(2,4-диметоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4j).**

Выход 1.95г. 78%, оранжевый порошок. Т. пл. 108-110 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц, ДМСО- $d_6$ ): 9.43 (с, 1H), 7.34 (дд, 1H,  $J = 2.2, 1.4$  Гц), 7.31 – 7.24 (м, 2H), 3.91 (с, 3H), 3.81 (с, 3H). Вычислено (%): С 55.81, Н 3.90, N 21.70.  $C_{12}H_{10}N_4O_3$  (258.24) Найдено (%): С 55.46, Н 3.80, N 21.64.



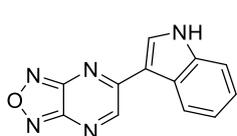
**5-(2-Бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4k).**

Выход 2.19 г (79%), желтый порошок. Т. пл. 135 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  9.44 (с, 1H), 7.91 (дд, 1H,  $J = 8.0, 1.1$  Гц), 7.79 (дд, 1H,  $J = 7.6, 1.7$  Гц), 7.68 (тд, 1H,  $J = 7.6, 1.1$  Гц), 7.63–7.59 (м, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.4, 157.1, 151.9, 151.1, 136.1, 133.4, 133.1, 132.4, 128.5, 121.0. Найдено (%): С 43.41, Н 1.84, N 20.10.  $C_{10}H_5BrN_4O$  (277.08). Вычислено (%): С 43.35, Н 1.87, N 20.22.



**5-(3-Бромтиофен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4l).**

Выход 2.15 г (76%), светло-желтый порошок. Т. пл. 174-176 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  9.79 (с, 1H), 8.19 (д, 1H,  $J = 5.3$  Гц), 7.46 (д, 1H,  $J = 5.3$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 154.5, 154.0, 151.9, 151.1, 135.3, 134.2, 134.1, 114.8. Вычислено (%): С 33.92, Н 0.96, Br 28.22, N 19.69.  $C_8H_3BrN_4OS$  (283.10). Найдено (%): С 33.94, Н 1.07, N 19.79.

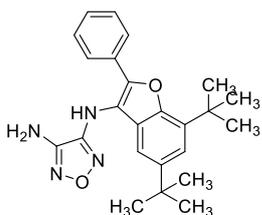


**5-(1H-индол-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (4m).**

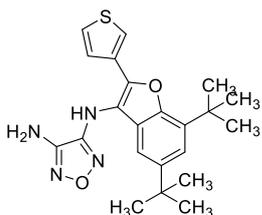
Выход 1.48 г (75%), светло-желтый порошок. Т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  12.54 (с, 1H), 9.65 (с, 1H), 8.98 (д, 1H,  $J = 3.0$  Гц), 8.66 – 8.58 (м, 1H), 7.61 – 7.54 (м, 1H), 7.38 – 7.30 (м, 2H). Вычислено (%): С 60.76, Н 2.97, N 29.69.  $C_{12}H_7N_5O$  (237.22). Найдено (%): С 60.90, Н 3.07, N 29.99.

**Общая методика получения *N*-(5,7-ди-*трет*-бутил-2-(гет)арил-бензофуран-3-ил)-фуразан-3,4-диаминов (8a,b, 9a, 10a,b).**

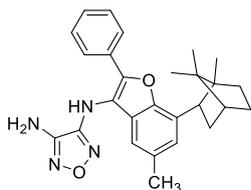
К раствору 6-(гет)арилфуразано[3,4-*b*]пиразина (1 ммоль) в 2 мл трифторуксусной кислоты при перемешивании добавляли 206 мг (1 ммоль) 2,4-дитретбутилфенола, растворенного в 2 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживали 1 ч после чего разбавляли водой. Выпавший осадок отфильтровывали промывали несколько раз водой и перекристаллизовывали из этанола.



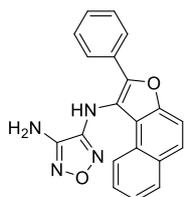
***N*-(5,7-ди-*трет*-бутил-2-фенил-бензофуран-3-ил)-фуразан-3,4-диамин (8a).** Выход 274 мг. (68%), бесцветный порошок. Т. пл. 226-228 °С (разл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 8.25 (с, 1H), 7.85-7.88 (м, 2H), 7.51-7.55(м, 1H), 7.38-7.42 (м, 2H), 7.28 (д, 1H, *J* = 1.6 Гц), 7.25 (д, 1H, *J* = 1.6 Гц), 5.15 (уш. с, 2H), 1.54 (с, 9H), 1.32 (с, 9H). Вычислено (%): С 71.26, Н 6.98, N 13.85. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (404.51). Найдено (%): С 71.16, Н 6.97, N 13.50.



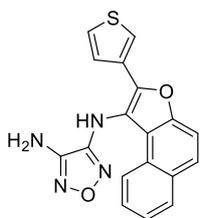
***N*-(5,7-ди-*трет*-бутил-2-(3-тиенил)-бензофуран-3-ил)-фуразан-3,4-диамин (8b).** Выход 291 мг. (71%), бесцветный порошок. Т. пл. 247-250 °С (разл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 8.16 (с, 1H), 7.89 (д.д, 1H, *J* = 2.8, 1.2 Гц), 7.72-7.75 (м, 1H), 7.51 (д.д, 1H, *J* = 5.2, 1.3 Гц), 7.25 (д, 1H, *J* = 1.6 Гц), 7.23 (д, 1H, *J* = 1.6 Гц), 6,15 (уш. с, 2H), 1.53 (с, 9H), 1.32 (с, 9H). Вычислено (%): С 64.36, Н 6.38, N 13.65. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (410.54). Найдено (%): С 64.16, Н 6.97, N 13.50.



***N*-3-(5-метил-2-фенил-7-(1,7,7-триметилбиккло[2.2.1]гептан-2-ил)бензофуран-3-ил)-1,2,5-оксадиазоло-3,4-диамин (9a).** Выход 327 мг. (74%), бесцветный порошок. Т. пл. 214 °С (разл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 8.28 (уш.с. 1H), 7.88-7.91 (м. 2H), 7.51-7.55 (м. 2H), 7.38-7.42 (м, 1H), 7.14 (уш.с., 1H), 7.02 (уш.с., 1H), 6.14 (уш.с. 2H), 3.41-3.52 (м, 3H), 2.41-2.44 (м, 1H), 2.37 (с, 3H), 1.59-1.75 (м, 3H), 1.39-1.45 (м, 1H), 0.93 (с, 3H), 0.85 (с, 3H), 0.72 (с, 3H). Вычислено (%): С 73.28, Н 6.83, N 12.66. C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (442.56). Найдено (%): С 73.02, Н 6.39, N 12.45.



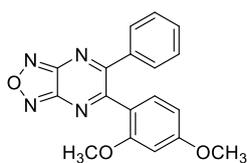
***N*-(2-фенил-нафто[2,1-*b*]фуран-1-ил)-фуразан-3,4-диамин (10a).** Выход 266 мг. (78%), бесцветный порошок. Т. пл. 253-255 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 8.58 (с, 1H), 8.16 (д, 1H, *J* = 7.6 Гц), 8.07 (д, 1H, *J* = 7.6 Гц), 7.86-7.95 (м, 4H), 7.51-7.58 (м, 4H), 7.41-7.45 (м, 1H), 6.09 (с, 2H). Вычислено (%): С 70.17, Н 4.12, N 16.37. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (342.36). Найдено (%): С 70.38, Н 4.17, N 16.45.



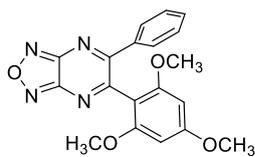
***N*-(2-(3-тиенил)-нафто[2,1-*b*]фуран-1-ил)-фуразан-3,4-диаминов (10b).** Выход 247 мг. (71%), бесцветный порошок. Т. пл. 238-239 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 8.51(с, 1H), 8.16 (м, 1H), 8.05 (м, 1H), 8.03 (д.д, 1H, *J* = 2.8, 1.2 Гц), 7.90 (д, 1H, *J* = 8 Гц), 7.84(д, 1H, *J* = 8 Гц), 7.77 (д.д, 1H, *J* = 5.2, 2.8 Гц), 7.61 (д.д, 1H, *J* = 5.2, 1.2 Гц), 7.51-7.58 (м, 2H), 6.25 (с, 2H). Вычислено (%): С 62.06, Н 3.47, N 16.08. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (348.38). Найдено (%): С 62.15, Н 3,17, N 16,35.

**Общая методика получения 5-арил-6-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов (14-16).**

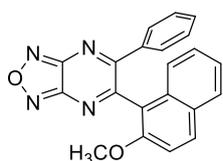
К раствору 6-фенилфуразано[3,4-*b*]пиазина 198 мг (1 ммоль) в 3 мл сухого бензола добавляли раствор метоксилированного резорцина (флороглюцина или 2-нафтола) (1 ммоль) в 2-3 мл бензола. К полученной смеси при перемешивании добавляли несколько капель эфирата трехфтористого бора и оставляли на 2-3 часа. Реакционную смесь упаривали, промывали раствором гидрокарбоната натрия и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.



**5-(2,4-диметоксифенил)-6-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (14).** Выход 207 мг. (62%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 128-130 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 7.64 (уш. д, 1H *J* = 8 Гц), 7.33-7.45 (м, 5H), 6.78(уш. д, 1H *J* = 8 Гц), 6.38 (уш. с, 1H), 3.81 (с, 3H), 3,09 (с, 3H). Вычислено (%): С 64.66, Н 4.22, N 16.76. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (334.34). Найдено (%): С 64.5, Н 4.16, N 17.01.

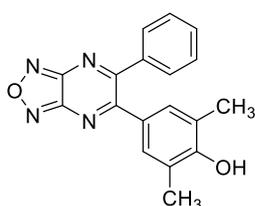


**5-(2,4,6-триметоксифенил)-6-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (15).** Выход 218 мг. (60%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 133-136 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 7.34-7.48 (м, 5H), 6.23 (с, 2H), 3.79 (с, 3H), 3.33 (с, 6H). Вычислено (%): С 62.63, Н 4.43, N 15.38. C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (364.36). Найдено (%): С 62.81, Н 4.36, N 15.41.

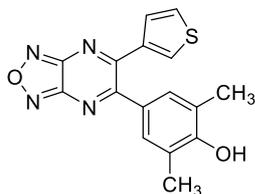


**5-(2-метоксинафталин-1-ил)-6-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (16).** Выход 184 мг. (52%), оранжево-красный кристаллический порошок. Т. пл. 228-230 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 8.08-8.1 (м, 2H), 7.97-7.99 (м, 1H), 7.54-7.58 (м, 1H), 7.46-7.49 (м, 1H), 7.35-7.38 (м, 1H), 7.28-7.32 (м, 3H), 7.19-7.26 (м, 2H), 3,37 (с, 3H). Вычислено (%): С 71.18, Н 3.98, N 15.81. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (354.37). Найдено (%): С 71.34, Н 3.91, N,15.82.

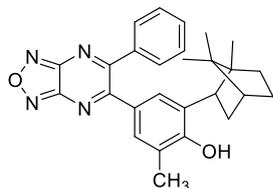
**Общая методика получения 2,6-дизамещенных 4-(6-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)фенолов (20a,b, 21a, 22a,b).** К раствору 6-(гет)арилфурано[3,4-*b*]пиразина (1 ммоль) в 2 мл трифторуксусной кислоты при перемешивании добавляли 2,6-дизамещенного фенола (1 ммоль), растворенного в 2 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживали от 15 минут до 2 часов (контроль по ТСХ), после чего разбавляли водой. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой и перекристаллизовывали из этанола. В случае продуктов (38a) и (39b) смесь разделяли при помощи хроматографии, элюируя смесью этилацетат – гексан (1:2).



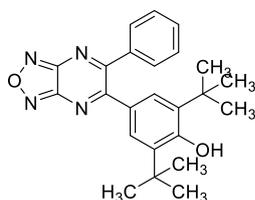
**2,6-Диметил-4-(6-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)фенол (20a).** Выход 174 мг. (55%), желто-оранжевый кристаллический порошок. Т. пл. 207-208 °С (разл). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., J/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 9.02 (с, 1Н, ОН), 7.40-7.52 (м, 5Н, Аг), 7.05 (с, 2Н, Аг), 2.05 (с, 6Н, СH<sub>3</sub>). Вычислено (%): С 67.91, Н 4.43, N 17.6. С<sub>18</sub>Н<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (318.34). Найдено (%): С 67.77, Н 4.55, N 17.52.



**2,6-Диметил-4-(6-(3-тиенил)-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)фенол (20b).** Выход 132 мг. (41%), желто-оранжевый кристаллический порошок. Т. пл. 201-203 °С (разл). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., J/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 9.02 (с, 1Н, ОН), 7.77 (д, 1Н, J = 2.8, 1.2 Гц), 7.58 (д, 1Н, J = 5.2, 2.8 Гц), 7.14-7.16 (м, 3Н), 2.13 (с, 6Н). Вычислено (%): С 59.25, Н 3.73, N 17.27. С<sub>16</sub>Н<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (324.36). Найдено (%): С 59.54, Н 3.55, N 17.52.

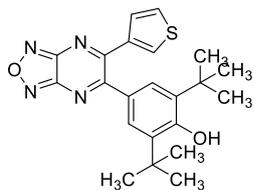


**2-метил-4-(6-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)-6-(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)фенол (21a).** Выход 206 мг. (47%), оранжевый кристаллический порошок. Т. пл. 231 °С (разл). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., J/Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 8.85 (уш. с, 1Н), 7.37-7.48 (м, 5Н), 7.32 (д, 1Н, J = 2 Гц), 7.03 (д, 1Н, J = 2 Гц), 3.15 (т, 1Н, J = 8,4 Гц), 2.2 (с, 3Н), 1.64-1.76 (м, 2Н), 1.4-1.54 (м, 3Н), 1.21-1.27 (м, 2Н), 0.71 (с, 3Н), 0.60 (с, 3Н), 0.42 (с, 3Н). Вычислено (%): С 73.61, Н 6.41, N 12.72. С<sub>27</sub>Н<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (440.55). Найдено (%): С 73.74, Н 6.59, N 12.55.



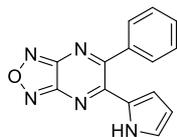
**2,6-Ди-*tert*-бутил-4-(6-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)фенол (22a).** Выход 301 мг. (75%), оранжевый кристаллический порошок. Т. пл. 220-222 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, δ, м.д., J/Гц,

ДМСО- $d_6$ ): 7.62 (с, 1H), 7.43-7.51(м, 5H), 7.32 (с, 2H), 1.23 (с, 18H). Вычислено (%): С 71.62, Н 6.51, N 13.92.  $C_{24}H_{26}N_4O_2$  (402.50). Найдено (%): С 71.35, Н 6.43, N 13.8.

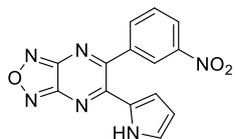


**2,6-Ди-*tert*-бутил-4-(6-(3-тиенил)-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)фенол (22b).** Выход 277 мг. (68%), желто-оранжевый кристаллический порошок. Т. пл. 192-194 °С (разл.). Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц, ДМСО- $d_6$ ): 7.80 (д.д, 1H,  $J = 2.8, 1.2$  Гц), 7.7 (с, 1H), 7.59 (д.д, 1H,  $J = 5.0, 2.8$  Гц), 7.38(с, 2H), 7.00 (д.д, 1H,  $J = 5.2, 1.2$  Гц), 1.31 (с, 18H). Вычислено (%): С 64.68, Н 5.92, N 13.71.  $C_{22}H_{24}N_4O_2S$  (408.52). Найдено (%): С 64.50, Н 5.99, N 13.8.

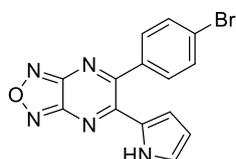
**Общая методика получения 5-(гет)арил-6-(5-*R*-1H-пиррол-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов (28a-d и 29a-d).** К смеси 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина (4a, 4b, 4c или 4d) (0.5 ммоль) и пиррола (23) (35 мкл, 0.5 ммоль) [или 2-фенил-1H-пиррола (24) (72 мг, 0.5 ммоль)] в MeCN (4 мл) добавляли при перемешивании  $CF_3COOH$  (38 мкл, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Затем растворитель отгоняли под вакуумом и остаток делили на силикагеле (элюент гексан/этилацетат, 1:5)



**5-Фенил-6-(1H-пиррол-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (28a).** Выход 62 мг, 47%, ярко-оранжевый порошок. Т. пл. 194-196 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 12.38 (с, 1H), 7.67-7.63 (м, 3H), 7.59-7.55 (м, 2H), 7.20 (т, 1H,  $J = 3.1$  Гц), 6.05 (д.т., 1H,  $J = 4.3, 2.3$  Гц), 5.50-5.38 (м, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.0, 151.8, 151.7, 150.7, 138.4, 130.3, 129.0, 128.6, 128.2, 128.1, 120.0, 111.3. Вычислено (%): С 63.87, Н 3.45, N 26.60.  $C_{14}H_9N_5O$  (263.26). Найдено (%): С 63.62, Н 3.31, N 26.69.

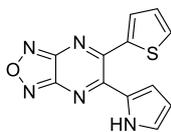


**5-(3-Нитрофенил)-6-(1H-пиррол-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (28b).** Выход 72 мг., 47%, ярко-оранжевый порошок. Т. пл. 216 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 12.43 (с, 1H), 8.57-8.55 (м, 1H), 8.48 (д.д.д,  $J = 8.3, 2.3, 0.9$  Гц, 1H), 8.14-8.09 (м, 1H), 7.87 (т,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.24-7.18 (м, 1H), 6.05 (д.т, 1H,  $J = 4.3, 2.3$  Гц), 5.45 (д.д.д, 1H,  $J = 3.9, 2.5, 1.2$  Гц); Спектр ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.1, 151.8, 151.6, 150.7, 147.4, 139.8, 135.3, 130.1, 128.7, 128.2, 125.1, 123.8, 120.0, 111.6. Вычислено (%): С 54.55, Н 2.62, N 27.26.  $C_{14}H_8N_6O_3$  (308.26). Найдено (%): С 54.30, Н 2.50, N 27.25.



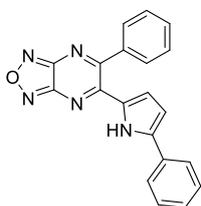
**5-(4-Бромфенил)-6-(1H-пиррол-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (28c).** Выход 74 мг., 43%, оранжевый порошок. Т. пл. 217 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 12.40 (с, 1H), 7.79 (д.д., 2H,  $J = 8.7, 2.0$  Гц), 7.63 (д.д, 2H,  $J = 8.7, 2.1$  Гц), 7.22 (д, 1H,  $J = 3.0$  Гц), 6.11 (д.т, 1H,  $J$

= 4.3, 2.3 Гц), 5.55-5.52 (м, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.1, 151.7, 151.7, 150.7, 137.6, 131.3, 130.9, 128.8, 128.2, 124.0, 120.0, 111.4. Вычислено (%): С 49.15, Н 2.36, N 20.47.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrN}_5\text{O}$  (342.16). Найдено (%): С 49.33, Н 2.11, N 20.49.



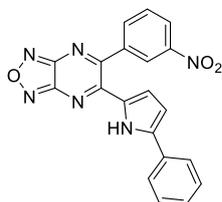
**5-(1H-Пиррол-2-ил)-6-тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (28d).** Выход 61 мг, 45%, красновато-коричневый порошок, Т. пл. 163 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 12.36 (с, 1H), 7.99 (д, 1H,  $J = 4.5$  Гц), 7.63 (д, 1H,  $J = 2.4$  Гц), 7.24 (с, 1H), 7.22-7.15 (м, 1H), 6.26 (с, 1H), 6.16 (с, 1H); Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 157.1, 152.0, 151.4, 150.7, 139.8, 133.0, 132.5, 128.8, 127.9, 127.6, 119.7, 110.9. Вычислено (%): С 53.52, Н 2.62, N 26.01.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{OS}$  (269.29). Найдено (%): С 53.39, Н 2.74, N 25.88.



**5-Фенил-6-(5-фенил-1H-пиррол-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (29a).** Выход 92 мг, 54%, оранжевый порошок. Т. пл. 225 °С. Спектр ЯМР

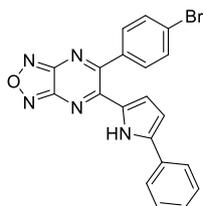
$^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 12.47 (с, 1H), 7.96 (д, 2H,  $J = 7.4$  Гц), 7.71-7.63 (м, 3H), 7.58 (т, 2H,  $J = 7.4$  Гц), 7.42 (т, 2H,  $J = 7.5$  Гц), 7.34 (т, 1H,  $J = 7.3$  Гц), 6.58 (д, 1H,  $J = 2.4$  Гц), 5.56 (д, 1H,  $J = 3.0$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.1, 151.7, 151.3, 150.7, 140.7, 138.5, 130.8, 130.44, 130.37, 128.8, 128.7, 128.3, 126.0, 121.8, 110.1. Вычислено (%): С 70.79, Н 3.86, N 20.64.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$  (339.36). Найдено (%): С 70.54, Н 3.77, N 20.39.



**5-(3-Нитрофенил)-6-(5-фенил-1H-пиррол-2-ил)-**

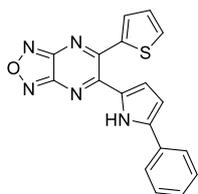
**[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (29b).** Выход 136 мг, 71%, красный

порошок. Т. пл. 236 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 12.55 (с, 1H), 8.61 (д, 1H,  $J = 1.5$  Гц), 8.51 (д,д, 1H,  $J = 8.3, 1.3$  Гц), 8.16 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 7.97 (д, 2H,  $J = 7.7$  Гц), 7.89 (т, 1H,  $J = 8.0$  Гц), 7.43 (т, 2H,  $J = 7.5$  Гц), 7.34 (т, 1H,  $J = 7.3$  Гц), 6.60 (д,д, 1H,  $J = 4.1, 2.5$  Гц), 5.60 (д,д, 1H,  $J = 4.0, 2.3$  Гц); ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.3, 151.8, 151.0, 150.7, 147.5, 140.9, 139.9, 135.4, 130.4, 130.3, 130.1, 128.7, 128.3, 126.0, 125.2, 123.9, 121.9, 110.3. Вычислено (%): С 62.50, Н 3.15, N 21.87.  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$  (384.36). Найдено (%): С 62.71, Н 3.03, N 21.63.



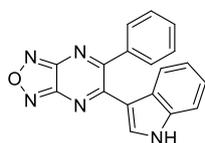
**5-(4-Бромофенил)-6-(5-фенил-1H-пиррол-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (29c).** Выход 132 мг, 63%, красный порошок. Т. пл. 257 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 12.50 (с, 1H), 7.96 (д, 2H,  $J = 7.5$  Гц), 7.80 (д, 2H,  $J = 8.4$  Гц), 7.67 (д, 2H,  $J = 8.4$  Гц), 7.43 (т, 2H,  $J = 7.5$  Гц), 7.34 (т, 1H,  $J = 7.3$  Гц), 6.64 (д,д, 1H,  $J = 4.0, 1.9$  Гц), 5.66 (д,д, 1H,  $J = 4.0, 1.6$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.2, 151.7, 151.1, 150.7, 140.8, 137.7, 131.4, 131.0, 130.6, 130.4, 128.7, 128.3, 126.0, 124.1, 121.8, 110.2. Вычислено (%): С 57.43, Н 2.89, N 16.74.  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}$  (418.26). Найдено (%): С 57.23, Н 3.04, N 16.48.

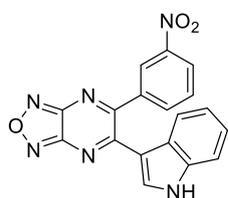


**5-(5-Фенил-1H-пиррол-2-ил)-6-тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (29d).** Выход 116 мг, 67%, темно-красный порошок. Т. пл. 244 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 12.54 (с, 1H), 8.03 (д.д, 1H,  $J = 5.0, 1.1$  Гц), 8.01-7.94 (м, 2H), 7.70 (д.д, 1H,  $J = 3.8, 1.1$  Гц), 7.45 (д.д, 2H,  $J = 10.6, 4.8$  Гц), 7.34 (д.д, 1H,  $J = 11.5, 4.1$  Гц), 7.21 (д.д, 1H,  $J = 5.0, 3.8$  Гц), 6.72 (д.д, 1H,  $J = 4.1, 2.5$  Гц), 6.42 (д.д, 1H,  $J = 4.1, 2.2$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 157.2, 151.4, 151.4, 150.8, 140.5, 140.1, 133.26, 132.9, 130.5, 130.5, 128.8, 128.2, 127.7, 125.8, 121.5, 109.6. Вычислено (%): С 62.60, Н 3.21, N 20.28.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{OS}$  (345.39). Найдено (%): С 62.42, Н 3.30, N 20.14.

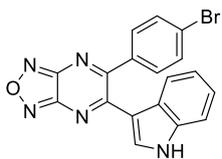
**Общая методика получения 6-(гет)арил-5-(1H-индол-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов (30a-d), 6-(гет)арил-5-(2-метил-1H-индол-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов (31a-d) и 6-(гет)арил-5-(1-этил-1H-индол-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов (32a-d).** Краствору 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазина (**4a**, **4b**, **4c** или **4d**) (0.5 ммоль) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (5 мл) добавляли при перемешивании индол (**25**) (59 мг, 0.5 ммоль) [2-метил-1H-индол (**26**) (66 мг, 0.5 ммоль) или 1-этил-1H-индол (**27**) (73 мг, 0.5 ммоль)]. Реакционная смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Затем реакционную смесь упаривали в вакууме, остаток промывали раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и сушили на воздухе. Продукт очищали перекристаллизацией из небольшого количества изопропанола или этанола



**5-(1H-Индол-3-ил)-6-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (30a).** Выход 130 мг, 83%, темно-красный порошок. Т. пл. 128-130 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 11.91 (с, 1H), 8.61-8.57 (м, 1H), 7.71-7.62 (м, 3H), 7.56 (т, 2H,  $J = 7.5$  Гц), 7.46 (д.д, 1H,  $J = 5.8, 3.0$  Гц), 7.34-7.23 (м, 2H), 6.59 (д, 1H,  $J = 3.2$  Гц); ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.7, 157.9, 151.9, 150.3, 138.9, 136.3, 134.2, 130.5, 129.0, 128.4, 126.2, 123.7, 122.7, 122.2, 113.5, 112.4. Вычислено (%): С 69.00, Н 3.54, N 22.35.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$  (313.32). Найдено (%): С 69.22, Н 3.63, N 22.51.



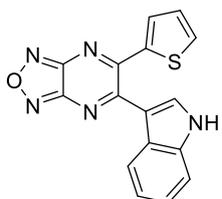
**5-(1H-Индол-3-ил)-6-(3-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (30b).** Выход 142 мг, 79%, оранжевый порошок. Т. пл. 279 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 11.85 (с, 1H), 8.60-8.58 (м, 1H), 8.57-8.54 (м, 1H), 8.48 (д.д.д, 1H,  $J = 8.3, 2.3, 0.9$  Гц), 8.14-8.04 (м, 1H), 7.82 (т, 1H,  $J = 8.0$  Гц), 7.54-7.42 (м, 1H), 7.39-7.24 (м, 2H), 6.81 (д, 1H,  $J = 2.7$  Гц); ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.9, 157.6, 152.0, 150.3, 147.7, 140.2, 136.4, 135.7, 134.6, 130.0, 126.1, 125.2, 124.2, 123.8, 122.5, 122.2, 113.2, 112.5. Вычислено (%): С 60.34, Н 2.81, N 23.45.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  (358.32). Найдено (%): С 60.17, Н 2.92, N 23.17.



**5-(4-Бромфенил)-6-(1*H*-индол-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин**

**(30c).** Выход 171 мг, 87%, красный порошок. Т. пл. 309-310 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 11.91 (с, 1H), 8.60-8.51 (м, 1H), 7.77 (д, 2H, *J* = 8.4 Гц), 7.63 (д, 2H, *J* = 8.4 Гц), 7.52-7.44 (м, 1H), 7.33- 7.24

(м, 2H), 6.76 (с, 1H). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 163.8, 157.7, 151.9, 150.3, 138.0, 136.3, 134.3, 131.5, 131.3, 126.1, 124.2, 123.7, 122.5, 122.1, 113.3, 112.5. Вычислено (%): С 55.12, Н 2.57, N 17.86. С<sub>18</sub>Н<sub>10</sub>BrN<sub>5</sub>O (392.22). Найдено (%): С 54.91, Н 2.54, N 17.77.



**5-(1*H*-Индол-3-ил)-6-тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин**

**(30d).** Выход 125 мг, 78%, темно-красный порошок. Т. пл. 258 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 12.02 (с, 1H), 8.24 (д, 1H, *J* = 7.6 Гц), 7.98 (д.д, 1H, *J* = 5.0, 0.7 Гц), 7.57 (д, 1H, *J* = 3.1 Гц), 7.55-7.47 (м,

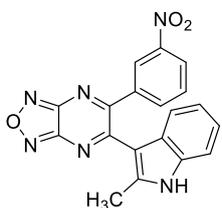
2H), 7.32-7.17 (м, 2H), 7.11 (д.д, 1H, *J* = 4.8, 4.0 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 157.82, 157.77, 151.6, 150.6, 141.0, 136.5, 133.7, 133.4, 133.3, 127.9, 126.0, 123.4, 121.9, 121.8, 113.5, 112.5. Вычислено (%): С 60.18, Н 2.84, N 21.93. С<sub>16</sub>Н<sub>9</sub>N<sub>5</sub>OS (319.35). Найдено (%): С 59.99, Н 2.76, N 21.74.



**5-(2-Метил-1*H*-индол-3-ил)-6-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин**

**(31a).** Выход 113 мг, 69%, темно-красный порошок. Т. пл. 237 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 11.69 (с, 1H), 7.65-7.53 (м, 2H), 7.42 (д.д, 2H, *J* = 13.7, 7.6 Гц), 7.35-7.27 (м, 3H), 7.11-7.00 (м, 1H), 6.96-

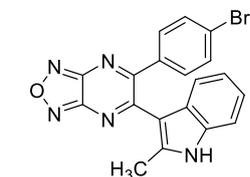
6.86 (м, 1H), 2.08 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 164.1, 159.6, 151.7, 151.2, 140.2, 138.1, 135.2, 130.5, 129.5, 127.9, 126.9, 121.6, 120.2, 119.5, 111.6, 111.0, 12.9. Вычислено (%): С 69.72, Н 4.00, N 21.39. С<sub>19</sub>Н<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O (327.35). Найдено (%): С 69.67, Н 3.93, N 21.51.



**5-(2-Метил-1*H*-индол-3-ил)-6-(3-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин**

**(31b).** Выход 102 мг, 55%, темно-красный порошок. Т. пл. 251 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 11.79 (с, 1H), 8.38 (т, 1H, *J* = 1.8 Гц), 8.21 (д.д, 1H, *J* = 8.1, 2.1 Гц), 7.94 (д, 1H, *J* = 7.8 Гц), 7.55 (т, 1H, *J* = 8.0 Гц), 7.28 (д, 1H, *J* = 8.1 Гц), 7.17 (д, 1H, *J* = 8.0 Гц), 6.99

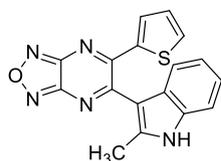
(т, 1H, *J* = 7.5 Гц), 6.80 (т, 1H, *J* = 7.5 Гц), 2.28 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 162.4, 159.3, 151.9, 151.2, 147.0, 140.7, 139.4, 135.7, 135.2, 129.5, 126.3, 124.9, 124.3, 121.7, 120.2, 119.3, 111.1, 110.9, 12.9. Вычислено (%): С 61.29, Н 3.25, N 22.57. С<sub>19</sub>Н<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (372.35). Найдено (%): С 61.24, Н 3.24, N 22.61.



**5-(4-Бромфенил)-6-(2-метил-1*H*-индол-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин**

**(31c).** Выход 140 мг, 69%, темно-красный порошок. Т. пл.

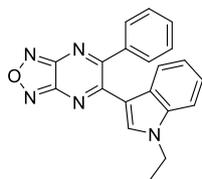
142 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 11.74 (с, 1Н), 7.61-7.45 (м, 4Н), 7.33 (т, 2Н,  $J = 7.6$  Гц), 7.06 (т, 1Н,  $J = 7.6$  Гц), 6.91 (т, 1Н,  $J = 7.9$  Гц), 2.17 (с, 3Н). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.3, 159.4, 151.8, 151.2, 140.3, 137.3, 135.2, 131.4, 131.0, 126.7, 124.4, 121.7, 120.2, 119.4, 111.4, 111.1, 13.0. Вычислено (%): С 56.18, Н 2.98, N 17.24.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}$  (406.24). Найдено (%): С 56.12, Н 2.97, N 17.19.



**5-(2-Метил-1H-индол-3-ил)-6-тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-**

**б]пиразин (31d).** Выход 70 мг, 42%, темно-красный порошок. Т. пл. 251 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 11.83 (с, 1Н), 7.88 (д, 1Н,  $J = 4.8$  Гц), 7.36 (д.д, 2Н,  $J = 16.1, 8.1$  Гц), 7.18 (д, 1Н,  $J = 3.6$  Гц),

7.09 (т, 1Н,  $J = 7.5$  Гц), 6.95 (д.д, 2Н,  $J = 8.6, 6.1$  Гц), 2.29 (с, 3Н). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 158.9, 156.9, 151.5, 151.1, 141.1, 140.0, 135.2, 134.3, 133.3, 128.4, 127.1, 121.7, 120.3, 119.3, 111.3, 111.2, 12.8. Вычислено (%): С 61.25, Н 3.33, N 21.01.  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{OS}$  (333.37). Найдено (%): С 61.18, Н 3.29, N 21.09.

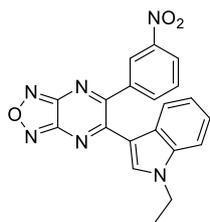


**5-(1-Этил-1H-индол-3-ил)-6-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-б]пиразин**

**(32a).** Выход 116 мг, 68%, оранжевый порошок. Т. пл. 216 °С. Спектр ЯМР

$^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.59 (д.т, 1Н,  $J = 7.2, 3.2$  Гц), 7.71-7.64 (м, 3Н), 7.63-7.55 (м, 3Н), 7.39-7.29 (м, 2Н), 6.60 (с, 1Н), 4.04 (к, 2Н,  $J$

$= 7.2$  Гц), 1.13 (т, 3Н,  $J = 7.2$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.8, 157.6, 151.9, 150.4, 138.8, 136.1, 135.9, 130.5, 129.1, 128.4, 126.7, 123.7, 122.8, 122.5, 112.6, 110.9, 40.9, 14.7. Вычислено (%): С 70.37, Н 4.43, N 20.52.  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$  (341.38). Найдено (%): С 70.12, Н 4.37, N 20.48.

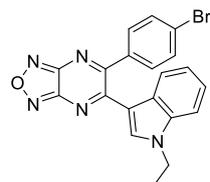


**5-(1-Этил-1H-индол-3-ил)-6-(3-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-**

**б]пиразин (32b).** Выход 99 мг, 51%, оранжевый порошок. Т. пл. 245 °С.

ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.64-8.53 (м, 2Н), 8.53-8.44 (м, 1Н), 8.07 (д.д, 1Н,  $J = 8.9, 1.1$  Гц), 7.81 (т, 1Н,  $J = 8.0$  Гц), 7.67-7.53 (м, 1Н), 7.40-7.25 (м, 2Н), 6.85 (с, 1Н), 4.09 (к, 2Н,  $J = 7.1$  Гц), 1.12 (т, 3Н,  $J = 7.2$

Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.9, 157.3, 152.0, 150.4, 147.7, 139.9, 136.3, 136.0, 135.8, 129.9, 126.7, 125.3, 124.3, 123.8, 122.7, 122.5, 112.3, 110.9, 40.9, 15.1. Вычислено (%): С 62.17, Н 3.65, N 21.75.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_3$  (386.37). Найдено (%): С 62.24, Н 3.77, N 21.65.



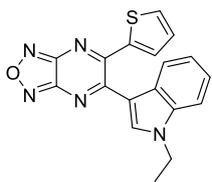
**5-(4-Бромфенил)-6-(1-этил-1H-индол-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-**

**б]пиразин (32c).** Выход 92 мг, 44%, оранжевый порошок. Т. пл. 238 °С.

ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.55-8.51 (м, 1Н), 7.77 (д, 2Н,  $J = 8.4$  Гц), 7.66-7.59 (м, 3Н), 7.37-7.31 (м, 2Н), 6.79 (с, 1Н), 4.11 (к, 2Н,  $J = 7.2$  Гц), 1.18 (т, 3Н,  $J = 7.2$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.9, 157.4, 151.9,

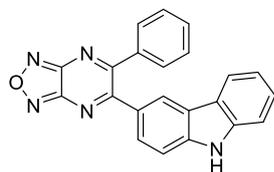
150.4, 137.8, 136.1, 135.9, 131.4, 131.4, 126.6, 124.3, 123.7, 122.6, 122.5, 112.5, 110.9, 40.9,

14.8. Вычислено (%): С 57.16, Н 3.36, N 16.66.  $C_{20}H_{14}BrN_5O$  (420.27). Найдено (%): С 57.14, Н 3.34, N 16.84.

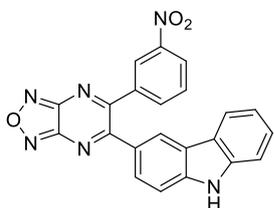


**5-(1-Этил-1H-индол-3-ил)-6-тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]пиразин (32d).** Выход 125 мг, 72%, оранжевый порошок. Т. пл. 237 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 8.23 (д, 1H,  $J = 7.8$  Гц), 8.01 (д, 1H,  $J = 4.8$  Гц), 7.68 (с, 1H), 7.65 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц), 7.53 (д, 1H,  $J = 3.4$  Гц), 7.33 (т, 1H,  $J = 7.5$  Гц), 7.28 (т, 1H,  $J = 7.4$  Гц), 7.13 (т, 1H,  $J = 4.3$  Гц), 4.23 (к, 2H,  $J = 7.2$  Гц), 1.31 (т, 3H,  $J = 7.2$  Гц). ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 157.7, 157.4, 151.5, 150.6, 140.9, 136.1, 135.7, 133.6, 133.5, 127.9, 126.5, 123.4, 122.1, 112.6, 111.0, 110.9, 41.0, 15.2. Вычислено (%): С 62.23, Н 3.77, N 20.16.  $C_{18}H_{13}N_5OS$  (347.40). Найдено (%): С 62.14, Н 3.81, N 20.19.

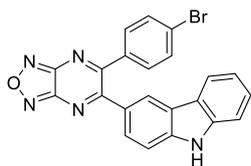
**Общая методика получения 3-[6-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]пиразин-5-ил]-9H-карбазолов.** К смеси 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]пиразина (4a, 4b, 4c, 4d, 4e или 4f) (0.5 ммоль) и карбазола (33) (0.5 ммоль) [9-этил-9H-карбазола (34) или 3-бром-9-этил-9H-карбазола (35)] в MeCN (4 мл) добавили при перемешивании  $BF_3 \times Et_2O$  (62 мкл, 0.5 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре 24ч. Затем растворитель упарили в вакууме, остаток промыли раствором  $Na_2CO_3$  и сушили. Продукт очищали перекристаллизацией из небольшого количества изопропанола или этанола



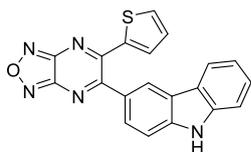
**3-(6-Фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]пиразин-5-ил)-9H-карбазол (36a).** Выход 107 мг, 59%, красный порошок. Т. пл. 296 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 11.63 (с, 1H), 8.34 (с, 1H), 8.00 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 7.54-7.35 (м, 9H), 7.20 (т, 1H,  $J = 7.5$  Гц). ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.2, 162.8, 150.6, 150.2, 139.9, 139.1, 137.1, 129.3, 128.6, 127.0, 126.9, 126.4, 125.2, 122.0, 121.2, 120.9, 119.0, 118.4, 110.3, 109.1. Вычислено (%): С 72.72, Н 3.61, N 19.27.  $C_{22}H_{13}N_5O$  (363.38). Найдено (%): С 72.58, Н 3.57, N 19.35.



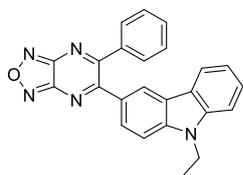
**3-[6-(3-Нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]пиразин-5-ил]-9H-карбазол (36b).** Выход 116 мг, 57%, красный порошок. Т. пл. 285 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 11.62 (с, 1H), 8.40 (д, 2H,  $J = 9.9$  Гц), 8.31 (д.д, 1H,  $J = 8.2, 1.4$  Гц), 8.06 (д, 1H,  $J = 7.8$  Гц), 7.83 (д, 1H,  $J = 7.9$  Гц), 7.62 (т, 1H,  $J = 8.0$  Гц), 7.51 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц), 7.45-7.37 (м, 3H), 7.18 (т, 1H,  $J = 7.4$  Гц). ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.6, 161.5, 150.7, 150.2, 146.1, 140.0, 139.1, 138.5, 135.0, 128.5, 127.1, 125.7, 125.3, 123.8, 123.5, 122.3, 121.12, 121.07, 119.2, 118.4, 110.3, 109.3. Вычислено (%): С 64.71, Н 2.96, N 20.58.  $C_{22}H_{12}N_6O_3$  (408.38). Найдено (%): С 64.74, Н 2.94, N 20.60.



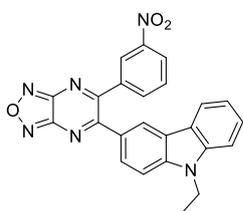
**3-[6-(4-Бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил]-9H-карбазол (36с).** Выход 168 мг, 76%, оранжевый порошок. Т. пл. 302 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 11.65 (с, 1H), 8.40 (с, 1H), 8.07 (д, 1H, *J* = 7.8 Гц), 7.61 (д, 2H, *J* = 8.5 Гц), 7.54 (д, 1H, *J* = 8.1 Гц), 7.48-7.41 (м, 4H), 7.38 (д.д, 1H, *J* = 8.5, 1.7 Гц), 7.22 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 163.8, 163.4, 151.7, 151.3, 141.1, 140.3, 137.3, 131.8, 131.1, 128.1, 127.3, 126.3, 124.3, 123.1, 122.3, 122.2, 120.2, 119.5, 111.5, 110.3. Вычислено (%): С 59.75, Н 2.73, N 15.83. С<sub>22</sub>Н<sub>12</sub>BrN<sub>5</sub>O (442.28). Найдено (%): С 59.65, Н 2.69, N 15.81.



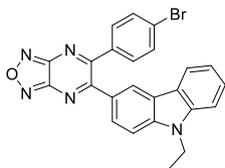
**3-(6-Тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил)-9H-карбазол (36d).** Выход 150 мг, 68%, оранжевый порошок. Т. пл. 302 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 11.69 (с, 1H), 8.51 (д, 1H, *J* = 1.4 Гц), 8.15 (д, 1H, *J* = 7.8 Гц), 7.93 (д.д, 1H, *J* = 5.0, 0.9 Гц), 7.64 (д.д, 1H, *J* = 8.4, 1.7 Гц), 7.58 (д.д, 2H, *J* = 8.1, 6.3 Гц), 7.50-7.43 (м, 1H), 7.22 (т, 1H, *J* = 7.5 Гц), 6.96 (д.д, 1H, *J* = 4.9, 4.1 Гц), 6.81 (д.д, 1H, *J* = 3.9, 0.9 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 163.9, 156.6, 151.3, 151.2, 141.5, 141.1, 140.3, 134.6, 134.4, 128.4, 127.9, 127.3, 126.4, 122.3, 122.1, 122.1, 120.5, 119.4, 111.4, 110.5. Вычислено (%): С 65.03, Н 3.00, N 18.96. С<sub>20</sub>Н<sub>11</sub>N<sub>5</sub>OS (369.41). Найдено (%): С 64.94, Н 3.12, N 18.82.



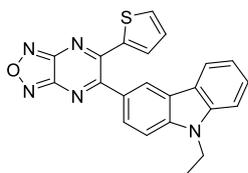
**9-Этил-3-(6-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил)-9H-карбазол (37а).** Выход 86 мг, 44%, темно-красный порошок. Т. пл. 177 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.35 (д, 1H, *J* = 1.6 Гц), 8.02 (д, 1H, *J* = 7.7 Гц), 7.62 (д, 1H, *J* = 8.2 Гц), 7.55-7.43 (м, 6H), 7.35 (т, 2H, *J* = 7.7 Гц), 7.21 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 4.41 (к, 2H, *J* = 7.1 Гц), 1.28 (т, 3H, *J* = 7.1 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 164.3, 163.7, 151.7, 151.3, 140.8, 140.1, 138.2, 130.4, 129.7, 128.2, 128.0, 127.7, 126.4, 123.2, 122.1, 121.7, 120.3, 119.7, 109.7, 108.4, 37.2, 13.7. Вычислено (%): С 73.64, Н 4.38, N 17.89. С<sub>24</sub>Н<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O (391.44). Найдено (%): С 73.54, Н 4.34, N 17.83.



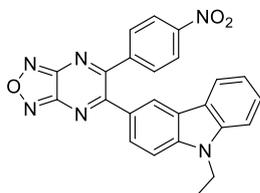
**9-Этил-3-[6-(3-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил]-9H-карбазол (37b).** Выход 131 мг, 60%, темно-красный порошок. Т. пл. 167 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.43 (с, 2H), 8.33 (д.д, 1H, *J* = 8.1, 2.0 Гц), 8.12 (д, 1H, *J* = 7.5 Гц), 7.86 (д, 1H, *J* = 7.8 Гц), 7.65 (д.д, 2H, *J* = 16.0, 8.0 Гц), 7.57 (д, 1H, *J* = 8.8 Гц), 7.54-7.44 (м, 2H), 7.25 (т, 1H, *J* = 7.5 Гц), 4.45 (к, 2H, *J* = 7.1 Гц), 1.30 (т, 3H, *J* = 7.1 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 163.6, 162.6, 151.8, 151.3, 147.3, 140.8, 140.1, 139.5, 136.2, 129.6, 128.4, 127.0, 126.6, 124.9, 124.7, 123.4, 122.1, 121.9, 120.5, 119.8, 109.7, 108.6, 37.2, 13.6. Вычислено (%): С 66.05, Н 3.70, N 19.26. С<sub>24</sub>Н<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (436.43). Найдено (%): С 66.14, Н 3.84, N 19.35.



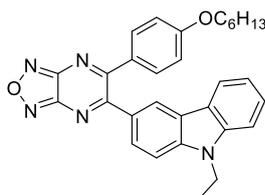
**3-[6-(4-Бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил]-9-этил-9H-карбазол (37c).** Выход 125 мг., 53%, темно-красный порошок. Т. пл. 281 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.42 (д, 1H,  $J = 1.5$  Гц), 8.10 (д, 1H,  $J = 7.8$  Гц), 7.68 (д, 1H,  $J = 8.2$  Гц), 7.61 (д.д, 3H,  $J = 8.6$ , 3.3 Гц), 7.52 (т, 1H,  $J = 7.6$  Гц), 7.47 (д, 3H,  $J = 8.5$  Гц), 7.26 (т, 1H,  $J = 7.5$  Гц), 4.47 (к, 2H,  $J = 7.1$  Гц), 1.32 (т, 2H,  $J = 7.1$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.7, 163.5, 151.7, 151.3, 140.8, 140.1, 137.4, 131.8, 131.1, 128.2, 127.5, 126.5, 124.3, 123.2, 122.1, 121.9, 120.4, 119.8, 109.7, 108.6, 37.2, 13.7. Вычислено (%): С 61.29, Н 3.43, N 14.89.  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BrN}_5\text{O}$  (470.33). Найдено (%): С 61.24, Н 3.47, N 14.86.



**9-Этил-3-(6-тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил)-9H-карбазол (37d).** Выход 111 мг., 56%, темно-красный порошок. Т. пл. 163 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.55 (д, 1H,  $J = 1.4$  Гц), 8.20 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 7.93 (д.д, 1H,  $J = 5.0$ , 1.0 Гц), 7.77-7.68 (м, 3H), 7.56-7.51 (м, 1H), 7.26 (т, 1H,  $J = 7.4$  Гц), 6.96 (д.д, 1H,  $J = 4.9$ , 4.0 Гц), 6.83 (д.д, 1H,  $J = 3.9$ , 1.0 Гц), 4.53 (к, 2H,  $J = 7.1$  Гц), 1.38 (т, 3H,  $J = 7.1$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.8, 156.6, 151.3, 151.2, 141.5, 140.8, 140.2, 134.6, 134.4, 128.4, 128.1, 127.4, 126.5, 122.2, 122.1, 121.8, 120.7, 119.7, 109.7, 108.7, 37.3, 13.7. Вычислено (%): С 66.48, Н 3.80, N 17.62.  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$  (397.46). Найдено (%): С 66.64, Н 3.94, N 17.59.

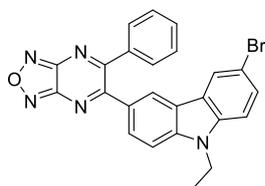


**9-Этил-3-[6-(4-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил]-9H-карбазол (37e).** Выход 148 мг (68%), темно-красный порошок. Т. пл. 246-248 °С (разл.). ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.44 (с, 1H), 8.25 (д, 2H,  $J = 8.5$  Гц), 8.11 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 7.78 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц), 7.66 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц), 7.57 (д, 1H,  $J = 8.6$  Гц), 7.50 (т, 1H,  $J = 7.6$  Гц), 7.44 (д, 1H,  $J = 8.4$  Гц), 7.24 (т, 1H,  $J = 7.4$  Гц), 4.44 (к, 2H,  $J = 6.7$  Гц), 1.30 (т, 3H,  $J = 7.0$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.4, 162.9, 151.8, 151.2, 148.1, 144.3, 140.9, 140.1, 131.2, 128.3, 127.0, 126.5, 123.3, 123.2, 122.0, 121.9, 120.4, 119.8, 109.7, 108.6, 37.2, 13.6. Найдено (%): С, 65.94; Н, 3.79; N 19.20.  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3$  (436.43). Вычислено (%): С 66.05, Н 3.70, N 19.26.

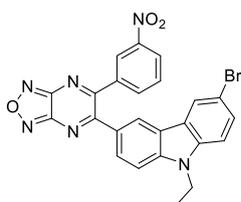


**9-Этил-3-[6-(4-гексилоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5-ил]-9H-карбазол (37f).** Выход 103 мг (42%), красный порошок. Т. пл. 155 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.45 (д, 1H,  $J = 1.3$  Гц), 8.11 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 7.67 (д, 1H,  $J = 8.2$  Гц), 7.59 (д, 1H,  $J = 8.7$  Гц), 7.51 (д.д, 2H,  $J = 11.0$ , 4.7 Гц), 7.47 (д, 2H,  $J = 8.7$  Гц), 7.25 (м, 1H), 6.91 (д, 2H,  $J = 8.8$  Гц), 4.47 (к, 2H,  $J = 7.0$  Гц), 3.97 (т, 2H,  $J = 6.5$  Гц), 1.71-1.63 (м, 2H), 1.40-1.31 (м, 5H), 1.29-1.22 (м, 4H), 0.85 (т, 3H,  $J = 6.7$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ,

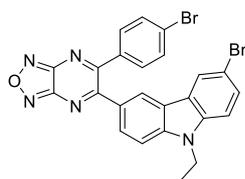
м.д.): 164.5, 164.0, 161.2, 152.0, 141.3, 140.6, 132.4, 130.6, 128.7, 128.6, 126.9, 123.4, 122.6, 122.3, 120.9, 120.2, 114.5, 110.2, 108.9, 68.2, 37.7, 31.4, 28.9, 25.5, 22.4, 14.3, 14.2. Найдено (%): С, 73.40; Н, 5.99; N, 14.03.  $C_{30}H_{29}N_5O_2$  (491.60). Вычислено (%): С 73.30, Н 5.95, N 14.25.



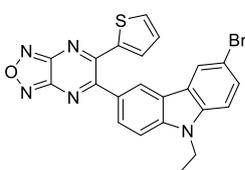
**3-Бром-9-этил-3-(6-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)-9H-карбазол (38a).** Выход 87 мг (37%), темно-красный порошок. Т. пл. 222 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 8.46 (д, 1H,  $J$  = 1.4 Гц), 8.31 (д, 1H,  $J$  = 1.6 Гц), 7.64 (д, 1H,  $J$  = 8.7 Гц), 7.60 (д.д, 1H,  $J$  = 8.7, 1.4 Гц), 7.55 (д, 1H,  $J$  = 8.7 Гц), 7.52-7.43 (м, 4H), 7.37 (т, 2H,  $J$  = 7.7 Гц), 4.42 (к, 2H,  $J$  = 7.0 Гц), 1.27 (т, 3H,  $J$  = 7.1 Гц). ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.2, 163.6, 151.7, 151.4, 141.1, 138.9, 138.0, 130.5, 129.8, 128.9, 128.8, 128.3, 128.1, 124.0, 123.7, 123.0, 120.8, 111.9, 111.8, 108.7, 37.4, 13.6. Вычислено (%): С 61.29, Н 3.43, N 14.89.  $C_{24}H_{16}BrN_5O$  (470.33). Найдено (%): С 61.24, Н 3.44, N 14.79.



**3-Бром-9-этил-3-[6-(3-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил]-9H-карбазол (38b).** Выход 88 мг (34%), темно-красный порошок. Т. пл. 275 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 8.54 (д, 1H,  $J$  = 1.6 Гц), 8.44 (д, 1H,  $J$  = 1.7 Гц), 8.41 (т, 1H,  $J$  = 2.0 Гц), 8.34 (д.д, 1H,  $J$  = 8.0, 2.4 Гц), 7.85 (д, 1H,  $J$  = 7.8 Гц), 7.69-7.62 (м, 3H), 7.59 (д, 1H,  $J$  = 8.7 Гц), 7.47 (д.д, 1H,  $J$  = 8.7, 1.7 Гц), 4.45 (к, 2H,  $J$  = 7.1 Гц), 1.28 (т, 3H,  $J$  = 7.1 Гц). ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.5, 162.5, 151.8, 151.3, 147.3, 141.1, 139.4, 138.9, 136.2, 129.6, 129.0, 128.9, 127.6, 125.0, 124.7, 124.03, 123.98, 123.3, 121.0, 112.0, 111.8, 108.9, 37.4, 13.6. Вычислено (%): С 55.94, Н 2.93, N 16.31.  $C_{24}H_{15}BrN_6O_3$  (515.33). Найдено (%): С 55.72, Н 2.94, N 16.22.



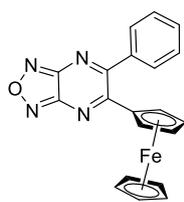
**3-Бром-6-[6-(4-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил]-9-этил-9H-карбазол (38c).** Выход 85 мг (31%), темно-красный порошок. Т. пл. 217 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 8.53 (д, 1H,  $J$  = 1.5 Гц), 8.41 (д, 1H,  $J$  = 1.6 Гц), 7.69-7.60 (м, 5H), 7.47-7.44 (м, 3H), 4.46 (к, 2H,  $J$  = 7.1 Гц), 1.30 (т, 3H,  $J$  = 7.1 Гц). ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.5, 163.3, 151.7, 151.3, 141.1, 138.9, 137.2, 131.9, 131.1, 128.9, 128.0, 124.3, 124.1, 123.7, 123.1, 120.9, 111.9, 111.8, 108.8, 37.4, 13.6. Вычислено (%): С 52.49, Н 2.75, N 12.75.  $C_{24}H_{15}Br_2N_5O$  (549.23). Найдено (%): С 52.34, Н 2.84, N 12.68.



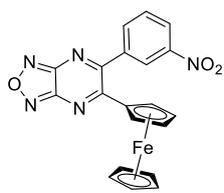
**3-Бром-9-этил-3-(6-тиофен-2-ил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)-9H-карбазол (38d).** Выход 83 мг (35%), оранжевый порошок. Т. пл. 226 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 8.61 (д, 1H,  $J$  =

1.0 Гц), 8.46 (д, 1H,  $J = 1.8$  Гц), 7.92 (д.д, 1H,  $J = 5.0, 0.9$  Гц), 7.71 (д.т, 2H,  $J = 8.6, 5.1$  Гц), 7.66 (д, 1H,  $J = 8.7$  Гц), 7.61 (д.д, 1H,  $J = 8.7, 1.9$  Гц), 6.94 (д.д, 1H,  $J = 4.9, 4.0$  Гц), 6.78 (д.д, 1H,  $J = 3.9, 0.9$  Гц), 4.48 (к, 2H,  $J = 7.1$  Гц), 1.33 (т, 3H,  $J = 7.1$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.5, 156.4, 151.3, 151.1, 141.4, 141.1, 138.9, 134.7, 134.4, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 124.0, 123.3, 122.7, 120.9, 111.8, 111.7, 109.1, 37.5, 13.7. Вычислено (%): С 55.47, Н 2.96, N 14.70.  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{OS}$  (476.36). Найдено (%): С 55.32, Н 2.94, N 14.59.

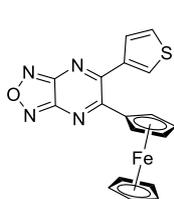
**Общая методика получения 1-(5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло-[3,4-*b*]пиразин-6-ил)ферроценов.** К раствору бромферроцена (1 ммоль) в 5 мл ТГФ при 0 °С в атмосфере аргона добавляли 0.63 мл (1 ммоль) 1.6 М раствора BuLi в гексане и оставляли на 10—15 мин. при перемешивании, после чего добавляли раствор фуразанопиразина **4a,b,g** (1 ммоль) в 5 мл ТГФ. Реакционную массу перемешивали 30 мин. при 0 °С, затем еще 1 ч. при комнатной температуре. Затем добавляли раствор DDQ (1 ммоль) в 5 мл ТГФ. Образовавшуюся суспензию сразу же отфильтровывали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Раствор концентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток подвергали препаративной колоночной хроматографии, элюируя смесью гексан-этилацетат (1:1). Полученный раствор упаривали.



**1-(5-Фенил-1,2,5-оксадиазоло-[3,4-*b*]пиразин-6-ил)ферроцен (40a).** Выход 290 мг (75%), темно-синий кристаллический порошок. Т. пл. 226 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.58 (м, 5H), 4.60 (м, 2H), 4.42, (м, 2H), 4.13 (м, 5H); ИК (DRA): 1450, 1356, 1014  $\text{cm}^{-1}$ . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$ : 383  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Вычислено (%): С 62.83, Н 3.66, N 14.66.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{FeN}_4\text{O}$  (382.20). Найдено (%): С 62.57, Н 3.31, N 14.46.



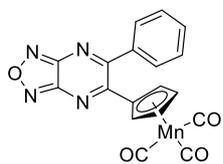
**1-[5-(Нитрофенил-3-ил)-1,2,5оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-6-ил]ферроцен (40b).** Выход 300 мг (70%), темно-синий кристаллический порошок. Т. пл. 296 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.54 (м, 1H), 8.48 (м, 1H), 8.04 (д, 1H,  $3J = 8.0$  Гц), 7.87 (м, 1H), 4.62 (м, 2H), 4.40 (м, 2H), 4.19 (м, 5H). ИК (DRA): 1530, 1454, 1327, 1251  $\text{cm}^{-1}$ . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$ : 428  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Вычислено (%): С 56.21, Н 3.04, N 16.39.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{FeN}_5\text{O}_3$  (427.20). Найдено (%): С 56.27, Н 3.11, N 16.62.



**1-[5-(Тиенил-3-ил)-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-6-ил]ферроцен (40c).** Выход 230 мг (60%), темно-зеленый кристаллический порошок. Т. пл. 220 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.88 (д, 1H,  $J = 2.5$  Гц), 7.62 (м, 1H), 7.30 (д, 1H,  $J = 4.8$  Гц), 4.64 (м, 2H), 4.59 (м, 2H), 4.14 (м, 5H).

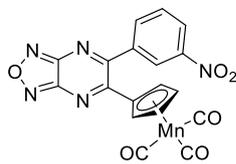
ИК (DRA): 3095, 1633, 1495, 1446, 1381, 1236  $\text{cm}^{-1}$ . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$ : 389  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Вычислено (%): С 55.67, Н 3.09, N 14.43.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{FeN}_4\text{OS}$  (388.23). Найдено (%): С 55.53, Н 3.21, N 14.51.

**Общая методика получения 1-(5-арил-1,2,5-оксадиазоло-[3,4-*b*])пирозин-6-ил)цимантренов.** К раствору цимантрена (1.2 ммоль) в 5 мл ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона приливали 0.63 мл (1 ммоль) 1.6 М раствора  $\text{BuLi}$  в гексане и оставляли на 30 мин при перемешивании. После этого добавляли раствор фуразанопирозина **4a,b** (1 ммоль) в 5 мл ТГФ и перемешивали сначала 1.5 ч при  $-78^\circ\text{C}$ , а затем еще 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли раствор DDQ в 7 мл ТГФ. Реакционную массу сразу же отфильтровывали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Раствор концентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток подвергали препаративной колоночной хроматографии элюируя смесью гексан-этилацетат (1:1). Полученный раствор упаривали.



**1-(5-Фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*])пирозин-6-ил)цимантрен (42a).**

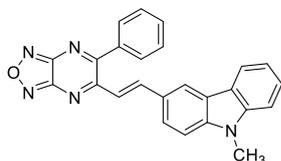
Выход 220 мг (55%), темно-красный кристаллический порошок. Т. пл.  $188^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.58 (м, 5H), 5.14 (м, 2H), 4.80 (м, 2H). ИК (DRA): 3090, 2025, 1935, 1432, 1259, 980  $\text{cm}^{-1}$ . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$ : 401  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Вычислено (%): С 54.00, Н 2.25, N 14.00.  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{MnN}_4\text{O}_4$  (400.23). Найдено (%): С 53.97, Н 2.31, N 14.06.



**1-[5-(Нитрофенил-3-ил)-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*])пирозин-6-ил)цимантрен (42b).**

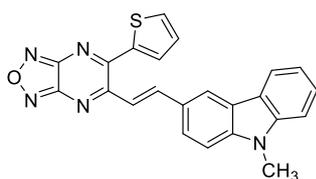
Выход 270 мг (60%), темно-красный кристаллический порошок. Т. пл.  $184^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.55 (с, 1H), 8.48 (д, 1H,  $J = 6.0$  Гц), 7.99 (д, 1H,  $J = 7.0$  Гц), 7.83 (т, 1H,  $J = 7.3$  Гц), 5.16 (м, 2H), 4.87 (м, 2H). ИК (DRA): 2017, 1921, 1527, 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$ : 446  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Вычислено (%): С 48.54, Н 1.80, N 15.73.  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{MnN}_5\text{O}_6$  (445.23). Найдено (%): С 48.27, Н 1.31, N 15.66.

**Общая методика получения (E)-5-((2-(гет)арил)винил)-6-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозинов:** Соответствующий фуразано[3,4-*b*]пирозин **4a-d,h,i,j** (0.5 ммоль) и  $\beta$ -нитростирол **43a-d** (0.6 ммоль) растворяли при перемешивании в сухом  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4 мл). Свежеперегнанный морфолин (0.26 мл, 3 ммоль) добавляли к полученному раствору при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали 48 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $5 \times 5$  мл) и высушивали при  $110^\circ\text{C}$ .



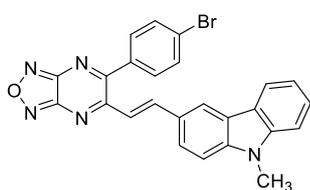
**(E)-9-Метил-3-(2-(6-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*])пирозин-5-ил)винил)-9H-карбазол (44a).** Выход 42 мг. (21%), темно-красный кристаллический порошок. Т. пл.  $271^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ,

м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.54 (д, 1H,  $J = 15.2$  Гц), 8.28 (д, 1H,  $J = 1.2$  Гц), 8.10 (д.д, 1H,  $J = 7.7, 0.6$  Гц), 7.86-7.79 (м, 2H), 7.71- 7.61 (м, 4H), 7.56- 7.50 (м, 1H), 7.45 - 7.38 (м, 2H), 7.36 (д, 1H,  $J = 15.2$  Гц), 7.33- 7.28 (м, 1H), 3.89 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 165.7, 159.1, 152.4, 151.8, 144.5, 142.7, 141.7, 137.2, 131.3, 130.0, 129.1, 127.0, 126.7, 126.2, 123.1, 122.8, 122.4, 121.0, 120.5, 120.2, 110.6, 110.2, 29.7; ИК (DRA): 3056, 2936, 2830, 1931, 1882, 1711, 1613, 1590, 1554, 1525, 1497, 1482, 1438, 1388, 1350, 1324, 1308, 1250, 1229, 1162, 1122, 1046, 1026, 1009, 998, 970, 943, 933, 922, 882, 862, 815, 800, 789, 767, 750, 722, 702, 691, 644, 628, 606, 588, 520, 461  $\text{cm}^{-1}$ . Вычислено (%): С 74.43, Н 4.25, N 17.36.  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$  (403.45). Найдено (%): С 74.13, Н 4.54, N 17.51.



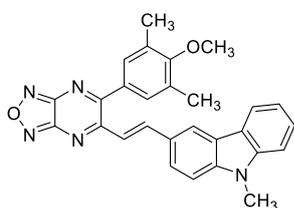
**(E)-9-Метил-3-(2-(6-(тиен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*])пиразин-5-ил)винил)-9H-карбазол (44b).** Выход 81 мг (40%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 286-87°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.70 (с, 1H), 8.38 (д, 1H,  $J =$

15.3 Гц), 8.25 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 8.13 (д, 1H,  $J = 5.0$  Гц), 8.05 (д, 1H,  $J = 3.6$  Гц), 7.97 (д.д, 1H,  $J = 8.5, 1.3$  Гц), 7.84 (д, 1H,  $J = 15.3$  Гц), 7.71 (д, 1H,  $J = 8.7$  Гц), 7.66 (д, 1H,  $J = 8.3$  Гц), 7.57 – 7.50 (м, 1H), 7.44- 7.40 (м, 1H), 7.32- 7.27 (м, 1H), 3.94 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 158.2, 157.2, 151.4, 151.2, 144.3, 142.2, 141.3, 140.1, 134.1, 133.8, 129.3, 126.6, 126.5, 126.3, 122.7, 122.1, 122.0, 120.7, 120.3, 119.7, 110.1, 109.8, 29.3. ИК (DRA): 3217, 3181, 3102, 3086, 3057, 2936, 2829, 2735, 1930, 1883, 1773, 1710, 1612, 1589, 1561, 1523, 1497, 1438, 1417, 1389, 1360, 1324, 1307, 1250, 1232, 1179, 1159, 1122, 1083, 1061, 1024, 968, 944, 931, 911, 860, 812, 792, 782, 766, 749, 719, 689, 631, 624, 616, 604, 587, 577, 510, 459  $\text{cm}^{-1}$ . Вычислено (%): С 67.47, Н 3.69, N 17.10.  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$  (409.47). Найдено (%): С 67.31, Н 3.59, N, 17.28.



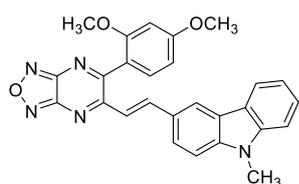
**(E)-5-(4-бромфенил)-6-(2-(9-метил-9H-карбазол-3-ил)винил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (44c).** Выход 81 мг. (34%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 289-290°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.57 (с, 1H), 8.42 (д, 1H,  $J = 16$  Гц),

8.22 – 8.20 (м, 1H), 7.90 (д, 2H,  $J = 8$  Гц), 7.80 – 7.78 (м, 3H), 7.68 – 7.63 (м, 2H), 7.30 – 7.28 (м, 1H), 7.28 – 7.26 (м, 2H), 3.91 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.3, 158.5, 151.9, 151.3, 144.3, 142.2, 141.3, 141.2, 135.8, 131.7, 131.6, 126.5, 126.2, 126.0, 124.6, 122.6, 122.6, 122.0, 120.3, 119.7, 110.1, 109.7, 29.2. Вычислено (%): С 62.25, Н 3.34, N 14.52.  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{OBr}$  (482.34). Найдено (%): С 62.31, Н 3.49, N 14.28.

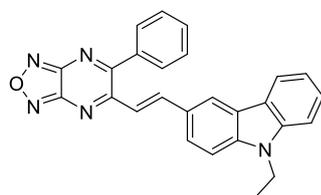


**(E)-5-(4-метокси-3,5-диметилфенил)-6-(2-(9-метил-9H-карбазол-**

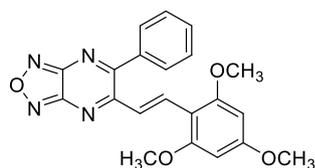
**3-ил)винил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44d).** Выход 39 мг. (17%), бордовый кристаллический порошок. Т.пл. 285-286°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.47 (с, 1H), 8.34 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 8.14 (д, 1H, *J* = 8 Гц), 7.74 -7.72 (м, 1H), 7.64- 7.62 (м, 1H), 7.60- 7.49 (м, 3H), 7.34 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 7.28- 7.24 (м, 1H), 3.88 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 2.37 (с, 6H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. Вычислено (%): С 72.87, Н 5.02, N 15.17. С<sub>28</sub>Н<sub>23</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>2</sub> (461.53). Найдено (%): С 72.54, Н 4.89, N 15.01.



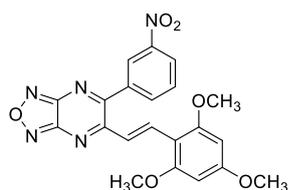
**(*E*)-5-(2,4-диметоксифенил)-6-(2-(9-метил-9H-карбазол-3-ил)винил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44e).** Выход 71 мг (31%), бордовый кристаллический порошок. Т.пл. 282-283°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.48 (с, 1H), 8.40 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 8.19 (д, 1H, *J* = 8 Гц), 7.73- 7.63 (м, 3H), 7.54- 7.50 (м, 2H), 7.28- 7.26 (м, 1H), 7.06 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 6.89- 6.83 (м, 2H), 3.94 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.79 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 164.1, 163.1, 159.2, 158.2, 151.7, 151.3, 143.5, 142.0, 141.1, 132.1, 126.4, 126.1, 125.1, 122.6, 122.4, 121.9, 120.5, 119.7, 118.4, 110.2, 109.7, 106.3, 98.8, 95.4, 56.0, 55.7, 29.2. Вычислено (%): С 69.97, Н 4.57, N 15.11. С<sub>27</sub>Н<sub>21</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>3</sub> (463.50). Найдено (%): С 69.74, Н 4.22, N 15.01.



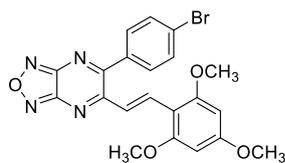
**(*E*)-5-(2-(9-этил-9H-карбазол-3-ил)винил)-6-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44f).** Выход 31 мг (15%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 241-242°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.52 (с, 1H), 8.41 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 8.18 (д, 1H, *J* = 8 Гц), 7.82 (м, 2H), 7.71- 7.68 (м, 6H), 7.30- 7.29 (м, 1H), 7.27- 7.25 (м, 2H), 4.48 (к, 2H, *J* = 8 Гц), 1.33 (т, 3H, *J* = 8 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. Вычислено (%): С 74.80, Н 4.59, N 16.78. С<sub>26</sub>Н<sub>19</sub>Н<sub>5</sub>О (417.47). Найдено (%): С 74.48, Н 4.25, N 16.57.



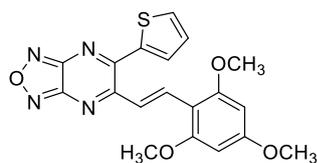
**(*E*)-5-фенил-6-(2,4,6-триметоксистирил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44g).** Выход 37 мг (19%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 253-254°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.54 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 7.75- 7.72 (м, 2H), 7.68- 7.64 (м, 4H), 6.29 (с, 2H), 3.85 (с, 3H), 3.78 (с, 6H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. Вычислено (%): С 64.61, Н 4.65, N 14.35. С<sub>21</sub>Н<sub>18</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>4</sub> (390.40). Найдено (%): С 64.31, Н 4.14, N 14.01.



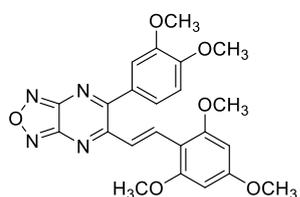
**(E)-5-(3-нитрофенил)-6-(2,4,6-триметоксистирил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44h).** Выход 37 мг (11%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 263-264°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 8.62- 8.56 (м, 3H), 8.23- 8.21 (м, 1H), 8.01- 7.97 (м, 1H), 7.53 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 6.31 (с, 2H), 3.87 (с, 3H), 3.77 (с, 6H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 164.3, 164.0, 161.5, 159.7, 152.2, 151.2, 147.6, 138.5, 135.8, 134.2, 130.2, 125.1, 124.3, 121.4, 106.1, 91.3, 56.0, 55.7. Вычислено (%): С 57.93, Н 3.94, N 16.09. С<sub>21</sub>Н<sub>17</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>6</sub> (438.40). Найдено (%): С 58.01, Н 4.10, N 16.31.



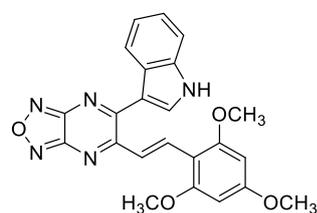
**(E)-5-(4-бромфенил)-6-(2,4,6-триметоксистирил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44i).** Выход 61 мг (26%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 268-269°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 8.52 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 7.88 (д, 2H, *J* = 8 Гц), 7.70 (д, 2H, *J* = 8 Гц), 7.59 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 6.30 (с, 2H), 3.87 (с, 3H), 3.81 (с, 6H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 165.6, 164.4, 162.0, 160.2, 152.5, 151.7, 136.6, 134.6, 131.9, 131.8, 124.5, 122.5, 107.0, 91.9, 56.5, 56.2. Вычислено (%): С 53.75, Н 3.65, N 11.94. С<sub>21</sub>Н<sub>17</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>4</sub>Br (438.40). Найдено (%): С 53.98, Н 4.00, N 12.11.



**(E)-5-(тиофен-2-ил)-6-(2,4,6-триметоксистирил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44j).** Выход 53 мг (27%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 291-292°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 8.55 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 8.20 (д, 1H, *J* = 16 Гц), 8.11 (дд, 1H, *J* = 5.2, 2.8), 8.01 (дд, *J* = 5.2, 1.2), 7.44 (дд, 1H, *J* = 2.8, 1.2), 6.37 (с, 2H), 3.93 (с, 3H), 3.89 (с, 6H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. Вычислено (%): С 57.57, Н 4.07, N 14.13. С<sub>19</sub>Н<sub>16</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>4</sub>S (396.42). Найдено (%): С 57.21, Н 3.85, N 14.02.

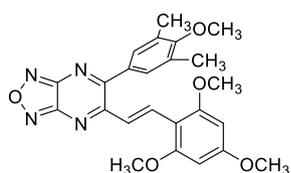


**(E)-5-(3,4-диметоксифенил)-6-(2,4,6-триметоксистирил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44k).** Выход 72 мг (32%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 262-263°C. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 8.53 (д, 1H, *J* = 12 Гц), 7.82 (д, 1H, *J* = 12 Гц), 7.37- 7.36 (м, 2H), 7.24- 7.23 (м, 1H), 6.31 (с, 2H), 3.90 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 3.81 (с, 6H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. Вычислено (%): С 61.33, Н 4.92, N 12.44. С<sub>23</sub>Н<sub>22</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>6</sub> (450.45). Найдено (%): С 61.24, Н 4.81, N 12.19.

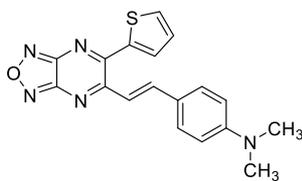


**(E)-5-(1H-индол-3-ил)-6-(2,4,6-триметоксистирил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазин (44l).** Выход 66 мг (31%), бордовый

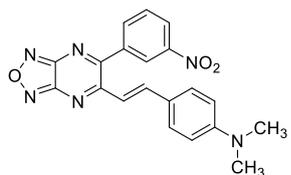
кристаллический порошок. Т. пл. 291-292°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 12.31 (уш. с, 1H), 8.52 (д, 1H,  $J = 16$  Гц), 8.32 -8.28 (м, 2H), 8.20 (д, 1H,  $J = 12$  Гц), 7.60 (д, 1H,  $J = 8$  Гц), 7.33- 7.24 (м, 2H), 6.34 (с, 2H), 3.87 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.4, 161.2, 160.2, 159.5, 151.5, 150.9, 136.6, 133.4, 132.7, 126.2, 123.2, 123.1, 122.0, 121.6, 112.7, 112.4, 106.3, 91.2, 56.1, 55.6. Вычислено (%): С 64.33, Н 4.46, N 16.31.  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_4$  (429.44). Найдено (%): С 64.32, Н 4.40, N 16.22.



**(E)-5-(4-метокси-3,5-диметилфенил)-6-(2,4,6-триметоксистирил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (44m).** Выход 47 мг (21%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 264-265°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.55 (д, 1H,  $J = 16$  Гц), 7.76 (д, 1H,  $J = 12$  Гц), 7.43 (с, 2H), 6.30 (с, 2H), 3.86 (с, 3H), 3.80 (с, 6H), 3.79 (с, 3H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. Вычислено (%): С 64.28, Н 5.39, N 12.49.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5$  (448.48). Найдено (%): С 63.95, Н 5.15, N 11.89.

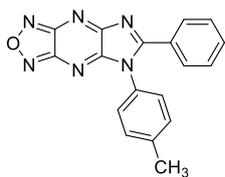


**(E)-*N,N*-диметил-4-(2-(6-(тиофен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)винил)анилин (44n).** Выход 57 мг (31%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 258-259°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.16 -8.08 (м, 2H), 7.96 (д, 1H,  $J = 4$  Гц), 7.65 (д, 2H,  $J = 8$  Гц), 7.41 (д, 1H,  $J = 16$  Гц), 7.39- 7.37 (м, 1H), 6.80 (д, 2H,  $J = 8$  Гц), 3.31 (с, 6H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 158.3, 158.0, 152.8, 151.9, 151.5, 144.5, 140.5, 134.1, 133.8, 131.2, 129.3, 123.4, 117.7, 112.6, 23.9. Вычислено (%): С 61.87, Н 4.33, N 20.04.  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$  (349.41). Найдено (%): С 61.58, Н 4.19, N 19.84.

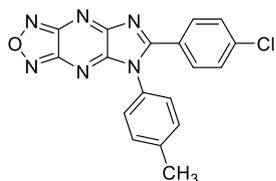


**(E)-*N,N*-диметил-4-(2-(6-(3-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)винил)анилин (44o).** Выход 89 мг (46%), бордовый кристаллический порошок. Т. пл. 244-245°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.61-8.60 (м, 1H), 8.54-8.51 (м, 1H), 8.21- 8.17 (м, 2H), 7.97- 7.93 (м, 1H), 7.53 (д, 1H,  $J = 8$  Гц), 6.87 (д, 1H,  $J = 14$  Гц), 6.74 (д, 1H,  $J = 8$  Гц), 3.03 (с, 6H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.9, 158.3, 152.3, 151.1, 147.7, 144.2, 138.3, 135.6, 131.0, 130.3, 125.1, 124.2, 122.5, 116.4, 112.0, 24.2. Вычислено (%): С 61.85, Н 4.15, N 21.64.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3$  (388.39). Найдено (%): С 61.48, Н 4.01, N 21.32.

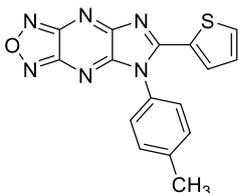
***N*-(*p*-толил)бензамидин (47a), 4-хлор-*N*-(*p*-толил)бензамидин (47b) и *N*-(*p*-толил)тиофен-2-карбоксамидин (47c)** были получены по известной методике из соответствующих нитрилов и толуидина в DMSO с гидридом натрия [138]. Выходы 64, 62, 42% соответственно. **Общая методика получения 6-замещённых-5-арил-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов** взаимодействием амидинов с дихлорфуранопиразином описана в работе [102].



**6-Фенил-5-(*p*-толил)-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (49а).** Выход 128 мг (39%), жёлтый кристаллический порошок. Т. пл. 298 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 7.79 - 7.74 (м, 2H), 7.67 (т.д, 1H, *J* = 7.2, 1.3 Гц), 7.56-7.50 (м, 2H), 7.46- 7.40 (м, 4H), 2.44 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 171.04, 158.39, 153.16, 152.44, 151.47, 139.72, 133.63, 131.04, 130.37, 130.36, 128.90, 127.78, 127.15, 20.81. Вычислено (%): С 65.85, Н 3.68, N 25.60. С<sub>18</sub>Н<sub>12</sub>Н<sub>6</sub>О (328.34). Найдено (%): С 65.75, Н 3.71, N 25.75.



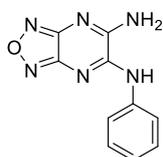
**6-(4-Хлорфенил)-5-(*p*-толил)-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (49b).** Выход 154 мг (42%), жёлтый кристаллический порошок. Т. пл. 261 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 7.78 -7.73 (м, 2H), 7.66- 7.62 (м, 2H), 7.47- 7.41 (м, 5H), 2.44 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 170.11, 158.24, 153.16, 152.30, 151.47, 139.88, 138.76, 132.09, 130.83, 130.48, 129.19, 127.76, 126.04, 20.84. Вычислено (%): С 59.60, Н 3.06, N 23.17. С<sub>18</sub>Н<sub>11</sub>Н<sub>6</sub>ОСl (362.78). Найдено (%): С 59.54, Н 3.02, N 23.22.



**6-(Тиофен-2-ил)-5-(*p*-толил)-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (49с).** Выход 91 мг (27%), ярко-жёлтый кристаллический порошок. Т. пл. 352 °С разл. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.25 (д.д, 1H, *J* = 4.9, 1.2 Гц), 7.63- 7.52 (м, 6H), 7.43 (д.д, 1H, *J* = 4.0, 1.2 Гц), 7.30 (д.д, 1H), 2.44 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 165.74, 158.95, 153.78, 153.36, 152.00, 141.54, 139.36, 136.59, 131.32, 130.83, 130.15, 129.19, 100.00, 21.47. Вычислено (%): С 57.48, Н 3.01, N 25.14. С<sub>16</sub>Н<sub>10</sub>Н<sub>6</sub>ОS (334.36). Найдено (%): С 57.55, Н 2.84, N 25.24.

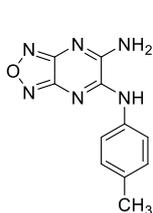
**Общая методика синтеза *N*<sup>5</sup>-арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5,6-диаминов (50а,б).**

0.954 грамма (5 ммоль) дихлорфуразапиразина (48) растворяли в 20 мл СН<sub>3</sub>CN и медленно приливали при перемешивании раствор AgNH<sub>2</sub> (5ммоль) в 10 мл ацетонитрила. По окончании добавления амина смесь выдерживали 30 минут и к полученному раствору медленно добавляли раствор 5 ммоль триэтиламина в 10 мл СН<sub>3</sub>CN. Смесь перемешивали 30 минут, отфильтровали от гидрохлорида и пропускали аммиак до прекращения разогрева раствора. Затем смесь перемешивали ещё 30 минут, отфильтровывали гидрохлорид, раствор упаривали, промывали эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила.



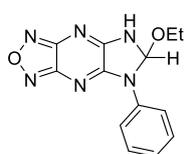
***N*<sup>5</sup>-Фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5,6-диамин (50а).** Выход 1.06 г (92%), жёлтый порошок. Т. пл. 239 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ,

м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 9.72 (с, 1H), 8.32 (с, 2H), 7.87- 7.77 (м, 2H), 7.49- 7.39 (м, 2H), 7.28- 7.16 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 151.1, 150.5, 150.0, 146.6, 137.7, 128.7, 125.0, 122.4. Вычислено (%): С 52.63, Н 3.53, N 36.83.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}$  (228.22). Найдено (%): С 52.81, Н 3.63, N 37.01.

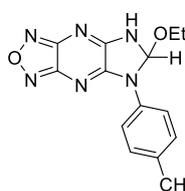


**$N^5$ -*p*-Толил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5,6-диамин (50b).** Выход 1.14 г (94%), жёлтый порошок. Т. пл. 237 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 9.80 (с, 1H), 8.37 (с, 2H), 7.73 (д, 2H,  $J = 8.4$  Гц), 7.24 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц), 2.32 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 150.0, 149.4, 148.9, 145.4, 134.2, 133.0, 128.0, 121.2, 19.4. Вычислено (%): С 54.54, Н 4.16, N 34.69.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$  (242.24). Найдено (%): С 54.82, Н 4.25, N 34.89.

**Общая методика синтеза 6-этокси-5-арил-6,7-дигидро-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозинов (51a,b).** 1 Ммоль  $N^5$ -арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5,6-диамина (50a,b) помещали в 1 мл триэтилортоформиата и добавляли каталитическое количество уксусной кислоты. Смесь нагревали до кипения и поддерживали температуру 10 минут. Остаток ортоформиата отгоняли, осадок перекристаллизовывали из этанола.



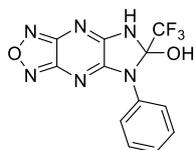
**6-Этокси-5-фенил-6,7-дигидро-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозинов (51a).** Выход 241 мг (84%), белые шелковистые кристаллы. Т. пл. 159 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 10.85 (с, 1H), 7.91-7.83 (м, 2H), 7.58-7.50 (м, 2H), 7.39-7.31 (м, 1H), 7.28 (с, 1H), 3.58 (д.к, 1H,  $J = 9.7, 7.0$  Гц), 3.41 (д.к, 1H,  $J = 9.8, 7.1$  Гц), 1.03 (т, 3H,  $J = 7.0$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 152.7, 151.6, 151.2, 149.8, 135.0, 129.1, 126.5, 122.0, 94.5, 57.4, 14.6. Вычислено (%): С 54.93, Н 4.25, N 29.56.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$  (284.28). Найдено (%): С 54.75, Н 4.18, N 29.40.



**6-Этокси-5-*p*-толил-6,7-дигидро-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (51b).** Выход 254 мг (85%), белые шелковистые кристаллы. Т. пл. 168 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 10.80 (с, 1H), 7.74 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц), 7.34 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц), 7.23 (с, 1H), 3.56 (д.к, 1H,  $J = 9.8, 7.0$  Гц), 3.39 (д.к, 1H,  $J = 9.7, 7.1$  Гц), 2.35 (с, 3H), 1.03 (т, 3H,  $J = 7.0$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 152.7, 151.6, 151.3, 149.7, 136.0, 132.5, 129.6, 122.0, 94.5, 57.4, 20.6, 14.6. Вычислено (%): С 56.37, Н 4.73, N 28.17.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$  (298.31). Найдено (%): С 56.19, Н 4.78, N 27.98.

**Методика синтеза 5-фенил-6-(трифторметил)-6,7-дигидро-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин-6-ола (52).** 1 Ммоль (228 мг)  $N^5$ -фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин-5,6-диамина (50a) помещали в 5 мл ацетонитрила и

добавляли 155 мкл. (1.1 ммоль) трифторуксусного ангидрида. Смесь перемешивали 1 час и упаривали. Остаток делили на колонке, элюируя смесью гексан-этилацетат 2:1.



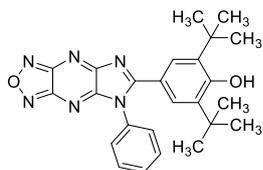
**5-Фенил-6-(трифторметил)-6,7-дигидро-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин-6-ол (выделен в виде гидрата) (52).**

Выход 231 мг (67%), бесцветные кристаллы. Т. пл. 214°C. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д., *J*/Гц): 11.74 (с, 1H), 10.02 (с, 1H), 7.67- 7.40 (м, 5H).

ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 152.6, 152.5, 152.2, 152.1, 133.6, 130.7, 129.5, 121.7(к, *J* = 288.1 Гц), 101.0, 98.9(к, *J* = 35.1 Гц). Вычислено (%): С 42.11, Н 2.65, N 24.56. С<sub>12</sub>Н<sub>9</sub>Ф<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>3</sub> (324.22). Найдено (%): С 42.06, Н 2.52, N 24.53

**Общая методика синтеза 6-замещённых-5-арил-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов (49aa-bg).** 0.2 Ммоль 6-этоксид-5-арил-6,7-дигидро-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразина (51a,b) растворяли в 5 мл трифторуксусной кислоты и к полученному раствору добавляли 0,3 ммоль нуклеофила. Реакционную смесь нагревали при 50 °С 25 часов, затем упаривали. Остаток делили на колонке, элюируя хлороформом.

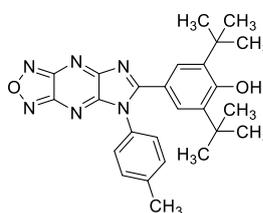
**2,6-Ди-трет-бутил-6-(5-фенил-5H-имидазо[4,5-**



**b][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин-6-ил)фенол (49aa).** Выход 61 мг (69%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 338 °С (разл). ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.37 (с, 1H), 7.75-7.63 (м, 5H), 7.62-

7.56 (м, 2H), 1.24 (с, 18H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 153.3, 152.9, 151.4, 138.5, 134.6, 130.1, 129.9, 128.5, 128.2, 34.4, 29.5. Вычислено (%): С 67.86, Н 5.92, N 18.99. С<sub>25</sub>Н<sub>26</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>2</sub> (442.52). Найдено (%): С 67.71, Н 5.98, N 19.19.

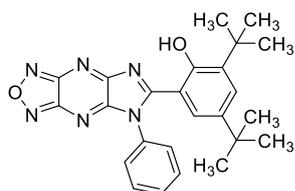
**2,6-Ди-трет-бутил-6-(5-*p*-толил-5H-имидазо[4,5-**



**b][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин-6-ил)фенол (49ba).** Выход 52 мг (57%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 299 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.37 (с, 1H), 7.72 (с, 2H), 7.53-7.44 (м, 4H), 2.44 (с, 3H), 1.25 (с, 18H). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 153.3,

153.0, 151.5, 139.8, 138.4, 132.0, 130.5, 128.6, 128.0, 34.4, 29.5, 20.7. Вычислено (%): С 68.40, Н 6.18, N 18.41. С<sub>26</sub>Н<sub>28</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>2</sub> (456.55). Найдено (%): С 68.48, Н 6.51, N 18.20.

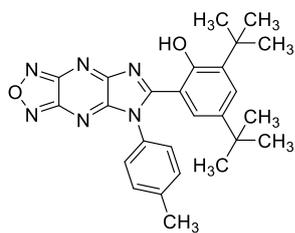
**2,4-Ди-трет-бутил-6-(5-фенил-5H-имидазо[4,5-**



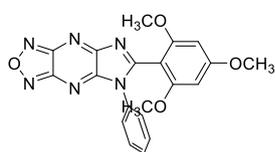
**b][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин-6-ил)фенол (49ab).** Выход 54 мг (61%), красный кристаллический порошок. Т. пл. 332 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 13.27 (с, 1H), 7.78-7.68 (м,

2H), 7.67-7.63 (м, 2H), 7.53 (д, 1H, *J* = 2.4 Гц), 7.04 (д, 1H, *J* = 2.3 Гц), 1.44 (с, 9H), 0.92 (с,

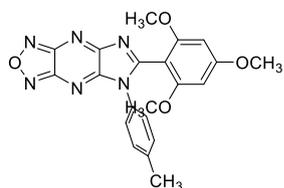
9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 169.6, 159.5, 156.0, 153.0, 151.6, 151.5, 140.1, 137.8, 134.6, 131.3, 130.4, 130.4, 128.2, 123.9, 109.4, 35.1, 33.6, 30.4, 29.1. Вычислено (%): С 67.86, Н 5.92, N 18.99.  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2$  (442.52). Найдено (%): С 67.55, Н 6.05, N 18.88.



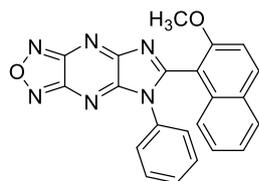
**2,4-Ди-трет-бутил-6-(5-*p*-толил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин-6-ил)фенол (49bb).** Выход 51 мг (56%), красный кристаллический порошок. Т. пл. 255 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 13.22 (с, 1H), 7.55 (д, 1H,  $J = 2.4$  Гц), 7.49 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц), 7.37 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц), 7.03 (д, 1H,  $J = 2.4$  Гц), 2.51 (с, 3H), 1.47 (с, 9H), 0.95 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 169.5, 161.5, 154.7, 152.9, 151.2, 150.1, 141.1, 140.5, 139.1, 132.6, 131.9, 131.3, 127.5, 123.8, 108.6, 35.5, 34.0, 30.5, 29.3, 21.3. Вычислено (%): С 68.40, Н 6.18, N 18.41.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2$  (456.55). Найдено (%): С 68.28, Н 6.35, N 18.26.



**5-Фенил-6-(2,4,6-триметоксифенил)-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин (49ac).** Выход 42 мг (52%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 226 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.54-7.47 (м, 3H), 7.33-7.28 (м, 2H), 6.28 (с, 2H), 3.83 (с, 3H), 3.62 (с, 6H).  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 169.9, 164.7, 159.4, 158.1, 153.1, 151.5, 150.1, 133.0, 129.0, 129.0, 126.2, 98.4, 91.0, 55.9, 55.6. Вычислено (%): С 59.40, Н 3.99, N 20.78.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$  (404.39). Найдено (%): С 59.16, Н 4.10, N 20.68.



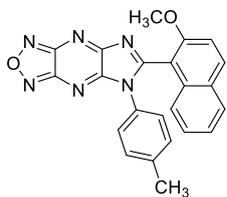
**5-(*p*-Толил)-6-(2,4,6-триметоксифенил)-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин (49bc).** Выход 38 мг (45%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 229 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.23 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц), 7.18 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц), 6.07 (с, 2H), 3.84 (с, 3H), 3.65 (с, 6H), 2.38 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 170.2, 165.0, 159.8, 157.5, 152.9, 151.2, 149.5, 139.2, 130.6, 129.6, 125.7, 99.2, 90.5, 55.8, 55.5, 21.2. Вычислено (%): С 60.28, Н 4.34, N 20.09.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$  (418.41). Найдено (%): С 59.94, Н 4.20, N 19.91.



**6-(2-Метоксинафталин-1-ил)-5-фенил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин (49ad).** Выход 49 мг (62%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 252 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.11-8.05 (м, 1H), 8.04 (д, 1H,  $J = 9.1$  Гц), 7.90-7.86 (м, 1H), 7.61 (д.д.д, 1H,  $J = 8.4, 6.8, 1.3$  Гц), 7.49 (д.д.д, 1H,  $J = 8.1, 6.8, 1.1$  Гц), 7.37-7.31 (м, 3H), 7.25-7.20 (м, 2H), 7.10 (д, 1H,  $J = 9.2$  Гц), 3.53 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.2, 157.2, 155.7, 152.9, 151.3, 149.4, 135.0, 133.1, 132.3, 129.1,

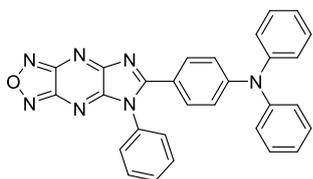
129.0, 129.0, 128.7, 128.6, 125.7, 124.9, 123.6, 111.7, 110.0, 55.8. Вычислено (%): С 67.00, Н 3.58, N 21.31. C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (394.39). Найдено (%): С 66.87, Н 3.47, N 21.12.

**6-(2-Метоксинафталин-1-ил)-5-(*p*-толил)-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-**



**e]пиразин (49bd).** Выход 44 мг (53%), желтый кристаллический порошок. Т. пл. 211 °С. ЯМР <sup>1</sup>Н (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 8.07-8.01 (м, 2H), 7.87 (д, 1H, J = 8.2 Гц), 7.59 (д.д.д, 1H, J = 8.3, 6.8, 1.3 Гц), 7.47 (д.д.д, 1H, J = 7.9, 6.7, 1.0 Гц), 7.15-7.06 (м, 4H), 3.57 (с, 3H), 2.32 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>С (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 171.5, 157.2, 155.6, 152.9, 151.3, 149.5,

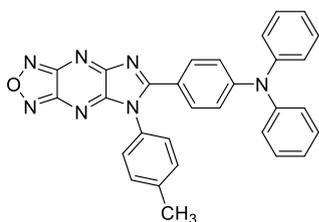
139.4, 134.9, 132.2, 130.3, 129.6, 128.9, 128.6, 128.5, 125.5, 124.8, 123.5, 111.8, 110.0, 55.8, 21.1. Вычислено (%): С 67.64, Н 3.95, N 20.58. C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (408.42). Найдено (%): С 67.60, Н 3.84, N 20.48.



**N,N-Дифенил-4-(5-фенил-5*H*-имидазо[4,5-**

**b][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин-6-ил)анилин (49ae).** Выход 60 мг (62%), тёмно-сиреневый кристаллический порошок. Т. пл. 318 °С. ЯМР <sup>1</sup>Н (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 7.70-7.55 (м, 7H),

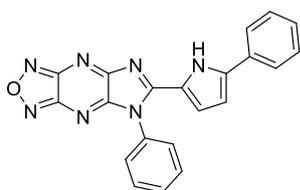
7.48-7.39 (м, 4H), 7.32-7.20 (м, 6H), 6.73-6.67 (м, 2H). ЯМР <sup>13</sup>С (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 169.3, 158.4, 153.3, 153.0, 152.6, 151.4, 144.6, 134.3, 132.5, 130.1, 130.0, 129.4, 128.2, 126.9, 126.2, 116.6, 116.5. C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>O (481.52). HRMS (APCI) *m/z* вычислено C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>O: 482.1724 [M+H]<sup>+</sup>; найдено: 482.1726.



**N,N-Дифенил-4-(5-(*p*-толил)-5*H*-имидазо[4,5-**

**b][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин-6-ил)анилин (49be).** Выход 59 мг (60%), тёмно-сиреневый кристаллический порошок. Т. пл. 309 °С. ЯМР <sup>1</sup>Н (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 7.74-7.69 (м, 2H), 7.42-7.31 (м, 8H), 7.24-7.16 (м, 6H), 6.86-6.82 (м, 2H), 2.48 (с, 3H).

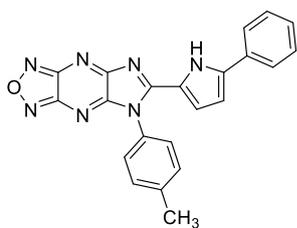
ЯМР <sup>13</sup>С (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 169.3, 157.5, 153.3, 153.3, 151.9, 151.3, 145.3, 140.6, 132.9, 131.6, 131.0, 129.9, 127.4, 126.7, 125.9, 118.1, 117.0, 21.4. C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>7</sub>O (495.55). HRMS (APCI) *m/z* вычислено C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>7</sub>O: 496.1881 [M+H]<sup>+</sup>; Найдено: 496.1880.



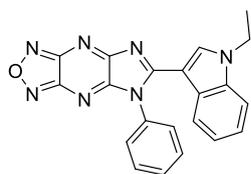
**5-Фенил-6-(5-фенил-1*H*-пиррол-2-ил)-5*H*-имидазо[4,5-**

**b][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразин (49af).** Выход 58 мг (76%), тёмно-красный кристаллический порошок. Т. пл. 380 °С. ЯМР <sup>1</sup>Н (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 13.29 (с, 1H), 8.09-7.95 (м, 2H),

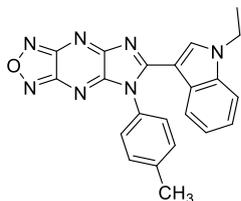
7.82-7.67 (м, 5H), 7.50-7.42 (м, 2H), 7.41-7.35 (м, 1H), 6.81 (д, 1H, J = 4.3 Гц), 5.82 (д, 1H, J = 4.3 Гц). ЯМР <sup>13</sup>С (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 161.3, 159.0, 153.5, 153.1, 151.5, 143.2, 133.8, 130.7, 130.2, 129.8, 128.9, 128.8, 128.7, 126.4, 121.7, 121.0, 112.1. Вычислено (%): С 66.48, Н 3.45, N 25.84. C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O (379.38). Найдено (%): С 66.29, Н 3.36, N 25.69.



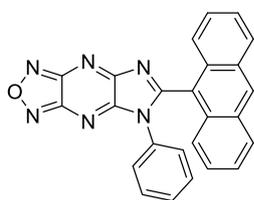
**6-(5-Фенил-1H-пиррол-2-ил)-5-(*p*-толил)-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (49bf).** Выход 62 мг (78%), тёмно-красный кристаллический порошок. Т. пл. 373-375 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 13.27 (с, 1H), 8.09-7.95 (м, 2H), 7.61-7.51 (м, 4H), 7.49-7.43 (м, 2H), 7.42-7.35 (м, 1H), 6.82 (д, 1H, *J* = 4.4 Гц), 5.88 (д, 1H, *J* = 4.3 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.4, 158.9, 153.5, 153.2, 151.6, 143.1, 140.5, 131.1, 130.7, 129.8, 128.9, 128.8, 128.4, 126.4, 121.7, 121.0, 112.1, 20.9. Вычислено (%): С 67.17, Н 3.84, N 24.92. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O (393.41). Найдено (%): С 67.07, Н 3.67, N 24.78.



**6-(1-Этил-1H-индол-3-ил)-5-фенил-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (49ag).** Выход 49 мг (64%), красный кристаллический порошок. Т. пл. 354 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.73-8.65 (м, 1H), 7.82-7.68 (м, 6H), 7.53-7.37 (м, 2H), 6.79 (с, 1H), 4.16 (к, 2H, *J* = 7.2 Гц), 1.21 (т, 3H, *J* = 7.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. Вычислено (%): С 66.13, Н 3.96, N 25.71. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O (381.40). Найдено (%): С 65.98, Н 3.93, N 25.58.

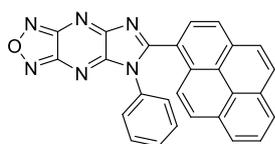


**6-(1-Этил-1H-индол-3-ил)-5-(*p*-толил)-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (49bg).** Выход 55 мг (69%), красный кристаллический порошок. Т. пл. 338 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.68 (д, 1H, *J* = 7.4 Гц), 7.69 (д, 1H, *J* = 7.6 Гц), 7.62-7.54 (м, 4H), 7.51-7.38 (м, 2H), 6.83 (с, 1H), 4.16 (к, 2H, *J* = 7.2 Гц), 2.53 (с, 3H), 1.21 (т, 3H, *J* = 7.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 166.7, 159.3, 153.4, 152.6, 151.5, 140.5, 136.1, 135.2, 131.3, 130.8, 128.4, 126.9, 124.2, 123.4, 122.8, 111.4, 103.1, 41.5, 20.9, 14.2. Вычислено (%): С 66.82, Н 4.33, N 24.80. C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O (395.43). Найдено (%): С 66.67, Н 4.37, N 24.65.

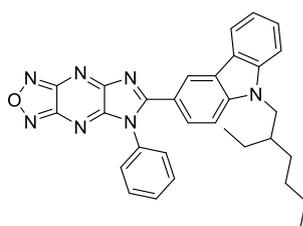


**6-(Антрацен-9-ил)-5-фенил-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин (49ah).** Выход 126 мг (61%), тёмно-красный кристаллический порошок. Т. пл. 302-304 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.88 (с, 1H), 8.24-8.22 (м, 2H), 8.19-8.16 (м, 2H), 7.62-7.57 (м, 4H), 7.25-7.23 (м, 2H), 7.20-7.18 (м, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 172.7, 159.3, 153.1, 152.1, 151.7, 132.4, 131.3, 130.0, 129.6, 129.4, 129.1, 128.7, 127.8, 126.5, 126.0, 125.1, 121.2. ИК (DRA) 3056, 1618, 1594, 1557, 1508, 1483, 1456, 1438, 1398, 1385, 1341, 1317, 1307, 1288, 1266, 1203, 1176, 1165, 1153, 1076, 1059, 1029, 1011, 953, 903, 883, 860, 835, 813, 785, 759, 742, 733, 721, 688, 677, 666, 640, 604, 581, 543, 496 см<sup>-1</sup>. Вычислено (%): С 72.46, Н 3.41, N 20.28. C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O (414.43). Найдено

(%): С 72.36, Н 3.25, N 20.33. HRMS (APCI):  $m/z$  вычислено  $C_{25}H_{15}N_6O$ : 415.1302  $[M+H]^+$ ; найдено: 415.1301.



**5-Фенил-6-(пирен-1-ил)-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиазин (49ai).** Выход 149 мг (68%), тёмно-оранжевый кристаллический порошок. Т. пл. 300-303 °С.  $^1H$  ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 8.69 (д, 1H,  $J = 9.2$  Гц), 8.45 (т, 2H,  $J = 7.9$  Гц), 8.41-8.32 (м, 3H), 8.25 (д, 1H,  $J = 9.0$  Гц), 8.20 (т, 1H,  $J = 7.6$  Гц), 8.14 (д, 1H,  $J = 8.0$  Гц), 7.46-7.42 (м, 2H), 7.40-7.31 (м, 3H); ЯМР  $^{13}C$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 172.6, 158.9, 153.1, 151.9, 151.5, 133.3, 133.2, 130.5, 130.1, 130.0, 129.7, 129.3, 129.2, 127.9, 127.5, 127.10, 127.07, 126.9, 126.7, 124.6, 124.2, 123.5, 123.0, 121.4. ИК (DRA) 3061, 3018, 1614, 1597, 1575, 1560, 1539, 1515, 1503, 1458, 1437, 1417, 1392, 1385, 1334, 1317, 1289, 1238, 1217, 1197, 1171, 1146, 1097, 1060, 1024, 974, 963, 886, 856, 845, 832, 821, 808, 771, 765, 754, 733, 723, 712, 695, 984, 675, 646, 624, 586, 494  $cm^{-1}$ . Вычислено (%): С 73.96, Н 3.22, N 19.17.  $C_{27}H_{14}N_6O$  (438.45). Найдено (%): С 73.98, Н 3.53, N 19.13. HRMS (APCI):  $m/z$  вычислено  $C_{27}H_{15}N_6O$ : 439.1302  $[M+H]^+$ ; найдено: 439.1296.

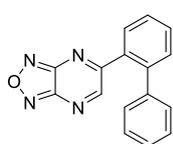


**6-[9-(2-Этилгексил)-9H-карбазол-3-ил]-5-фенил-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиазин (49aj).** Выход 168 мг (65%), оранжевый кристаллический порошок. Т. пл. 292-294 °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 8.62 (с, 1H), 8.00 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 7.85 (д, 1H,  $J = 8.9$  Гц), 7.73-7.65 (м, 7H), 7.55 (т, 1H,  $J = 7.6$  Гц), 7.31 (т, 1H,  $J = 7.4$  Гц), 4.31 (д, 2H,  $J = 7.4$  Гц), 2.01-1.95 (м, 1H), 1.36-1.14 (м, 8H), 0.85 (т, 3H,  $J = 7.3$  Гц), 0.75 (т, 3H,  $J = 6.8$  Гц). ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.0, 158.5, 153.4, 153.0, 151.6, 143.5, 141.1, 134.6, 130.2, 128.4, 128.1, 127.1, 124.2, 122.2, 121.8, 120.6, 120.3, 116.8, 110.6, 110.2, 46.9, 38.5, 30.0, 27.8, 23.5, 22.4, 13.7, 10.6. ИК (DRA) 3067, 2958, 2928, 2873, 2857, 1624, 1594, 1562, 1513, 1495, 1456, 1438, 1395, 1341, 1284, 1247, 1219, 1185, 1146, 1126, 1113, 1025, 948, 920, 897, 878, 858, 818, 768, 754, 727, 719, 694, 679, 640, 619  $cm^{-1}$ . Вычислено (%): С 72.21, Н 5.67, N 19.02.  $C_{31}H_{29}N_7O$  (515.62). Найдено (%): С 72.13, Н 5.48, N 18.91. HRMS (APCI):  $m/z$  вычислено  $C_{31}H_{30}N_7O$ : 516.2506  $[M+H]^+$ ; найдено: 516.2503.

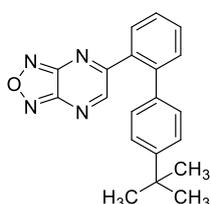
**Общая методика синтеза 5-([1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов (54a-h).**

Смесь 5-(2-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазина (**4k**) (277 мг, 1.0 ммоль), соответствующей бороновой кислоты **53a-h** (1.2 ммоль),  $Pd(PPh_3)_4$  (115 мг, 10 моль %) и  $K_3PO_3$  (530 мг, 2.5 ммоль) растворяли в 15 мл дегазированного 1,4-диоксана. Реакционную смесь кипятили 15 ч в атмосфере аргона. После завершения реакции (ТСХ-контроль),

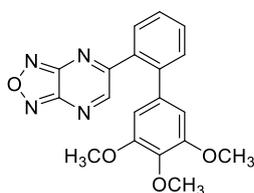
добавляли 10 мл воды и экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу объединяли, сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель отгоняли в вакууме. Остаток делили на силикагеле, элюируя  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан (1:2).



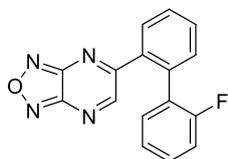
**5-([1,1'-Бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (54a).** Выход 182 мг (66%), светло-желтый порошок. Т. пл. 143 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.25 (с, 1H), 7.93 (д.д, 1H,  $J = 8.0, 1.2$  Гц), 7.81-7.77 (м, 1H), 7.71-7.67 (м, 2H), 7.40-7.36 (м, 3H), 7.32-7.27 (м, 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.9, 156.6, 152.2, 150.7, 141.2, 139.0, 134.1, 132.0, 131.5, 130.5, 129.9, 129.1, 128.34, 128.32. Вычислено (%): С 70.06, Н 3.68, N 20.43.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  (274.28). Найдено (%): С 70.03, Н 3.74, N 20.36.



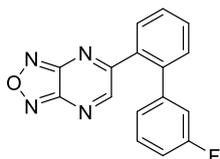
**5-(4'-Трет-бутил-[1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (54b).** Выход 270 мг (82%), светло-желтый порошок. Т. пл. 142 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.24 (с, 1H), 7.91 (д, 1H,  $J = 7.8$  Гц), 7.80-7.75 (м, 1H), 7.70-7.64 (м, 2H), 7.41 (д, 2H,  $J = 7.9$  Гц), 7.23 (д, 2H,  $J = 7.9$  Гц), 1.28 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.0, 156.6, 152.3, 151.0, 150.7, 141.1, 136.1, 134.0, 132.0, 131.5, 130.5, 129.6, 128.2, 125.9, 34.3, 31.0. Вычислено (%): С 72.71, Н 5.49, N 16.96.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$  (330.39). Найдено (%): С 72.51, Н 5.40, N 17.18.



**5-(3',4',5'-Триметокси-[1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (54c).** Выход 298 мг (82%), оранжевый порошок. Т. пл. 154 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.30 (с, 1H), 7.92 (д, 1H,  $J = 7.6$  Гц), 7.80-7.72 (м, 2H), 7.70-7.66 (м, 1H), 6.52 (с, 2H), 3.67 (с, 3H), 3.58 (с, 6H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.1, 156.8, 153.2, 152.1, 150.5, 141.3, 137.7, 134.6, 134.0, 132.0, 131.3, 130.3, 128.3, 107.6, 60.1, 55.9. Вычислено (%): С 62.63, Н 4.43, N 15.38.  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  (364.36). Найдено (%): С 62.43, Н 4.53, N 15.26.



**5-(2'-Фтор-[1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин (54d).** Выход 210 мг (72%), светло-желтый порошок. Т. пл. 151 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.75 (с, 1H), 7.98 (д.д, 1H,  $J = 7.7, 1.0$  Гц), 7.80 (т.д, 1H,  $J = 7.6, 1.3$  Гц), 7.73 (т.д, 1H,  $J = 7.6, 1.1$  Гц), 7.65 (д, 1H,  $J = 7.6$  Гц), 7.46-7.39 (м, 2H), 7.26 (т.д, 1H,  $J = 7.6, 0.8$  Гц), 7.18-7.13 (м, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.9, 158.4 (д,  $^1J_{\text{C,F}} = 245.1$  Гц), 156.5, 151.8, 150.7, 134.8 (д,  $^4J_{\text{C,F}} = 4.8$  Гц), 132.2 (д,  $^4J_{\text{C,F}} = 2.8$  Гц), 131.8, 131.5, 130.9, 130.8 (д,  $^3J_{\text{C,F}} = 8.4$  Гц), 128.9, 126.6, 126.5, 125.2 (д,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.5$  Гц), 115.9 (д,  $^2J_{\text{C,F}} = 22.1$  Гц). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (471 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.) 45.87 (д.д.д,  $J = 10.6, 7.7, 5.4$  Гц). Вычислено (%): С 65.75, Н 3.10, N 19.17.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{FN}_4\text{O}$  (292.27). Найдено (%): С 65.70, Н 3.05, N 19.24.

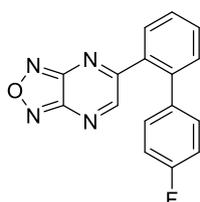


**5-(3'-Фтор-[1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-в]пирозин**

(**54e**). Выход 210 мг (72%), светло-желтый порошок. Т. пл. 153 °С. ЯМР

$^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.42 (с, 1H), 7.94 (д.д, 1H,  $J = 7.6$ , 0.9 Гц), 7.79 (т.д, 1H,  $J = 7.5$ , 1.3 Гц), 7.71 (д.д.д, 2H,  $J = 9.9$ , 5.6, 1.7 Гц),

7.35 (т.д, 1H,  $J = 7.9$ , 6.3 Гц), 7.32-7.28 (м, 1H), 7.24 (т.д, 1H,  $J = 8.4$ , 2.1 Гц), 6.99 (д, 1H,  $J = 7.8$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.3, 162.3 (д,  $^1J_{\text{C,F}} = 245.4$  Гц), 156.7, 152.2, 150.7, 141.4 (д,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.9$  Гц), 139.9 (д,  $^4J_{\text{C,F}} = 2.1$  Гц), 134.4, 132.0, 131.6, 130.9 (д,  $^3J_{\text{C,F}} = 8.6$  Гц), 130.7, 128.8, 126.5 (д,  $^4J_{\text{C,F}} = 2.7$  Гц), 116.4 (д,  $^2J_{\text{C,F}} = 22.0$  Гц), 115.2 (д,  $^3J_{\text{C,F}} = 21.0$  Гц). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (471 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.) 50.83–50.78 (м). Вычислено (%): С 65.75, Н 3.10, N 19.17.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{FN}_4\text{O}$  (292.27). Найдено (%): С 65.68, Н 3.17, N 19.35.



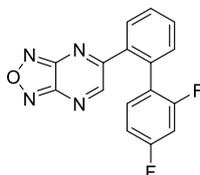
**5-(4'-Фтор-[1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-в]пирозин (**54f**).**

Выход 232 мг (80%), светло-желтый порошок. Т. пл. 151 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500

МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.35 (с, 1H), 7.92 (д.д, 1H,  $J = 7.6$ , 0.8 Гц),

7.78 (т.д, 1H,  $J = 7.6$ , 1.2 Гц), 7.70-7.65 (м, 2H), 7.36-7.32 (м, 2H), 7.23-7.17

(м, 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 163.6, 162.07 (д,  $^1J_{\text{C,F}} = 246.3$  Гц), 156.7, 152.2, 150.7, 140.2, 135.4 (д,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.0$  Гц), 134.1, 132.1, 132.0 (д,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.8$  Гц), 131.5, 130.6, 128.4, 116.0 (д,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.6$  Гц). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (471 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.) 48.91 (д.к,  $J = 8.9$ , 5.4 Гц). Вычислено (%): С 65.75, Н 3.10, N 19.17.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{FN}_4\text{O}$  (292.27). Найдено (%): С 65.63, Н 3.04, N 19.17.



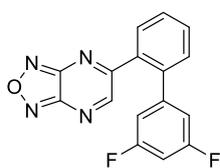
**5-(2',4'-Дифтор-[1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-в]пирозин**

(**54g**). Выход 214 мг (69%), желтый порошок. Т. пл. 141 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500

МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.86 (с, 1H), 7.99 (д.д, 1H,  $J = 7.7$ , 1.2 Гц),

7.80 (т.д, 1H,  $J = 7.6$ , 1.4 Гц), 7.74 (т.д, 1H,  $J = 7.6$ , 1.3 Гц), 7.63 (д, 1H,  $J =$

7.6 Гц), 7.47 (т.д, 1H,  $J = 8.7$ , 6.6 Гц), 7.22 (д.д.д, 1H,  $J = 10.6$ , 9.4, 2.5 Гц), 7.15 (т.д, 1H,  $J = 8.4$ , 2.3 Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.6, 162.2 (д.д,  $^1J_{\text{C,F}} = 248.2$ ,  $^3J_{\text{C,F}} = 12.3$  Гц), 158.5 (д.д,  $^1J_{\text{C,F}} = 247.7$ ,  $^3J_{\text{C,F}} = 12.6$  Гц), 156.5, 151.7, 150.7, 134.7, 134.0, 133.3 (д.д,  $^3J_{\text{C,F}} = 9.8$ ,  $^4J_{\text{C,F}} = 4.3$  Гц), 131.8, 131.5, 130.9, 129.9 (д,  $^1J_{\text{C,F}} = 240.1$  Гц), 123.2 (д.д,  $^2J_{\text{C,F}} = 15.0$ ,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.8$  Гц), 112.3 (д.д,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.3$ ,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.6$  Гц), 104.3 (т,  $^2J_{\text{C,F}} = 26.4$  Гц). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (471 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.) 53.22–53.15 (м), 50.70 (д.д,  $J = 18.8$ , 8.9 Гц). Вычислено (%): С 61.94, Н 2.60, N 18.06.  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_4\text{O}$  (310.26). Найдено (%): С 61.91, Н 2.70, N 18.26.



**5-(3',5'-Дифтор-[1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-в]пирозин**

(**54h**). Выход 160 мг (51%), желтый порошок. Т. пл. 124 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400

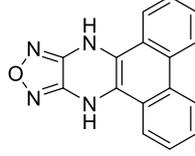
МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.62 (с, 1H), 7.99-7.96 (м, 1H), 7.82-7.71 (м,

2H), 7.70-7.67 (м, 1H), 7.33-7.25 (д.д, 1H,  $J = 9.3$ , 2.2 Гц), 7.11-7.04 (м,

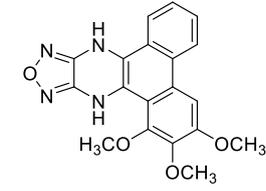
2H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.6, 162.3 (д.д,  $^1J_{\text{C,F}} = 247.8$ ,  $^3J_{\text{C,F}} = 13.5$  Гц),

156.7 (т,  $^2J_{C,F} = 23.8$  Гц), 152.1, 150.8, 142.9 (т,  $^3J_{C,F} = 9.8$  Гц), 139.1, 134.0, 132.0 (д,  $^3J_{C,F} = 6.6$  Гц), 131.6 (д,  $^2J_{C,F} = 18.5$  Гц), 130.9, 129.1, 113.2 (д,д,  $^2J_{C,F} = 25.8$ ,  $^2J_{C,F} = 18.1$  Гц), 103.6 (т,д,  $^2J_{C,F} = 25.7$ ,  $^2J_{C,F} = 15.2$  Гц). ЯМР  $^{19}F$  (376 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.) 54.04–53.9 (м). Вычислено (%): С 61.94, Н 2.60, N 18.06.  $C_{16}H_8F_2N_4O$  (310.26). Найдено (%): С 62.11, Н 2.62, N 18.00.

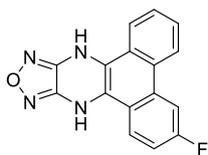
**Общая методика синтеза дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалинов (56а-*h*).** Соответствующие 5-([1,1'-бифенил]-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазины **54а-*h*** (0.5 ммоль) растворялись в  $CF_3COOH$  (3 мл). Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывали, промывали MeCN (3×3 мл) и высушивали. Полученные 9,13-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалины **55а-*h*** были проанализированы и вовлекались в реакцию окисления в растворе NaOH (112 мг, 2.0 ммоль, 4 экв.),  $K_3Fe(CN)_6$  (329 мг, 1.0 ммоль, 2 экв.) в смеси EtOH/ $H_2O$  (1:5). Реакционную смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре, разбавляли  $H_2O$  (10 мл.), выпавший осадок отфильтровывали. Очистку производили с помощью колоночной хроматографии, элюируя  $CH_2Cl_2$ .

**9,13-Дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (55а).**  

 Выход 130 мг (95%), белый порошок. Т. пл. 228 °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 9.95 (с, 2H), 8.77 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц), 8.21 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц), 7.68–7.64 (м, 2H), 7.60–7.57 (м, 2H). ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 148.0, 127.2, 126.6, 125.1, 123.2, 122.9, 120.5, 118.1. Вычислено (%): С 70.06, Н 3.68, N 20.43.  $C_{16}H_{10}N_4O$  (274.28). Найдено (%): С 70.15, Н 3.79, N 20.44

**2-(Трет-бутил)-9,13-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (55b).** Данный продукт не удалось выделить в чистом виде. Он был запущен в реакцию окисления без дополнительной очистки.

**1,2,3-Триметокси-9,13-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (55с).**  

 Выход 170 мг (93%), белый порошок. Т. пл. 221 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 9.80 (с, 1H), 9.69 (с, 1H), 8.74 (д, 1H,  $J = 8.3$  Гц), 8.12 (д, 1H,  $J = 8.3$  Гц), 8.03 (с, 1H), 7.64–7.59 (м, 1H), 7.57–7.51 (м, 1H), 4.04 (с, 3H), 3.97 (с, 3H), 3.91 (с, 3H). ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 151.5, 148.5, 147.9, 147.1, 142.2, 127.2, 125.6, 124.9, 124.4, 123.9, 122.6, 120.2, 118.2, 116.7, 111.2, 101.5, 62.5, 60.8, 56.1. Вычислено (%): С 62.63, Н 4.43, N 15.38.  $C_{19}H_{16}N_4O_4$  (364.36). Найдено (%): С 62.59, Н 4.55, N 15.38.

**4-Фтор-9,13-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (55d).** Данный продукт не удалось выделить в чистом виде. Он был запущен в реакцию окисления без дополнительной очистки.



**3-Фтор-9,13-дигидробензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин**

(**55e**). Выход 130 мг (89%), белый порошок. Т. пл. 245 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400

МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.96 (с, 1H), 9.90 (с, 1H), 8.72 (д, 1H, *J* = 8.2

Гц), 8.54 (д.д, 1H, *J* = 11.5, 2.4 Гц), 8.23 (д.д, 1H, *J* = 9.2, 5.6 Гц), 8.18 (д,

1H, *J* = 8.3 Гц), 7.69-7.64 (м, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.59-7.50 (м, 2H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>,

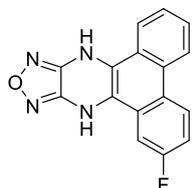
δ, м.д.): 156.0 (д, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 242.3 Гц), 148.0 (д, <sup>4</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 3.5 Гц), 128.4 (д, <sup>3</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 8.3 Гц), 127.8,

125.9 (д, <sup>4</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 4.0 Гц), 125.0, 123.8, 123.4, 123.2, 123.1, 120.4 (д, <sup>3</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 10.6 Гц), 119.8,

118.1, 117.7 (д, *J* = 2.3 Гц), 115.9 (д.д, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 23.7, <sup>4</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 4.3 Гц), 108.40 (д.д, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 22.6, <sup>4</sup>*J*<sub>C,F</sub>

= 3.2 Гц). ЯМР <sup>19</sup>F (376 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.) 47.05 (д.д.д, *J* = 11.5, 8.1, 5.7 Гц). Вычислено

(%): С 65.75, Н 3.10, N 19.17. С<sub>16</sub>Н<sub>9</sub>FN<sub>4</sub>O (292.27). Найдено (%): С 65.63, Н 3.14, N 19.19.



**2-Фтор-9,13-дигидробензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин**

(**55f**). Выход 84 мг (56%), белый порошок. Т. пл. 267 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц,

ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 10.02 (с, 1H), 9.86 (с, 1H), 8.82 (д.д, 1H, *J* = 9.2, 5.9

Гц), 8.72 (д, 1H, *J* = 8.0 Гц), 8.20 (д, 1H, *J* = 8.1 Гц), 8.01 (д.д, 1H, *J* = 11.7,

2.4 Гц), 7.68-7.56 (м, 2H), 7.43 (т.д, 1H, *J* = 9.0, 2.4 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ,

м.д.): 161.4 (д, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 243.5 Гц), 147.9 (д, <sup>4</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 3.2 Гц), 127.0, 126.4, 126.2 (д, <sup>3</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 9.3 Гц),

125.5, 124.4 (д, <sup>3</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 9.3 Гц), 123.4, 123.4, 123.2, 122.4, 120.5, 119.5, 117.7 (д, <sup>4</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 3.7 Гц),

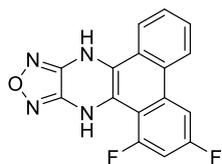
113.5 (д, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 23.6 Гц), 105.4 (д, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 24.0 Гц). ЯМР <sup>19</sup>F (471 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.)

49.61–49.55 (м). Вычислено (%): С 65.75, Н 3.10, N 19.17. С<sub>16</sub>Н<sub>9</sub>FN<sub>4</sub>O (292.27). Найдено (%):

С 65.73, Н 3.21, N 19.37.

**2,4-Дифтор-9,13-дигидробензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин** (**55g**).

Данный продукт не удалось обнаружить в реакционной смеси с помощью ЯМР <sup>1</sup>H.



**1,3-Дифтор-9,13-дигидробензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]**

**хиноксалин (55h)**. Выход 120 мг (77%), белый порошок. Т. пл. 231 °С.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.96 (с, 1H), 9.07 (д, 1H, *J* =

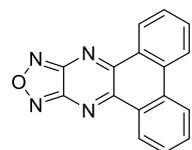
10.9 Гц), 8.75 (д, 1H, *J* = 8.1 Гц), 8.50 (д.д, 1H, *J* = 11.0, 1.4 Гц), 8.21 (д,

1H, *J* = 8.2 Гц), 7.72 (т.д, 1H, *J* = 8.0, 0.7 Гц), 7.64-7.53 (м, 1H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось

записать в связи с низкой растворимостью соединения. ЯМР <sup>19</sup>F (376 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ,

м.д.): 53.76 (д.д.д, 1F, *J* = 14.3, 11.2, 7.4 Гц), 49.51–49.44 (м, 1F). Вычислено (%): С 61.94, Н

2.60, N 18.06. С<sub>16</sub>Н<sub>8</sub>F<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O (310.26). Найдено (%): С 61.83, Н 2.72, N 18.12.



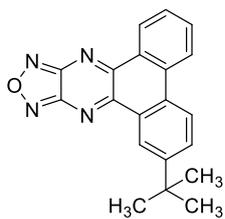
**Дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56a)**. Выход 170 мг

(73%), красный порошок. Т. пл. 281 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ,

м.д., *J*/Гц): 8.31 (д, 2H, *J* = 8.0 Гц), 8.03 (д.д, 2H, *J* = 7.7, 1.2 Гц), 7.79 (т.д,

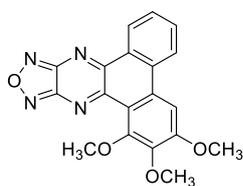
2H, *J* = 8.0, 1.2 Гц), 7.56-7.52 (м, 2H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.):

152.0, 151.6, 134.0, 133.4, 129.2, 128.7, 127.8, 124.2. Вычислено (%): С 70.58, Н 2.96, N 20.58.  $C_{16}H_8N_4O$  (272.27). Найдено (%): С 70.46, Н 2.91, N 20.41



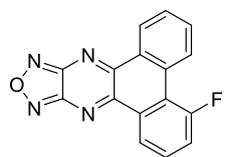
**2-(Трет-бутил)дibenзо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56b).**

Выход 157 мг (96%), красный порошок. Т. пл. 281–248 °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMCO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 9.15 (с, 1H), 9.07 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц), 8.29 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц), 8.24 (д, 1H,  $J = 8.4$  Гц), 7.86 (д,д, 1H,  $J = 8.5, 2.0$  Гц), 7.81–7.76 (м, 1H), 7.65–7.59 (м, 1H), 1.52 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц,  $DMCO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 152.6, 151.8, 151.7, 151.4, 151.4, 133.8, 133.7, 131.5, 131.2, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 125.0, 123.3, 123.2, 35.2, 31.2. Вычислено (%): С 73.15, Н 4.91, N 17.06.  $C_{20}H_{16}N_4O$  (328.28). Найдено (%): С 73.18, Н 4.90, N 17.16.



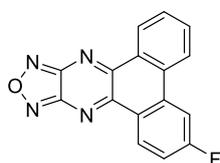
**1,2,3-Триметоксидibenзо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56c).**

Выход 124 мг (69%), красный порошок. Т. пл. 259 °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 9.13 (д,д, 1H,  $J = 8.1, 1.1$  Гц), 8.23 (д, 1H,  $J = 8.2$  Гц), 7.83–7.77 (м, 1H), 7.68–7.62 (м, 2H), 4.17 (с, 6H), 4.06 (с, 3H). ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 157.7, 156.9, 151.5, 151.1, 150.9, 150.1, 145.0, 133.7, 133.4, 131.4, 129.2, 128.73, 128.65, 123.3, 117.5, 102.6, 61.3, 61.1, 56.2. Вычислено (%): С 62.98, Н 3.89, N 15.46.  $C_{19}H_{14}N_4O_4$  (362.35). Найдено (%): С 62.99, Н 4.14, N 15.44.



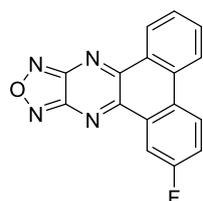
**4-Фтордibenзо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56d).**

Выход 122 мг (84%), оранжевый порошок. Т. пл. 252 °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 9.25 (д, 1H,  $J = 7.7$  Гц), 9.09 (д, 1H,  $J = 6.8$  Гц), 8.86 (д, 1H,  $J = 5.0$  Гц), 7.89–7.84 (м, 1H), 7.76–7.70 (м, 1H), 7.69–7.56 (м, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. ЯМР  $^{19}F$  (471 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 53.53 (д,т,  $J = 13.4, 4.2$  Гц). Вычислено (%): С 66.21, Н 2.43, N 19.30.  $C_{16}H_7FN_4O$  (290.26). Найдено (%): С 66.50, Н 2.34, N 19.43.



**3-Фтордibenзо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56e).**

Выход 135 мг (93%), оранжевый порошок. Т. пл. 282 °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 9.24–9.19 (м, 2H), 8.30 (д, 1H,  $J = 8.2$  Гц), 8.04 (д,д, 1H,  $J = 10.2, 2.4$  Гц), 7.91–7.85 (м, 1H), 7.77–7.73 (м, 1H), 7.41 (д,д,д, 1H,  $J = 9.0, 7.7, 2.5$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. ЯМР  $^{19}F$  (376 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.73 (д,д,д,  $J = 10.3, 7.5, 6.2$  Гц). Вычислено (%): С 66.21, Н 2.43, N 19.30.  $C_{16}H_7FN_4O$  (290.26). Найдено (%): С 66.23, Н 2.55, N 19.34.

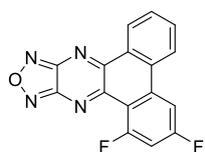


**2-Фтордibenзо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56f).**

Выход 114 мг (78%), оранжевый порошок. Т. пл. 256 °С. ЯМР  $^1H$  (500 МГц,

CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 9.18 (д.д, 1H, J = 8.1, 0.8 Гц), 8.83 (д.д, 1H, J = 9.5, 2.8 Гц), 8.39 (д.д, 1H, J = 8.9, 5.1 Гц), 8.32 (д, 1H, J = 8.1 Гц), 7.87-7.83 (м, 1H), 7.72-7.68 (м, 1H), 7.57 (д.д.д, 1H, J = 9.0, 7.5, 2.8 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 163.0 (д, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 250.9 Гц), 151.6, 151.5, 151.3, 150.6 (д, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.1 Гц), 133.9, 133.1, 131.2 (д, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 8.1 Гц), 130.3 (д, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.0 Гц), 129.0, 128.7, 128.6, 125.8 (д, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 8.1 Гц), 123.4, 121.6 (д, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22.9 Гц), 114.3 (д, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 23.7 Гц). ЯМР <sup>19</sup>F (471 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 51.23 (д.д.д, J = 9.5, 7.5, 5.1 Гц). Вычислено (%): С 66.21, Н 2.43, N 19.30. С<sub>16</sub>Н<sub>7</sub>FN<sub>4</sub>O (290.26). Найдено (%): С 66.29, Н 2.47, N 19.24.

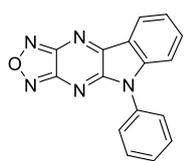
**2,4-Дифтордибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56g).** Данный продукт не удалось обнаружить в реакционной смеси с помощью ЯМР <sup>1</sup>H.



**1,3-Дифтордибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин (56h).**

Выход 118 мг (77%), оранжевый порошок. Т. пл. 269 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 9.24 (д.д, 1H, J = 8.1, 1.2 Гц), 8.32 (д, 1H, J = 8.2 Гц), 8.01-7.96 (м, 1H), 7.94-7.89 (м, 1H), 7.80 (т.д, 1H, J = 7.7, 1.0 Гц), 7.23 (д.д.д, 1H, J = 11.5, 8.2, 2.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C не удалось записать в связи с низкой растворимостью соединения. ЯМР <sup>19</sup>F (471 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 66.81 (д.д, 1F, J = 14.9, 11.8 Гц), 62.03 (д.д.д, 1F, J = 15.7, 9.8, 8.3 Гц). Вычислено (%): С 62.34, Н 1.96, N 18.18. С<sub>16</sub>Н<sub>6</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (308.25). Найдено (%): С 62.47, Н 1.98, N 18.16.

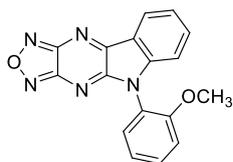
**Общая методика синтеза 5-арил-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индолов (58a-j).** Смесь 5-(2-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина (4k) (135 мг, 0.5 ммоль), соответствующего анилина (0.6 ммоль), трициклогексилфосфина (28 мг, 20 моль %), Pd(OAc)<sub>2</sub> (11 мг, 10 моль %) и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (265 мг, 1.25 ммоль) в дегазированном 1,4-диоксане (15 мл) кипятили в течение 15 ч. Затем смесь охлаждали, отфильтровывали, подкисляли ледяной СН<sub>3</sub>COOH (1 мл) и добавляли в смесь этилацетата и воды 1:1 (50 мл). Органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали этилацетатом (2×25 мл). Органические фазы объединяли, сушили MgSO<sub>4</sub> и растворитель упаривали в вакууме. Твердый остаток очищали колоночной хроматографией элюируя смесью гексан-СНCl<sub>3</sub> (1:1).



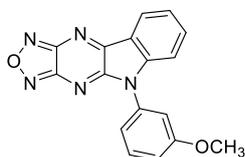
**5-Фенил-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58a).**

Выход 65 мг (45%), красный порошок. Т. пл. 285-286 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСO-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 8.41- 8.38 (м, 1H), 7.83 (д.д.д, 1H, J = 8.4, 7.5, 1.3 Гц), 7.72-7.70 (м, 4H), 7.62 (д.д.т, 1H, J = 6.5, 4.9, 3.3 Гц), 7.50 (т.д, 1H, J = 7.6, 0.8 Гц), 7.32 (д, 1H, J = 8.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, ДМСO-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 153.2, 151.7, 151.5, 148.8, 135.8, 133.5, 130.0, 129.0, 127.1, 124.8, 123.6, 118.3, 111.4. ИК (DRA): 434, 446, 466, 496, 565, 592, 617, 627, 666, 691, 749, 775, 796, 807, 857, 880, 915, 946, 1008, 1019, 1030, 1057, 1081, 1110, 1168, 1180, 1128, 1259, 1307, 1330, 1379, 1445, 1486, 1502, 1551, 1586, 1598, 1621,

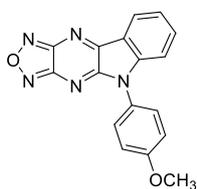
3079, 3099  $\text{cm}^{-1}$ . Вычислено (%): С 66.89, Н 3.16, N 24.38.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$  (287.28). Найдено (%): С 66.81, Н 3.18; N, 24.35.



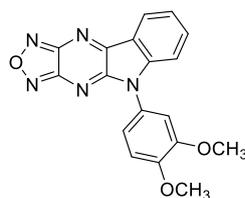
**5-(2-Метоксифенил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58b)**. Выход 22 мг (14%), красный порошок. Т. пл. 248-250 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.38 (д.д, 1H,  $J = 7.7, 1.2$  Гц), 7.80 (д.д.д, 1H,  $J = 8.4, 7.4, 1.3$  Гц), 7.67-7.63 (м, 1H), 7.61 (д.д, 1H,  $J = 7.7, 1.7$  Гц), 7.48 (т.д, 1H,  $J = 7.5, 0.9$  Гц), 7.41 (д.д, 1H,  $J = 8.5, 1.2$  Гц), 7.25 (т.д, 1H,  $J = 7.6, 1.2$  Гц), 7.05 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц), 3.77 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 155.7, 153.3, 152.2, 152.1, 149.5, 136.4, 131.8, 130.2, 125.1, 123.9, 121.7, 118.5, 113.7, 112.5, 56.3. Вычислено (%): С 64.35, Н 3.49, N 22.07.  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$  (317.30). Найдено (%): С 64.42, Н 3.45, N 21.93.



**5-(3-Метоксифенил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58с)**. Выход 76 мг (48%), красный порошок. Т. пл. 258-260 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.42-8.37 (м, 1H), 7.83 (д.д.д, 1H,  $J = 8.4, 7.4, 1.3$  Гц), 7.63 (т, 1H,  $J = 8.3$  Гц), 7.50 (т, 1H,  $J = 7.5$  Гц), 7.36 (д, 1H,  $J = 8.2$  Гц), 7.28 (д.т, 2H,  $J = 3.6, 1.4$  Гц), 7.21 (д.д.д, 1H,  $J = 8.4, 2.5, 1.0$  Гц), 3.85 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 153.7, 152.2, 152.1, 152.0, 149.3, 136.4, 135.0, 131.3, 125.3, 124.1, 119.7, 118.8, 115.2, 113.4, 112.1, 56.0. Вычислено (%): С, 64.35; Н, 3.49; N, 22.07.  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$  (317.30). Найдено (%): С, 64.30; Н, 3.58; N, 22.09.

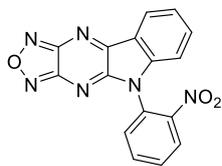


**5-(4-Метоксифенил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58d)**. Выход 95 мг (60%), оранжевый порошок. Т. пл. 271-273 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.37 (д.д.д, 1H,  $J = 7.7, 1.3, 0.6$  Гц), 7.81 (д.д.д, 1H,  $J = 8.5, 7.4, 1.3$  Гц), 7.63-7.59 (м, 2H), 7.48 (т.д, 1H,  $J = 7.6, 0.8$  Гц), 7.27-7.23 (м, 3H), 3.89 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 159.4, 153.2, 151.7, 151.5, 149.2, 135.8, 128.6, 125.9, 124.7, 123.4, 118.2, 115.2, 111.4, 55.5. ИК (DRA): 453, 464, 484, 529, 567, 592, 623, 635, 644, 694, 725, 755, 771, 788, 797, 804, 815, 835, 842, 852, 875, 911, 936, 953, 969, 987, 1007, 1015, 1028, 1058, 1111, 1155, 1180, 1232, 1263, 1304, 1326, 1384, 1445, 1465, 1488, 1518, 1552, 1595, 1610, 1619, 3009, 3062  $\text{cm}^{-1}$ . Вычислено (%): С 64.35, Н 3.49, N 22.07.  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$  (317.30). Найдено (%): С 64.51, Н 3.54, N 22.26.

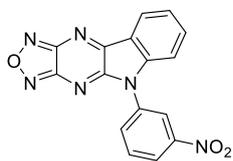


**5-(3,4-Диметоксифенил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58е)**. Выход 111 мг (64%), красный порошок. Т. пл. 271-272 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.37 (д.т, 1H,  $J = 7.7, 0.9$  Гц), 7.81 (д.д.д, 1H,  $J = 8.4, 7.4, 1.3$  Гц), 7.48 (т.д, 1H,  $J = 7.5, 0.8$  Гц), 7.30 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц), 7.26 (д.д, 2H,  $J = 5.4, 3.2$  Гц), 7.22 (д.д, 1H,  $J = 8.5, 2.2$  Гц), 3.89 (с, 3H), 3.78 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.):

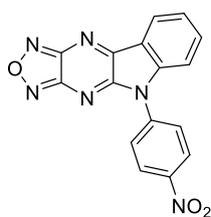
153.2, 151.8, 151.5, 149.5, 149.4, 149.2, 135.8, 125.9, 124.6, 123.4, 119.8, 118.1, 112.3, 111.6, 110.9, 55.8. Вычислено (%): С 62.24, Н 3.77, N 20.16. С<sub>18</sub>Н<sub>13</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>3</sub> (347.33). Найдено (%): С 62.12, Н 3.61, N 20.08.



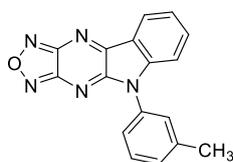
**5-(2-Нитрофенил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58f).** Выход 17 мг (10%), оранжевый порошок. Т. пл. 274-275 °С. ЯМР <sup>1</sup>Н (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.51-8.36 (м, 2H), 8.12 (т.д, 1H, *J* = 7.7, 1.5 Гц), 7.98 (д.д.д, 2H, *J* = 8.3, 6.5, 1.6 Гц), 7.89-7.83 (м, 1H), 7.55 (т, 1H, *J* = 7.5 Гц), 7.29 (д, 1H, *J* = 8.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>С (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 153.1, 152.1, 151.9, 151.8, 148.8, 146.4, 136.7, 136.4, 132.0, 131.6, 127.0, 126.9, 125.5, 124.7, 118.8, 112.1. Вычислено (%): С 57.84, Н 2.43, N 25.29. С<sub>16</sub>Н<sub>8</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>3</sub> (332.27). Найдено (%): С 57.89, Н 2.34, N 25.17.



**5-(3-Нитрофенил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58g).** Выход 56 мг (34%), оранжевый порошок. Т. пл. 287-290 °С (разл). ЯМР <sup>1</sup>Н (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.60 (т, 1H, *J* = 2.2 Гц), 8.48 (д.д.д, 1H, *J* = 8.3, 2.3, 1.0 Гц), 8.43 (д.д, 1H, *J* = 7.7, 1.2 Гц), 8.23 (д.д.д, 1H, *J* = 7.9, 2.1, 1.0 Гц), 8.03 (т, 1H, *J* = 8.1 Гц), 7.86 (д.д.д, 1H, *J* = 8.5, 7.4, 1.3 Гц), 7.54 (т.д, 1H, *J* = 7.5, 0.8 Гц), 7.47 (д, 1H, *J* = 8.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>С (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 153.7, 152.2, 152.1, 152.0, 149.1, 148.7, 136.4, 135.0, 134.3, 132.1, 125.4, 124.5, 124.3, 122.9, 119.0, 112.0. Вычислено (%): С 57.84, Н 2.43, N 25.29. С<sub>16</sub>Н<sub>8</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>3</sub> (332.27). Найдено (%): С 57.80, Н 2.25, N 25.18.

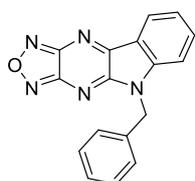


**5-(4-Нитрофенил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58h).** Выход 91 мг (55%), оранжевый порошок. Т. пл. 271-273 °С. ЯМР <sup>1</sup>Н (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.60-8.56 (м, 2H), 8.44 (д.д, 1H, *J* = 7.8, 1.2 Гц), 8.09-8.05 (м, 2H), 7.88 (д.д.д, 1H, *J* = 8.5, 7.4, 1.3 Гц), 7.57-7.52 (м, 2H). ЯМР <sup>13</sup>С (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 153.8, 152.2, 152.1, 152.0, 148.2, 147.2, 139.7, 136.4, 128.5, 125.8, 125.5, 124.7, 119.2, 112.2. ИК (DRA): 463, 477, 492, 529, 598, 623, 689, 709, 747, 770, 793, 804, 827, 853, 865, 885, 913, 944, 1012, 1025, 1044, 1061, 1109, 1159, 1174, 1228, 1296, 1324, 1353, 1377, 1421, 1446, 1464, 1487, 1504, 1524, 1552, 1590, 1614, 3077, 3118 см<sup>-1</sup>. Вычислено (%): С 57.84, Н 2.43, N 25.29. С<sub>16</sub>Н<sub>8</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>3</sub> (332.27). Найдено (%): С 57.54, Н 2.42, N 25.15.



**5-(*m*-Толлил)-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58i).** Выход 93 мг (62%), красный порошок. Т. пл. 262-264 °С. ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.38 (д, 1H, *J* = 7.6 Гц), 7.87-7.77 (м, 1H), 7.60 (т, 1H, *J* = 7.7 Гц), 7.52-7.46 (м, 3H), 7.43 (д, 1H, *J* = 7.6 Гц), 7.31 (д, 1H, *J* = 8.2 Гц), 2.46 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>С (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 153.2, 151.7, 151.5,

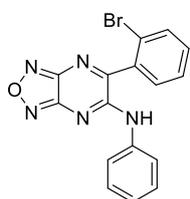
148.8, 139.6, 135.8, 133.4, 129.8, 129.7, 127.4, 124.7, 124.2, 123.5, 118.3, 111.5, 20.9. Вычислено (%): С 67.77, Н 3.68, N 23.24. C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O (301.30). Найдено (%): С 67.88, Н 3.65, N 23.41.



**5-Бензил-5H-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индол (58j).**

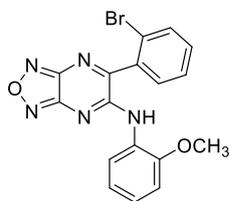
Выход 89 мг (59%), красный порошок. Т. пл. 210-212 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.35-8.30 (м, 1H), 7.81 (т.д, 1H, *J* = 7.8, 7.4, 1.3 Гц), 7.57 (д, 1H, *J* = 8.2 Гц), 7.50-7.44 (м, 2H), 7.42 (т, 1H, *J* = 7.5 Гц), 7.34 (д.д, 2H, *J* = 8.2, 6.6 Гц), 7.31-7.27 (м, 1H), 5.55 (с, 2H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 153.6, 152.3, 152.3, 151.9, 148.5, 136.1, 136.0, 129.2, 128.2, 128.0, 125.2, 123.6, 118.8, 112.2, 44.9. Вычислено (%): С 67.77, Н 3.68, N 23.24. C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O (301.30). Найдено (%): С 67.56, Н 3.81, N 23.24.

**Общая методика синтеза *N*-арил-6-(2-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-аминов (59а-и).** Смесь 5-(2-бромфенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина (4к) (135 мг, 0.5 ммоль), соответствующего анилина (0.6 ммоль) и гидрида натрия (24 мг, 1.0 ммоль) в сухом 1,4-диоксане (5 мл) перемешивали при комнатной температуре 48 ч. Затем реакционную смесь подкисляли ледяной СН<sub>3</sub>СООН (1 мл). Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии, элюируя смесью гексан-этилацетат (1:1).



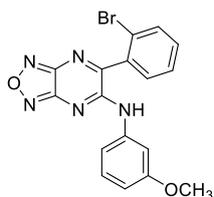
**6-(2-Бромфенил)-*N*-фенил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59а).**

Выход 65 мг (55%), желтый порошок. Т. пл. 174-175 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.43 (с, 1H), 7.85 (д.д, 1H, *J* = 8.1, 1.1 Гц), 7.76 (д.д, 1H, *J* = 7.6, 1.7 Гц), 7.67 (т.д, 1H, *J* = 7.6, 1.2 Гц), 7.63-7.57 (м, 3H), 7.46-7.40 (м, 2H), 7.26 (т.т, 1H, *J* = 7.3, 1.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.4, 152.4, 152.3, 150.2, 137.8, 133.5, 132.9, 132.0, 130.5, 129.0, 128.9, 127.6, 126.4, 124.8, 121.7. Вычислено (%): С 52.19, Н 2.74, N 19.02. C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>5</sub>O (368.19). Найдено (%): С 52.37, Н 2.63, N 18.97.

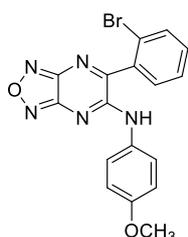


**6-(2-Бромфенил)-*N*-(2-метоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59b).**

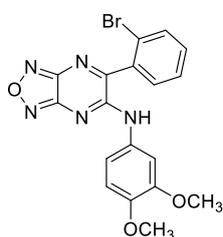
Выход 108 мг (54%), оранжевый порошок. Т. пл. 207-208 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 8.43 (с, 1H), 8.35-8.28 (м, 1H), 7.96 (д, 1H, *J* = 8.1 Гц), 7.82 (д.д, 1H, *J* = 7.5, 1.7 Гц), 7.75 (т, 1H, *J* = 7.5 Гц), 7.68 (т.д, 1H, *J* = 7.8, 1.7 Гц), 7.27-7.20 (м, 1H), 7.14-7.06 (м, 2H), 3.68 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.2, 152.4, 151.2, 150.4, 150.1, 134.8, 133.7, 133.4, 131.6, 129.3, 126.8, 126.7, 122.0, 121.5, 121.3, 111.9, 56.7. Вычислено (%): С 51.27, Н 3.04, N 17.59. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (398.21). Найдено (%): С 51.50, Н 3.12, N 17.81.



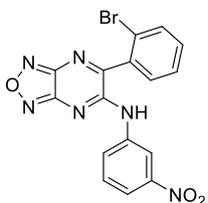
**6-(2-Бромфенил)-N-(3-метоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59c).** Выход 115 мг (58%), желтый порошок. Т. пл. 171-172 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.36 (с, 1H), 7.85 (д.д, 1H, *J* = 8.1, 1.1 Гц), 7.75 (д.д, 1H, *J* = 7.6, 1.7 Гц), 7.66 (т.д, 1H, *J* = 7.6, 1.2 Гц), 7.59 (д.д.д, 1H, *J* = 8.2, 7.4, 1.7 Гц), 7.34 (т, 1H, *J* = 8.1 Гц), 7.27-7.19 (м, 2H), 6.85 (д.д.д, 1H, *J* = 8.3, 2.6, 1.0 Гц), 3.76 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.3, 159.7, 152.3, 152.2, 150.2, 139.0, 135.8, 133.5, 132.9, 132.1, 129.8, 128.9, 121.8, 117.0, 111.6, 110.6, 55.7. Вычислено (%): С 51.27, Н 3.04, N 17.59. С<sub>17</sub>Н<sub>12</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (398.21). Найдено (%): С 51.40, Н 2.97, N 17.32.



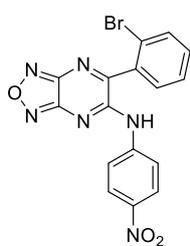
**6-(2-Бромфенил)-N-(4-метоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59d).** Выход 125 мг (63%), красный порошок. Т. пл. 117-119 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.34 (с, 1H), 7.84 (д.д, 1H, *J* = 8.0, 1.1 Гц), 7.74 (д.д, 1H, *J* = 7.6, 1.7 Гц), 7.65 (т.д, 1H, *J* = 7.5, 1.1 Гц), 7.58 (т.д, 1H, *J* = 7.8, 1.8 Гц), 7.53- 7.45 (м, 2H), 7.02-6.97 (м, 2H), 3.77 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.5, 157.7, 152.5, 152.4, 150.2, 135.9, 133.5, 132.9, 131.9, 130.6, 128.9, 126.4, 121.7, 114.2, 55.8. Вычислено (%): С 51.27, Н 3.04, N 17.59. С<sub>17</sub>Н<sub>12</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (398.21). Найдено (%): С 51.50, Н 3.21, N 17.58.



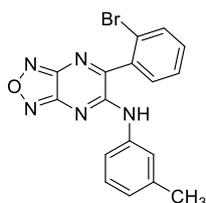
**6-(2-Бромфенил)-N-(3,4-диметоксифенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59e).** Выход 109 мг (51%), темно-красный порошок. Т. пл. 166-167 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.29 (с, 1H), 7.97-7.84 (м, 1H), 7.75 (д.д, 1H, *J* = 7.6, 1.8 Гц), 7.66 (т.д, 1H, *J* = 7.6, 1.1 Гц), 7.59 (т.д, 1H, *J* = 7.8, 1.8 Гц), 7.29-7.22 (м, 1H), 7.15 (д, 1H, *J* = 2.4 Гц), 7.01 (д, 1H, *J* = 8.7 Гц), 3.78 (с, 3H), 3.73 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.4, 152.5, 152.3, 150.2, 148.7, 147.4, 135.8, 133.5, 132.9, 131.9, 130.8, 128.9, 121.7, 117.2, 111.9, 109.3, 56.13, 56.11. Вычислено (%): С 50.48, Н 3.30, N 16.35. С<sub>18</sub>Н<sub>14</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (428.24). Найдено (%): С 50.57, Н 3.28, N, 16.07.



**6-(2-Бромфенил)-N-(3-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59g).** Выход 52 мг (25%), темно-оранжевый порошок. Т. пл. 163-165 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.75 (с, 1H), 8.58 (т, 1H, *J* = 2.2 Гц), 8.23 (д.д.д, 1H, *J* = 8.2, 2.1, 0.9 Гц), 8.10 (д.д.д, 1H, *J* = 8.2, 2.3, 0.9 Гц), 7.88 (д.д, 1H, *J* = 8.1, 1.1 Гц), 7.78 (д.д, 1H, *J* = 7.6, 1.7 Гц), 7.74 (т, 1H, *J* = 8.2 Гц), 7.69 (т.д, 1H, *J* = 7.5, 1.1 Гц), 7.63 (т.д, 1H, *J* = 7.8, 1.8 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.0, 152.2, 151.9, 150.3, 148.2, 139.2, 135.6, 133.6, 133.1, 132.2, 130.4, 130.4, 128.9, 121.8, 120.6, 118.7. Вычислено (%): С 46.51, Н 2.20, N 20.34. С<sub>16</sub>Н<sub>9</sub>BrN<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (413.19). Найдено (%): С 46.36, Н 2.19, N 20.07.

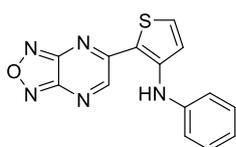


**6-(2-Бромфенил)-*N*-(4-нитрофенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59h).** Выход 79 мг (38%), оранжевый порошок. Т. пл. 200-202 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.81 (с, 1H), 8.36–8.29 (м, 2H), 8.06–8.01 (м, 2H), 7.87 (д.д, 1H, *J* = 8.1, 1.1 Гц), 7.78 (д.д, 1H, *J* = 7.6, 1.7 Гц), 7.69 (т.д, 1H, *J* = 7.5, 1.1 Гц), 7.62 (т.д, 1H, *J* = 7.8, 1.8 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 161.0, 151.9, 151.8, 150.3, 144.3, 144.2, 135.6, 133.6, 133.1, 132.4, 128.9, 124.8, 123.9, 121.8. Вычислено (%): С 46.51, Н 2.20, N 20.34. С<sub>16</sub>Н<sub>9</sub>BrN<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (413.19). Найдено (%): С 46.71, Н 2.09, N 20.36.



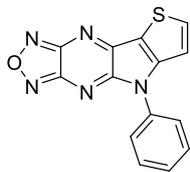
**6-(2-Бромфенил)-*N*-(*m*-толлил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-амин (59i).** Выход 102 мг (51%), желтый порошок. Т. пл. 169-170 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 9.35 (с, 1H), 7.85 (д.д, 1H, *J* = 8.1, 1.1 Гц), 7.75 (д.д, 1H, *J* = 7.6, 1.8 Гц), 7.66 (т.д, 1H, *J* = 7.5, 1.1 Гц), 7.58 (т.д, 1H, *J* = 7.8, 1.8 Гц), 7.50-7.44 (м, 1H), 7.37 (д, 1H, *J* = 2.0 Гц), 7.31 (т, 1H, *J* = 7.8 Гц), 7.07 (д.д.т, 1H, *J* = 7.5, 1.8, 0.9 Гц), 2.32 (с, 3H). ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 160.9, 151.9, 151.8, 149.7, 137.8, 137.2, 135.3, 133.0, 132.4, 131.5, 128.4, 128.3, 126.6, 124.7, 121.4, 121.2, 21.0. Вычислено (%): С 51.27, Н 3.04, N 17.59. С<sub>17</sub>Н<sub>12</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (398.21). Найдено (%): С 51.37, Н 3.25, N 17.54.

**Общая методика проведения реакции Бухвальда-Хартвига для синтеза соединений 60 и 61.** Смесь 5-(3-бромтиофен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина (41) (142 мг, 0.5 ммоль), анилина (55 мг, 0.6 ммоль), 4,5-бис(дифенилфосфин)-9,9-диметилксантена (Xantphos) (58 мг, 20 моль %), Pd(OAc)<sub>2</sub> (11 мг, 10 моль %) и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (265 мг, 1.25 ммоль) в дегазированном 1,4-диоксане (15 мл) кипятили в атмосфере аргона 15 ч. Затем смесь охлаждали, отфильтровывали, подкисляли ледяной CH<sub>3</sub>COOH (1 мл) и добавляли в смесь этилацетата и воды 1:1 (50 мл) Органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали этилацетатом (2×25 мл). Органические фазы объединяли, сушили MgSO<sub>4</sub> и растворитель упаривали в вакууме. Твердый остаток очищали колоночной хроматографией элюируя смесью гексан-CHCl<sub>3</sub> (1:1).



**2-([1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил)-*N*-фенилтиофен-3-амин (60).** Выход 15 мг (10%), фиолетовый порошок. Т. пл. 167-169 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 10.83 (с, 1H), 9.19 (с, 1H), 8.18 (д, 1H, *J* = 5.5 Гц), 7.46-7.42 (м, 2H), 7.36-7.34 (м, 2H), 7.32 (д, 1H, *J* = 5.5

Гц), 7.18 (т.т, 1H,  $J = 7.2, 1.2$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 157.2, 154.2, 152.1, 151.3, 150.7, 140.1, 137.4, 129.7, 124.1, 120.7, 118.7, 111.7. Вычислено (%): С 56.94, Н 3.07, N 23.71.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_5\text{OS}$  (295.32). Найдено (%): С 56.72, Н 3.01, N 23.48.



**8-Фенил-8H-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[2,3-*e*]пирозин (61).** Выход 109 мг (74%), оранжевый порошок. Т. пл. 274-275°C. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8.54 (д, 1H,  $J = 5.1$  Гц), 7.80-7.77 (м, 2H), 7.70- 7.67 (м, 2H), 7.55 (т.д, 1H,  $J = 7.3, 1.2$  Гц), 7.42 (д, 1H,  $J = 5.1$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 159.4, 153.7, 151.6, 151.0, 148.0, 143.9, 135.1, 130.3, 128.7, 125.7, 114.6, 113.0. ИК (DRA): 447, 485, 514, 556, 592, 606, 619, 649, 663, 675, 690, 704, 743, 759, 780, 793, 829, 859, 867, 882, 894, 915, 994, 1008, 1031, 1041, 1058, 1078, 1094, 1109, 1162, 1198, 1230, 1244, 1290, 1315, 1360, 1383, 1404, 1449, 1474, 1497, 1545, 1557, 1591, 3093, 3107  $\text{cm}^{-1}$ . Вычислено (%): С 57.33, Н 2.41, N 23.88.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_5\text{OS}$  (293.30). Найдено (%): С 57.50, Н 2.47, N 23.99.

## Заключение

Проведённое исследование демонстрирует решающий вклад методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ) в развитие стратегии синтеза и модификации конденсированных 1,4-диазинов, в частности фуразанопиразинов, на основе комбинации атом-экономных методов прямой C-H функционализации и катализируемых переходными металлами C-C и C-N сочетаний, что открывает путь к построению большой серии конденсированных пуш-пульных систем фуразанопиразинового ряда, представляющих значительный практический интерес в качестве сенсоров и компонентов органической электроники. Полученные результаты вносят весомый вклад в химию производных пиразина, обладающих широким спектром практического применения:

1. Систематически исследованы способы прямой атом-экономной C–H функционализации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов под действием C-нуклеофилов различной природы (фенолы, пирролы, ариламины) как в условиях кислотной активации субстрата, так и в условиях активации нуклеофила (литиевые производные ферроцена и цимантрена). Подобраны оптимальные условия получения  $S_N^H$ -продуктов по окислительному механизму.

2. Впервые показана возможность прямого введения стирильных остатков в пиразиновый цикл за счет новой версии викариозного замещения водорода с использованием карбанионов, генерируемых из  $\beta$ -нитростиролов.

3. Исследована возможность использования комбинации кросс-сочетаний по Сузуки или Бухвальду-Хартвигу, а также прямой атом-экономной C–H функционализации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов. Посредством внутримолекулярной реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ) впервые получены новые полициклические системы – дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалины, [1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразино[2,3-*b*]индолы и 8*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[2,3-*e*]пиразины.

4. Исследованы способы построения и функционализации а также фотофизические свойства ряда новых 6-(гет)арил-5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразинов. Разработаны мономолекулярные флуоресцентные сенсоры для обнаружения нитроароматических соединений на их основе.

5. Экспериментально изучены зарядо-транспортные свойства (дырочная проводимость) производных дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов в пленках. Полученные значения имеют порядок  $10^{-4}$   $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , что делает эти соединения

перспективными материалами для дырочных проводников для органической электроники, поскольку их значения подвижности дырок близки к эталонному соединению spiro-OMeTAD.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Развитый в работе атом-экономный PASE-подход к синтезу функционально замещенных производных фуразанопиразина носит общий характер. Благодаря своей универсальности и эффективности методология прямой функционализации C-H связей в гетероциклических субстратах под действием нуклеофилов может быть использована в разнообразных синтетических схемах построения как новых, так и ранее известных гетероциклических ансамблей в атом-экономном PASE-варианте с минимальным числом химических и технологических стадий.  $S_N^H$ -методология хорошо сочетается в различных комбинациях с катализируемыми переходными металлами методами построения C-C и C-N связей по Сузуки и Бухвальду-Хартвигу и может быть реализована как в меж-, так и внутримолекулярном вариантах. Разработанный нами подход применим к конструированию широкого ряда полициклических аренов, содержащих 1,4-диазиновый фрагмент, с целью получения ранее недоступных функциональных производных, представляющих интерес в качестве новых полупроводниковых и сенсорных материалов. Полученные азаетероциклические производные 1,4-диазина являются перспективными “билдинг-блоками” для дальнейшей модификации как инструмент тонкой настройки полезных свойств целевых соединений.

## Список сокращений и условных обозначений

OLED	Organic Light-Emitting Diodes (органические светоизлучающие диоды)
$S_N^H$	Нуклеофильное ароматическое замещение водорода
ВЗМО	Верхняя заполненная молекулярная орбиталь
НСМО	Нижняя свободная молекулярная орбиталь
ЦВА	Циклическая вольтамперометрия
УФ	Ультрафиолетовый
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хромато-масс спектрометрия
ИК	Инфракрасный
$E_g$	Энергетическая щель
ДМСО	Диметилсульфоксид
$CHCl_3$	Хлороформ
ВПЗ	Внутренний перенос заряда
ИТО	Индий-оловянный электрод
ПТСК	<i>n</i> -толуолсульфокислота
ММВС	Можмолекулярные водородные связи
ДАД	Диэтилацеталь диметилформамида
$\text{bipyrr}$	1-бутил-1-метилпирролидиний
$CH_2Cl_2$	Дихлорметан
MeCN	Ацетонитрил
Ar	Арил
$PPh_3$	Трифенилфосфин
Het	Гетарил
Hal	Галоген
CELIV	Метод увеличения заряда путем линейного увеличения напряжения
ДМЭ	Диметоксиэтан
ДАФ	диаминофуразан
MW	Microwave
$\text{dppf}$	1,1'-Бис(дифенилфосфино)ферроцен
PASE	Pot-Atom-Step-Economy (атом-экономные подходы)

	минимизирующие число стадий)
экв	Эквивалент
Мол.	Мольный
DABCO	1,4-диазабцикло[2.2.2]октан
ПММА	Полиметилметакрилат
ТГФ	Тетрагидрофуран
DDBu	2,3-диметил-2,3-динитробутан
Et <sub>3</sub> N	Триэтиламин
DDQ	2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон
ГЖХ-МС	Газо-жидкостная хроматография/масс-спектрометрия
РСА	Рентгеноструктурный анализ
PCy <sub>3</sub>	Трициклогексилфосфин
$E_g^{opt}$	Оптическая ширина энергетической щели
BODIPY	boron-dipyromethene (бор-дипиррометан)
Xantphos	4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Pozharskii A.F. Heterocycles in Life and Society / A.F. Pozharskii, A.T. Soldatenkov, A. R. Katritzky // The Second Edition, New York, Wiley, 2012. – 396 p.
2. Dhanushkodi M. A. Simple pyrazine based ratiometric fluorescent sensor for Ni<sup>2+</sup> ion detection / M. Dhanushkodi, G. G. Vinoth Kumar, B. K. Balachandar, S. Sarveswari, S. Gandhi, J. Rajesh // Dyes and Pigments – 2020. – Vol. 173 – P. 107897.
3. Sinopoli A. New cyclometalated iridium(III) dye chromophore complexes for p-type dye-sensitised solar cells / A. Sinopoli, C. J. Wood, E. A. Gibson, P. I. P. Elliott // Dyes and Pigments – 2017. – Vol. 140. – P. 269–277.
4. Li J. Novel thieno-[3,4-*b*]-pyrazine derivatives for non-doped red organic light-emitting diodes / J. Li, Y. Duan, Q. Li // Dyes and Pigments – 2013. – Vol. 96. – I. 2. – P. 391–396.
5. Reddy M.R. Synthesis and characterization of quinoxaline derivative for high performance phosphorescent organic light-emitting diodes / M. R. Reddy, S. H. Han, J. Y. Lee, S.Y. Seo // Dyes and Pigments – 2018. – Vol. 153. – P. 132–136.
6. Controlled clinical trial of 4 short-course regimens of chemotherapy (three 6-month and one 8-month) for pulmonary tuberculosis / British Medical Research Council Fifth Collaborative Study // Tubercle – 1983. – Vol. 64 – I. 3 – P. 153–166.
7. Fleischhauer J. A Way to Stable, Highly Emissive Fluorubine Dyes: Tuning the Electronic Properties of Azaderivatives of Pentacene by Introducing Substituted Pyrazines / J. Fleischhauer, S. Zahn, R. Beckert, U.-W. Grummt, E. Birckner, H. Görls // Chemistry - A European Journal – 2012. – Vol. 18 – I. 15 – P. 4549–4557.
8. Huang T. Quinoxaline and Pyrido[*x,y-b*]pyrazine-Based Emitters: Tuning Normal Fluorescence to Thermally Activated Delayed Fluorescence and Emitting Color over the Entire Visible-Light Range / T. Huang, D. Liu, J. Jiang, W. Jiang // Chemistry – A European Journal – 2019. – Vol. 25 – I. 46 – P. 10926–10937.
9. Liu B. Molecular Engineering of Pyrido[3,4-*b*]pyrazine-Based Donor-Acceptor- $\pi$ -Acceptor Organic Sensitizers: Effect of Auxiliary Acceptor in Cobalt- and Iodine-Based Electrolytes / B. Liu, F. Giordano, K. Pei, J.-D. Decoppet, W.-H. Zhu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel // Chemistry - A European Journal – 2015. – Vol. 21 – I. 51 – P. 18654–18661.
10. Speirs R.J. Activity of n-propyl pyrazinoate against pyrazinamide-resistant Mycobacterium tuberculosis: investigations into mechanism of action of and mechanism of resistance to pyrazinamide / R. J. Speirs, J. T. Welch, M. H. Cynamon // Antimicrobial Agents and

Chemotherapy – 1995. – Vol. 39 – I. 6 – P. 1269–1271.

11. Guo Q. The complete synthesis of favipiravir from 2-aminopyrazine / Q. Guo, M. Xu, S. Guo, F. Zhu, Y. Xie, J. Shen // *Chemical Papers* – 2019. – Vol. 73 – I. 5 – P. 1043–1051.
12. Bocan T.M. Synthesis of [<sup>18</sup>F]Favipiravir and Biodistribution in C3H/HeN Mice as Assessed by Positron Emission Tomography / T. M. Bocan, F. Basuli, R. G. Stafford, J. L. Brown, X. Zhang, A. J. Duplantier, R. E. Swenson // *Scientific Reports* – 2019. – Vol. 9 – I. 1 – P. 1 – 10.
13. Kaim W. The Versatile Chemistry of 1,4 Diazines: Organic, Inorganic and Biochemical Aspects / W. Kaim // *Angewandte Chemie International Edition in English* – 1983. – Vol. 22 – I. 3 – P. 171–190.
14. Charushin V. N. Cyclization of azines with bifunctional nucleophiles – a one-step route to condensed heterocycles (review) / V. N. Charushin, M. G. Ponizovskii, O. N. Chupakhin // *Chemistry of Heterocyclic Compounds* – 1985. – Vol. 21 – I. 8 – P. 839–853.
15. Charushin V.N. Reactions of Azines with Bifunctional Nucleophiles: Cyclizations and Ring Transformations / V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, H. C. Van Der Plas // *Advances in Heterocyclic Chemistry* – 1988. – Vol. 43 – I. C – P. 301–353.
16. Chupakhin O. N. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen / O. N. Chupakhin, V. N. Charushin – , 1994.– 367 p.
17. Mąkosza M. Nucleophilic substitution of hydrogen in heterocyclic chemistry / M. Mąkosza, K. Wojciechowski // *Chemical Reviews* – 2004. – Vol. 104. – I. 5. – P. 2631–2666.
18. Charushin V. N. Metal Free C-H Functionalization of Aromatics / V. N. Charushin, O. N. Chupakhin. – Cham: Springer International Publishing, 2014. – 283 p.
19. Gulevskaya A. V. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen as a Tool for Heterocyclic Ring Annulation / A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii // *Advances in Heterocyclic Chemistry* – 2007. – Vol. 93. – I. 06. – P. 57–115.
20. Mąkosza M. Nucleophilic Substitution of Hydrogen in Arenes and Heteroarenes / M. Mąkosza // *Topics in Heterocyclic Chemistry* , 2013. – P. 51–105.
21. Chupakhin O. N. Recent advances in the field of nucleophilic aromatic substitution of hydrogen / O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Tetrahedron Letters* – 2016. – Vol. 57. – I. 25. – P. 2665–2672.
22. Chupakhin O. N. Nucleophilic C-H functionalization of arenes: A new logic of organic synthesis Expanding the scope of nucleophilic substitution of hydrogen in aromatics / O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Pure and Applied Chemistry* – 2017. – Vol. 89. – I. 8. – P.

- 1195–1208.
23. Патент Великобритании GB 2122492 A. МПК7 A01N43/90, C07D271/08, C07D498/04, C07D513/04. Biologically active compositions containing diazolopyrazine derivatives/ М. Т. Clark, I. J. Gilmore – GB8214586; заявл. 19.05.1982; опубл. 18.01.1984.
  24. Патент США US 20050143382 A1 МПК7 A61K31/495, A61K31/498, C07D491/02, C07D498/04, A61K31/498, C07D491/02. Heterocyclic compounds as pharmaceutically active compounds / К. Aulinger-Fuchs, Т. Herz, К. Rolf, М. Kubbatat, М. Lang, С. Schachtele, F. Totzke – US 10/978353; заявл. 2.11.2004; опубл. 30.06.2005.
  25. Beebe X. Synthesis and SAR evaluation of oxadiazolopyrazines as selective Haemophilus influenzae antibacterial agents / X. Beebe, А. М. Nilius, P. J. Merta, N. B. Soni, М. H. Bui, R. Wagner, В. А. Beutel // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters – 2003. – Vol. 13. – I. 19. – P. 3133–3136.
  26. Международный Патент WO 2011000481 A1. МПК7 C07D498/04. Synthesis of pyrazine derivatives / N. M. Ignatyev, А. В. Sheremetev, N. S. Alexandrova – PCT/EP2010/003658; заявл. 02.07.2010; опубл. 06.01.2011.
  27. Международный Патент WO2005044270 A1. МПК7 A61K31/495, A61K31/498, C07D491/02, C07D498/04, A61K31/495, A61P25/00, A61P31/00, C07D498/04. Oxadiazolopyrazine derivatives as pharmaceutically active compounds / К. Aulinger-Fuchs, Т. Herz, К. Rolf, М. Kubbatat, М. Lang, С. Schachtele, F. Totzke – PCT/EP2004/012084; заявл. 26.10.2004; опубл. 19.05.2005.
  28. Cheng T.-J.R. High-throughput identification of antibacterials against methicillin-resistant Staphylococcus aureus (MRSA) and the transglycosylase / T. J. R. Cheng, Y. T. Wu, S. T. Yang, K. H. Lo, S. K. Chen, Y. H. Chen, W. I. Huang, C. H. Yuan, C. W. Guo, L. Y. Huang, K. T. Chen, H. W. Shih, Y. S. E. Cheng, W. C. Cheng, C. H. Wong // Bioorganic & Medicinal Chemistry – 2010. – Vol. 18. – I. 24. – P. 8512–8529.
  29. Deng J. Discovery of structurally diverse HIV-1 integrase inhibitors based on a chalcone pharmacophore / J. Deng, T. Sanchez, L. Q. Al-Mawsawi, R. Dayam, R. A. Yunes, A. Garofalo, M. B. Bolger, N. Neamati // Bioorganic and Medicinal Chemistry – 2007. – Vol. 15. – I. 14. – P. 4985–5002.
  30. Патент США US 2009088420 A1. МПК7 A61K31/443, A61K31/4709, A61K31/496, A61K31/506, A61K31/542, A61K31/55, C07D215/20, C07D239/36, C07D277/36, C07D401/10, C07D403/12, C07D417/04, C07D417/06, C07D

- 491/052, C07D513/04. Compounds with HIV-1 integrase inhibitory activity and use thereof as anti-HIV/AIDS therapeutics / N. Nouri, D. Raveendra S. – US 12/102619; заявл. 14.04.2008; опубл. 2.04.2009.
31. Dayam R. Discovery of small molecule integrin  $\alpha_v\beta_3$  antagonists as novel anticancer agents / R. Dayam, F. Aiello, J. Deng, Y. Wu, A. Garofalo, X. Chen, N. Neamati // Journal of Medicinal Chemistry – 2006. – Vol. 49. – I. 15. – P. 4526–4534.
32. Международный Патент WO 2016187046 A1. МПК7 A61K31/4245, A61K31/498, C07D271/08. Surviving-targeting anti-tumor agents and uses thereof / Z. Jian-Ting, L. Jing-Yang – PCT/US2016/032473; заявл. 15.05.2015; опубл. 24.11.2016.
33. Международный Патент WO 2006044402 A1. МПК7 A61K31/4985, A61P35/00, C07D498/04W. Furazano[3,4-*b*]pyrazines and their use as anti-tumor agents / P. W. Bauers, D. R. James, R. D. Gless, T. Tran, H. J. Verheij, J. C. C. Schultz – PCT/US2005/036554; заявл. 14.10.2004; опубл. 27.04.2006.
34. Международный Патент WO 2017151063 A1. МПК7 A61K31/4985; A61P35/00. Use of furazano[3,4-*b*]pyrazine derivatives for chemotherapy / C. C. Fang, L. Coronel – PCT/SG2017/050104; заявл. 03.03.2016; опубл. 08.09.2017.
35. Патент США US 2018134729 A1. МПК7 A61P35/00, A61P43/00, C07D498. Methods and compositions of substituted 5*H*-[1,2,5]oxadiazolo[3',4'5,6]pyrazino[2,3-*b*]indole analogs as inhibitors of beta-catenin/T-cell factor protein-protein interactions / J. Haitao, Z. Yongqiang, Z. Min, J. L. Catrow – US15/575253; заявл. 17.11.2017; опубл. 17.05.2018.
36. Патент США US 2010160313 A1. МПК7 A61K31/423, A61K31/47, A61K31/496, A61K31/4985, A61K31/505, A61K31/517, A61K31/5377, A61P35/00, C07D215/00, C07D239/02, C07D263/58, C07D401/06, C07D401/12, C07D413/14, C07D498/04, G06G7/58. Discovery of novel anticancer compounds based on conformational sampling of quinoxalinehydrazide pharmacophore / N. Neamati, J. deng – US12/604365; заявл. 22.10.2009; опубл. 24.06.2010.
37. Международный Патент WO 2016/187050 A1. МПК7 A01N43/56, A61K31/4192. Methods and compositions of substituted 5*H*-[1,2,5]oxadiazolo[3',4'5,6]pyrazino[2,3-*b*]indole analogs as inhibitors of beta-catenin/T-cell factor protein-protein interactions / J. Haitao, Z. Yongqiang, Z. Min, J. L. Catrow – PCT/US2016/032482; заявл. 13.05.2016; опубл. 24.11.2016.
38. Quispe P.A. On the discovery of a potential survivin inhibitor combining computational tools

- and cytotoxicity studies / P. A. Quispe, M. J. Lavecchia, I. E. León // *Heliyon* – 2019. – Vol. 5. – I. 8. P. 1–9.
39. Rakhimova E.B. First Example of Catalytic Synthesis of Difurazanohexahydrohexaazapyrenes and in Vitro Study of Their Antitumor Activity / E. B. Rakhimova, V. Y. Kirsanov, E. S. Mescheryakova, L. M. Khalilov, A. G. Ibragimov, L. U. Dzhemileva, V. A. D'Yakonov, U. M. Dzhemilev // *ACS Medicinal Chemistry Letters* – 2019. – Vol. 10. – I. 3. P. 378–382.
40. Deng J. Discovery of novel anticancer compounds based on a quinoxalinehydrazine pharmacophore / J. Deng, L. Taheri, F. Grande, F. Aiello, A. Garofalo, N. Neamati // *ChemMedChem* – 2008. – Vol. 3. – I. 11. – P. 1677–1686.
41. Qi J. Effective targeting of the survivin dimerization interface with small-molecule inhibitors / J. Qi, Z. Dong, J. Liu, R. C. Peery, S. Zhang, J. Y. Liu, J. T. Zhang // *Cancer Research* – 2016. – Vol. 76. – I. 2. – P. 453–462.
42. Childress E. S. Oxadiazolo[3,4-*b*]pyrazine-5,6-diamine Derivatives as Mitochondrial Uncouplers for the Potential Treatment of Nonalcoholic Steatohepatitis / E. S. Childress, J. M. Salamoun, S. R. Hargett, S. J. Alexopoulos, S. Y. Chen, D. P. Shah, J. Santiago-Rivera, C. J. Garcia, Y. Dai, S. P. Tucker, K. L. Hoehn, W. L. Santos // *Journal of Medicinal Chemistry* – 2020. – Vol. 63. – I. 5. – P. 2511–2526.
43. Kenwood B. M. Structure-activity relationships of furazano[3,4-*b*]pyrazines as mitochondrial uncouplers / B. M. Kenwood, J. A. Calderone, E. P. Taddeo, K. L. Hoehn, W. L. Santos // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* – 2015. – V. 25. – I. 21. – P. 4858–4861.
44. Международный Патент WO 2018/217757 A1. МПК7 A61K31/4965, A61K31/4985, A61P3/08, A61P3/10. Compositions and methods for preparing and using mitochondrial uncouplers / K. Hoehn, W. L. Santos, E. S. Childress, Y. Dai, J. Murray, J. Santiago-Rivera – PCT/US2018/033901; заявл. 22.05.2018; опублик. 29.11.2018.
45. [Международный Патент WO 2019204813 A1. МПК7 A61K31/437, A61K31/4985, A61P25/16, A61P25/28, A61P3/00, A61P3/04, A61P3/10, A61P35/00, A61P37/00, C07D498/04. oxadiazolopyrazines and oxadiazolopyridines useful as mitochondrial uncouplers / W. L. Santos, J. M. Salamoun, C. J. Garcia, J. Murray – PCT/US2019/028544; заявл. 22.04.2019; опублик. 24.10.2019.
46. Патент США US 4503229 A. МПК7 C06B25/34, C07D498/22, C07D498/22. 1,4,5,8-Tetranitro-1,4,5,8-tetraazadifurazano-[3,4-*c*][3,4-*h*]decalin / R. L. Willer – US/507444; заявл.

- 24.06.1983; опубл. 05.03.1985.
47. Патент США US 4539405 A. МПК7 C07D498/04, C07D413/02, C07D498/04. Synthesis of 1,4-dinitrofurazano(3,4-*b*)piperazine / R. L. Willer – US/600708; заявл. 16.04.1984; опубл. 03.09.1985.
48. Patil D. G. The thermal decomposition of energetic materials. Part 64. Kinetics of decomposition of furazano[3,4,*b*]piperazine and its 1,4-dinitro nitramine derivative / D. G. Patil, T. B. Brill // *Thermochimica Acta* – 1994. – Vol. 235. – I. 2. – P. 225–230.
49. Bulusu S. N. Chemistry and Physics of Energetic Materials / S. N. Bulusu. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1990. 764 p.
50. Li W. Design and Synthesis of Polycyclic DFP-based Low-sensitivity Energetic Materials with Excellent Thermal Stability/ W. Li, Y. Wang, X.-J. Qi, S.-W. Song. // *Chinese Journal of Energetic Materials* – 2018. – Vol. 26. – I. 11. – P. 901–909.
51. Oyumi Y. Thermal decomposition of energetic materials. 16. Solid-phase structural analysis and the thermolysis of 1,4-dinitrofurazano[3,4-*b*]piperazine / Y. Oyumi, A. L. heingold, T. B. Brill // *Journal of Physical Chemistry* – 1986. – Vol. 90. – I. 19. – P. 4686–4690
52. Agrawal J. P. Organic Chemistry of Explosives / J. P. Agrawal R. D. Hodgson // Wiley, 2007. – 414 p.
53. Oyumi Y. Thermal decomposition of energetic materials. 23. thermochemical differentiation of cyclic and acyclic nitramines by their phase transitions / Y. Oyumi, T. B. Brill // *Thermochimica Acta* – 1987. – Vol. 116. –I. 9. – P. 125–130.
54. Oyumi Y. Thermal decomposition of energetic materials 22. The contrasting effects of pressure on the high-rate thermolysis of 34 energetic compounds / Y. Oyumi, T. B. Brill // *Combustion and Flame* – 1987. – Vol. 68. – I. 2. – P. 209–216.
55. Gutowski Ł. Synthesis and properties of novel nitro-based thermally stable energetic compounds / Ł. Gutowski, S. Cudziło // *Defence Technology* – 2020. in press.
56. Sheremetev A. B. Dinitro Trifurazans with Oxy, Azo, and Azoxy Bridges / A. B. Sheremetev, V. O. Kulagina, N. S. Aleksandrova, D. E. Dmitriev, Y. A. Strelenko, V. P. Lebedev, Y. N. Matyushin // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* – 1998. – Vol. 23. – I. 3. – P. 142–149.
57. Gao H. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019) / H. Gao, Q. Zhang, J. M. Shreeve // *Journal of Materials Chemistry A* – 2020. – Vol. 8. – I. 8. – P. 4193–4216.
58. Liu N. Synthesis, characterization and properties of heat-resistant explosive materials: Polynitroaromatic substituted difurazano[3,4-*b*:3',4'-*e*]pyrazines / N. Liu, Y. J. Shu, H. Li, L. J.

- Zhai, Y. N. Li, B. Z. Wang // RSC Advances – 2015. – Vol. 5. – I. 54. – P. 43780–43785.
59. Duan B. Comparative Theoretical Studies on a Series of Novel Energetic Salts Composed of 4,8-Dihydrodifurazano[3,4-*b,e*]pyrazine-based Anions and Ammonium-based Cations / B. Duan, N. Liu, B. Wang, X. Lu, H. Mo // Molecules – 2019. – Vol. 24. – I. 18. – P. 1–18.
60. Pan Y. Computational studies on the heats of formation, energetic properties, and thermal stability of energetic nitrogen-rich furazano[3,4-*b*]pyrazine-based derivatives / Y. Pan, J. Li, B. Cheng, W. Zhu, H. Xiao // Computational and Theoretical Chemistry – 2012. – Vol. 992 – P. 110–119.
61. Thottempudi V. 1,2,3-Triazolo[4,5,-*e*]furazano[3,4-*b*]pyrazine 6-oxide-a fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials / V. Thottempudi, P. Yin, J. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // Chemistry - A European Journal – 2014. – Vol. 20. – I. 2. – P. 542–548.
62. Li W. Construction of a Thermally Stable and Highly Energetic Metal-Organic Framework as Lead-Free Primary Explosives / W. Li, K. Wang, X. Qi, Y. Jin, Q. Zhang // Crystal Growth and Design – 2018. – Vol. 18. – I. 3. – P. 1896–1902.
63. Sheremetev A. B. Oxygen-Rich 1,2,4-Triazolo[3,4-*d*]-1,2,4-triazolo[3,4-*f*]furazano[3,4-*b*]pyrazines as Energetic Materials / A. B. Sheremetev, V. L. Korolev, A. A. Potemkin, N. S. Aleksandrova, N. V. Palysaeva, T. H. Hoang, V. P. Sinditskii, K. Y. Suponitsky // Asian Journal of Organic Chemistry – 2016. – Vol. 5. – I. 11. – P. 1388–1397.
64. Li W. Synthesis of 4,8-Dinitraminodifurazano[3, 4-*b,e*]pyrazine Derived Nitrogen-Rich Salts as Potential Energetic Materials / W. Li, J. Tian, X. Qi, K. Wang, Y. Jin, B. Wang, Q. Zhang // ChemistrySelect – 2018. – Vol. 3. – I. 2. – P. 849–854.
65. Zhang J. *N*-functionalized nitroxy/azido fused-ring azoles as high-performance energetic materials / J. Zhang, P. Yin, L. A. Mitchell, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // Journal of Materials Chemistry A – 2016. – Vol. 4. – I. 19. – P. 7430–7436.
66. Lin H. Theoretical design of pyrazine-based high energy materials / H. Lin, P. Y. Chen, S. G. Zhu, L. Zhang, X. H. Peng, K. Li, H. Z. Li // Computational and Theoretical Chemistry – 2013. – Vol. 1013 – P. 25–31.
67. Gasco A. Studies in the chemistry of 1,2,5-oxadiazole. I. Synthesis of some furazanopyrazines from 3,4-diamino-1,2,5-oxadiazole / A. Gasco, G. Ruà, E. Menziani, G. M. Nano, G. Tappi // Journal of Heterocyclic Chemistry – 1969. – Vol. 6. – I. 5. – P. 769–770.
68. Sato N. Studies on Pyrazines. 3. A Facile Synthetic Method of 2,3-Diaminopyrazines / N.

- Sato, J. Adachi // *Journal of Organic Chemistry* – 1978. – Vol. 43. – I. 2. – P. 341–343.
69. Еремеев А. В. Синтез производных фуразано[3,4-*b*]пиразина / А. В. Еремеев, В. Г. Андрианов, И. П. Пискунова // *Химия Гетероциклических Соединений* – 1978. – №. 5. – С. 613–615.
70. Bratton L. D. Preparation of 6-,7-, and 8-substituted derivatives of 2-Oxa-1,3,4,10-tetraazacyclopenta[*b*]fluoren-9-one / L. D. Bratton, P. C. Unangst, J. R. Rubin, B. K. Trivedi // *Journal of Heterocyclic Chemistry* – 2001. – Vol. 38. – I. 5. – P. 1103–1111.
71. Пирогов С. В. Реакция диаминофуразана с нингидрином / С. В. Пирогов, С. Ф. Мельникова, И. В. Целинский // *Химия Гетероциклических Соединений* – 1997. – №. 12. – С. 1699–1700.
72. Catrow J. L. Discovery of Selective Small-Molecule Inhibitors for the  $\beta$ -Catenin/T-Cell Factor Protein-Protein Interaction through the Optimization of the Acyl Hydrazone Moiety / J. L. Catrow, Y. Zhang, M. Zhang, H. Ji // *Journal of Medicinal Chemistry* – 2015. – Vol. 58. – I. 11. – P. 4678–4692.
73. Taydakov I. V. Synthesis, crystal structure and electroluminescent properties of fac-bromotricarbonyl([1,2,5]oxadiazolo[3',4':5,6]pyrazino-[2,3-*f*][1,10]phenanthroline)rhenium (I) / I. V. Taydakov, A. A. Vashchenko, K. A. Lyssenko, L. S. Konstantinova, E. A. Knyazeva, N. V. Obruchnikova // *Arkivoc* – 2017. – Vol. 2017. – I. 3. – P. 205–216.
74. Yu H. J. Synthesis, crystal structure and anaerobic DNA photocleavage of ruthenium complexes  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dpoq})\text{Cl}]^+$  and  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dpoq})\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$  / H. J. Yu, S. M. Huang, H. Chao, L. N. Ji // *Journal of Inorganic Biochemistry* – 2015. – Vol. 149. – P. 80–87.
75. Willer R. L. Synthesis and Chemistry of Some Furazano-and Furoxano[3,4-*b*] piperazines / R. L. Willer, D. W. Moore // *Journal of Organic Chemistry* – 1985. – Vol. 50. – I. 25. – P. 5123–5127.
76. Willer R. L. A Re-Examination of the Reaction of 3,4-Diamino[1,2,5]oxadiazole with Glyoxal / R. L. Willer, R. F. Storey, C. G. Campbell, S. W. Bunte, D. Parrish // *Journal of Heterocyclic Chemistry* – 2012. – Vol. 49. – I. 4. – P. 919–925.
77. Киселева В. В. Синтез сложных эфиров *S*-азолилуксусной кислоты на основе карбетоксиэтилацетимидата / В. В. Киселева, А. А. Гах, А. А. Файнзильберг // *Известия АН СССР, Серия Химическая* – 1990. – №. 9. – С. 2075–2084.
78. Крылова И. В. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы / И. В. Крылова, Д. Д. Некрасов, Ю. С. Андрейчиков // *Химия Гетероциклических Соединений* – 1988. – №. 11. – С. 1457–

79. Сизова Е. В. Производные 1,1,2,2-тетрааминоэтана: II. Конденсация 4,5-диацетокси-1,3-диацетилимидазолидина и 2,3-диацетокси-1,4-диацетилпиперазина с азотсодержащими нуклеофилами / Е. В. Сизова, В. В. Сизов, И. В. Целинский // Журнал Органической Химии – 2007. – Том. 43. – №. 4. – С. 599–603.
80. Гусейнов Ф. И. 4-Диэтоксифосфорил-5-этокси-4-фенил-3,4,5,6-tetrahydrodiazino[2,3-*c*]фуразан / Ф. И. Гусейнов, К. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, В. В. Москва // Химия Гетероциклических Соединений – 2001. – №. 8. – С. 1140–1142.
81. Асадов К. А. С-фосфорилированные фуразано-[3,4-*b*]пиперазины / К. А. Асадов, Ф. И. Гусейнов, Б. П. Струнин, Д. В. Бескровный, И. А. Литвинов // Химия Гетероциклических Соединений – 2006. – №. 8. – С. 1220–1229.
82. Константинова Л. С. Синтез 4,8-дигидро-7*H*-[1,2]дитиоло[3,4-*b*][1,2,5]оксадиазоло- [3,4-*e*]пиразин-7-тиона как новой гетероциклической системы / Л. С. Константинова, Е. А. Князева, И. Ю. Багрянская, Н. В. Обручникова, О. А. Ракитин // Известия АН, Серия Химическая – 2014. – №. 2. – С. 552–553.
83. Bertelson R. C. 4-phenyl-4-*H*-pyrazolo[3,4-*c*] furazans. The reactions of 3,4-dacylfuroxans with phenylhydrazine and with aniline / R. C. Bertelson, K. D. Glanz, D. B. Mcquain // Journal of Heterocyclic Chemistry – 1969. – Vol. 6. – I. 3. – P. 317–324.
84. Андрианов В. Г. Аминофуразаны (обзор) / В. Г. Андрианов, А. В. Еремеев // Химия Гетероциклических Соединений – 1984. – №. 9. – С. 1155–1170.
85. Grundmann C. The Nitrile Oxides / C. Grundmann, P. Grünanger – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1971. 242 p.
86. Grundmann C. Über Nitriloxylde, IV. Dicyan-di-*N*-oxyd / C. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, H. Frommeld // Justus Liebigs Annalen der Chemie – 1965. – Vol. 687. – I. 1. – P. 191–214.
87. Alexandrou N. E. 1,3-Addition reactions of cyanogen di-*N*-oxide / N. E. Alexandrou, D. N. Nicolaides // Journal of the Chemical Society C: Organic – 1969. – Vol. 53. – I. 18. – P. 2319 – 2321.
88. Gallos J. K. Reactions of furazano[3,4-*b*]quinoxalines with phosphorus ylides and an unusual oxidative transformation of the transylation product / J. K. Gallos, P. S. Lianis, D. N. Nicolaides // Journal of Heterocyclic Chemistry – 1989. – Vol. 26. – I. 5. – P. 1415–1420.
89. Nicolaides D. N. A Convenient Synthesis of Furoxano[3,4-*b*]quinoxalines and Furazano[3,4-*b*]quinoxalines / D. N. Nicolaides, J. K. Gallos // Synthesis – 1981. – Vol. 1981. – I. 8. – P.

90. Ферштат Л. Л. Новые подходы к синтезу неаннелированных полиядерных гетероциклических систем, включающих 1,2,5-оксадиазольный цикл / Л. Л. Ферштат, Н. Н. Махова // Успехи химии – 2016. – Том. 85. – №. 10. – С. 1097–1145.
91. Старченков И. Б. 4*H*,8*H*-бис(1,2,5-оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин / И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов // Химия Гетероциклических Соединений – 1996. – №. 5. – С. 717.
92. Sheremetev A. B. Synthesis of unsubstituted 4*H*,8*H*-bisfurazano[3,4-*b*:3',4'-*e*]pyrazine / A. B. Sheremetev, I. L. Yudin // Mendeleev Communications – 1996. – Vol. 6. – I. 6. – P. 247–248.
93. Varella E. A. Reactions of 2,3-bishydroxyimino-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalines and 2,3-bishydroxyimino-2,3-dihydro-4-*H*-1,4-benzoxazines with ethyl chloroformate / E. A. Varella, D. N. Nicolaides // Journal of Heterocyclic Chemistry – 1991. – Vol. 28. – I. 2. – P. 311–315.
94. Hasiotis C. Electrochemical behaviour of furazano[3,4-*b*]-quinoxaline 1-oxides and 2,3-[1*H*,4*H*]-quinoxalinedione dioximes / C. Hasiotis, J. K. Gallos, G. Kokkindis // Electrochimica Acta – 1993. – Vol. 38. – I. 7. – P. 989–995.
95. Guillou S. An unexpected synthesis of 7-azidofurazano[3,4-*b*]tetrazolopyrazine / S. Guillou, G. Jacob, F. Terrier, R. Goumont // Tetrahedron – 2009. – Vol. 65. – I. 43. – P. 8891–8895.
96. Guo T. Synthesis of 7-Azidofurazano[3,4-*b*]tetrazolopyrazine and Isomer's Structure in Different Polarity Solvents / T. Guo, M. Liu, J. Jiang, S. J. Qiu, Z. X. Ge // Asian Journal of Chemistry – 2013. – Vol. 25. – I. 8. – P. 4979–4982.
97. Старченков И. Б. Химия фуразано[3,4-*b*]пиразина 1. Синтез и термодинамическая оценка 4,8-дигидродифуразано[3,4-*b,e*]пиразина и его производных / И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев // Химия Гетероциклических Соединений – 1997. – №. 2. – С. 250–264.
98. Sheremetev A. B. Unusual oxidation of 4-amino-4*H*,8*H*-bisfurazano[3,4-*b*:3',4'-*e*]pyrazines / A. B. Sheremetev, I. L. Yudin // Mendeleev Communications – 2002. – Vol. 12. – I. 2. – P. 66–67.
99. Zyuzin I. N. 2,2-Bis(methoxy-*NNO*-azoxy)ethyl Derivatives of 4,8-Dihydro-*bis*-furazano[3,4-*b*:3'4'-*e*]pyrazine: The Synthesis and X-ray Investigation / I. N. Zyuzin, K. Y. Suponitsky, A. B. Sheremetev // Journal of Heterocyclic Chemistry – 2012. – Vol. 49. – I. 3. – P. 561–565.
100. Sheremetev A. B. Synthesis of trisfurazanylamine derivatives / A. B. Sheremetev, V. O. Kulagina, I. L. Yudin, N. E. Kuzmina // Mendeleev Communications – 2001. – Vol. 11. – I. 3. – P. 112–114.

101. Целинский И. В. 4*H*,8*H*-Дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиазин и его производные / И. В. Целинский, С. Ф. Мельникова, Т. В. Романова, С. В. Пирогов, Г. К. Хисамутдинов, Т. А. Мратхужина, В. Л. Королев, И. З. Кондяков, И. С. Абдрахманов // Журнал Органической Химии – 1997. – Том. 33. – С. 1656 – 1665.
102. Rakhimova E. New Catalytic Method for the Synthesis of 2,7-Dicycloalkylhexaazaperhydropyrenes / E. Rakhimova, V. Kirsanov, R. Zainullin, A. Ibragimov, U. Dzhemilev // Journal of Chemistry – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–6.
103. Хисамутдинов Г. К. Синтез и свойства 1,2,4-триазоло[4,3-*d*]-1,2,4-триазоло-[3,4-*f*]фуразано[3,4-*b*]пиазинов / Г. К. Хисамутдинов, В. Л. Королев, Т. Н. Пархоменко, В. М. Шаронова, Е. С. Артемьева, И. С. Абдрахманов, С. П. Смиронов, Б. И. Уграк // Известия АН, Серия Химическая – 1993. – №. 10. – С. 1776–1778.
104. Старченков И. Б. Химия фуразано[3,4-*b*]пиазина 3. Способ синтеза 5,6-дизамещенных фуразано[3,4-*b*]пиазинов / И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов // Химия Гетероциклических Соединений – 1997. – №. 10. – С. 1402–1416.
105. Ma Q. 5,6-Di(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)furazano[3,4-*b*]pyrazine: a high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties / Q. Ma, Z. Lu, L. Liao, J. Huang, D. Liu, J. Li, G. Fan // RSC Advances – 2017. – Vol. 7. – I. 62. – P. 38844–38852.
106. Андрианов В. Г. Химия фуразано[3,4-*b*]пиазина 2. Нуклеофильное замещение азидогруппы в фуразано[3,4-*b*]пиазинах / В. Г. Андрианов, И. Б. Старченков, А. Ф. Мишнев // Химия Гетероциклических Соединений – 1997. – №. 8. – С. 1120–1124.
107. Yudin I. L. Facile and general synthesis of pyrrolo[2,3-*b*]pyrazines via 2-(dicyanoylidene)-3-halopyrazines / I. L. Yudin, S. M. Aronova, A. V. Sheremetev, V. V. Averkiev, M. Y. Antipin // Mendeleev Communications – 2001. – Vol. 11. – I. 4. – P. 152–153.
108. Старченков И. Б. Химия фуразано[3,4-*b*]пиазина 7. Свойства 5,6-диамино- и 5,6-дигидразино-фуразано[3,4-*b*]пиазинов / И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев // Химия Гетероциклических Соединений – 1999. – №. 4. – С. 564–573.
109. Старченков И. Б. Химия фуразано[3,4-*b*]пиазина 6. 1,2,3-триазоло[4,5-*b*]фуразано[3,4-*b*]пиазины / И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев // Химия Гетероциклических Соединений – 1998. – №. 9. – С. 1259–1264.
110. Konstantinova L. S. Direct synthesis of fused 1,2,5-selenadiazoles from 1,2,5-thiadiazoles / L. S. Konstantinova, E. A. Knyazeva, A. A. Nefyodov, P. S. Camacho, S. E. M. Ashbrook, J. D. Woollins, A. V. Zibarev, O. A. Rakitin // Tetrahedron Letters – 2015. – Vol. 56. – I. 9. – P. 1107–1110.

111. Синдицкий В. П. Механизм горения и термического распада 4,9-бис(тринитрометил)-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло [3,4-*f*] -фуразано[3,4-*b*]пиразина / В. П. Синдицкий, Ч. Х. Хоанг, А. Б. Шереметьев // Горение и взрыв – 2017. – Т. 10 – № 4 – С. 71– 76.
112. Старченков И. Б. Химия фуразано[3,4-*b*]пиразина 4. 5,6-Дихлорфуразано[3,4-*b*]пиразин в реакциях циклизации / И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов // Химия Гетероциклических Соединений – 1997. – №. 11. – С. 1561–1564.
113. Шереметьев А. Б. Прогресс в химии фуразано[3,4-*b*]пиразинов и их аналогов / А. Б. Шереметьев, И. Л. Юдин // Успехи химии – 2003. – Том. 72. – №. 1. – С. 93 – 107.
114. Konstantinova L. S. Synthesis of [1,3,2]dithiazolo[4,5-*b*][1,2,5]oxadiazolo[3,4-*e*]pyrazines / L. S. Konstantinova, V. V. Popov, N. V. Obruchnikova, K. A. Lyssenko, I. V. Ananyev and O. A. Rakitin // Arkivoc – 2011. – Vol. 2011. – I. 11. – P. 69 – 81.
115. Pushkarevsky N. A. First charge-transfer complexes between tetrathiafulvalene and 1,2,5-chalcogenadiazole derivatives: Design, synthesis, crystal structures, electronic and electrical properties / N. A. Pushkarevsky, A. V. Lonchakov, N. A. Semenov, E. Lork, L. I. Buravov, L. S. Konstantinova, G. T. Silber, N. Robertson, N. P. Gritsan, O. A. Rakitin, J. D. Woollins, E. B. Yagubskii, J. Beckmann, A. V. Zibarev // Synthetic Metals – 2012. – Vol. 162. – I. 24. – P. 2267–2276.
116. Konstantinova L. S. Direct exchange of oxygen and selenium atoms in the 1,2,5-Oxadiazoles and 1,2,5-Selenadiazoles by Action of Sulfur Monochloride / L. S. Konstantinova, E. A. Knyazeva, O. A. Rakitin // Molecules – 2015. – Vol. 20 – I. 8. – P. 14522–14532.
117. Konstantinova L. S. 1,2,5-Thiadiazole 2-oxides: Selective synthesis, structural characterization, and electrochemical properties / L. S. Konstantinova, E. A. Knyazeva, N. V. Obruchnikova, N. V. Vasilieva, I. G. Irtegov, Y. V. Nelyubina, I. Y. Bagryanskaya, L. A. Shundrin, Z. Y. Sosnovskaya, A. V. Zibarev, O. A. Rakitin // Tetrahedron – 2014. – Vol. 70 – I. 35. – P. 5558–5568.
118. Terrier F. Modern Nucleophilic Aromatic Substitution / F. Terrier – Wiley- VCH – 2013.– 488 p.
119. Mąkosza M. Nucleophilic substitution of hydrogen in electron-deficient arenes, a general process of great practical value / M. Mąkosza // Chemical Society Reviews – 2010. – Vol. 39. – I. 8. – P. 2855–2868.
120. Makosza M. Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen in Aromatic Nitro Compound / M. Makosza, G. Jerzy // Tetrahedron Letters – 1978. – Vol. 37. – I. 37. – P. 3495 – 3498.
121. Makosza M. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen. Mechanism and orientation /

- M. Makosza, A. Kwast // *Journal of Physical Organic Chemistry* – 1998. – Vol. 11. – I. 5. – P. 341–349.
122. Winiarski J. Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen / J. Winiarski, M. Makosza // *Accounts of Chemical Research* – 1987. – Vol. 20. – I. 8. – P. 282–289.
123. Tsyganov D. V. Arylglyoxal oximes as putative C-nucleophiles in eliminative nucleophilic substitution process / D. V. Tsyganov, A. V. Samet, P. V. Dorovatovskii, V. N. Khrustalev, V. V. Semenov // *Mendeleev Communications* – 2019. – Vol. 29. – I. 3. – P. 296–298.
124. Utepova I. A. Aerobic oxidative C-H/C-H coupling of azaaromatics with indoles and pyrroles in the presence of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst / I. A. Utepova, M. A. Trestsova, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, A. A. Rempel // *Green Chemistry* – 2015. – Vol. 17. – I. 8. – P. 4401–4410.
125. Rusinov G. L. Chemistry of O- and C-adducts derived from 1,4-diazinium salts: the use of tetrahydropyrazines in the synthesis of condensed systems / G. L. Rusinov, P. A. Slepukhin, V. N. Charushin, O. A. Dyachenko, O. N. Kazheva, A. N. Chekhlov, E. V. Verbitsky, M. I. Kodess, O. N. Chupakhin // *Mendeleev Communications* – 2006. – Vol. 16. – I. 1. – P. 26–29.
126. Чупахин О. Н. Замена водорода в хиноксалинах в реакциях с  $\pi$ -избыточными гетероароматическими системами / О. Н. Чупахин, Е. О. Сидоров, И. Я. Постовский // *Химия Гетероциклических Соединений* – 1975. – № 10. – С. 1433–1434.
127. Itsikson N. A. Acid-promoted direct C-C coupling of 1,3-diazines and 1,2,4-triazines with aryl-containing macrocyclic compounds and their open-chain analogues / N. A. Itsikson, D. G. Beresnev, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Arkivoc* – 2004. – Vol. 2004. – I. 12. – P. 6–13.
128. Rusinov G. L. 2,3-Dichloro-1-alkylpyrazinium tetrafluoroborates: the synthesis and reactions with nucleophiles / G. L. Rusinov, P. A. Slepukhin, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin // *Mendeleev Communications* – 2001. – Vol. 11 – I. 2. – P. 78–80.
129. Rossi R. Cross-Coupling of Heteroarenes by C-H Functionalization: Recent Progress towards Direct Arylation and Heteroarylation Reactions Involving Heteroarenes Containing One Heteroatom / R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, C. Manzini // *Advanced Synthesis & Catalysis* – 2014. – Vol. 356. – I. 1. – P. 17–117.
130. Вербицкий Е. В. Реакции пиразиниевых солей с фенолами: от  $\sigma^H$ -аддуктов к продуктам  $S_N^H$  и трансформациям в бензо[*b*]фураны / Е. В. Вербицкий, Ю. А. Квашнин, П. А. Слепухин, А. В. Кучин, Г. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин. // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2011. – № 5 – С. 898–906.
131. Kvashnin Y. A. A facile, metal-free, oxidative coupling of new 6-(hetero)aryl-[1,2,5]-

- oxadiazolo[3,4-*b*]pyrazines with pyrroles, indoles and carbazoles / Y. A. Kvashnin, N. A. Kazin, E. V. Verbitskiy, T. S. Svalova, A. V. Ivanova, A. N. Kozitsina, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Arkivoc* – 2016. – Vol. 2016 – I. 5. – P. 279 – 300.
132. Утепова И. А. Прямое С-С-сочетание ферроценил- и цимантрениллития с 5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинами / И. А. Утепова, А. А. Мусихина, Ю. А. Квашнин, М. А. Щербакова, П. О. Серебренникова, Г. Л. Русинов, О. Н. Чупахин. // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2011. – № 12 – С. 2482–2486.
133. Kazin N. A. Direct arylalkenylation of furazano[3,4-*b*]pyrazines via a new C–H functionalization protocol / N. A. Kazin, Y. A. Kvashnin, R. A. Irgashev, W. Dehaen, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // *Tetrahedron Letters* – 2015. – Vol. 56. – I. 14. – P. 1865–1869.
134. Leen V. Vicarious Nucleophilic Substitution of  $\alpha$ -Hydrogen of BODIPY and Its Extension to Direct Ethenylation / V. Leen, Auweraer Van der M., N. Boens, W. Dehaen // *Organic Letters* – 2011. – Vol. 13. – I. 6. – P. 1470–1473.
135. Pretsch E. Structure Determination of Organic Compounds / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, – 2000. – 433 p.
136. Kvashnin Y. A. Metal-free protocol for the synthesis of novel 6-(het)aryl-5-aryl-5*H*-imidazo[4,5-*b*][1,2,5]oxadiazolo[3,4-*e*]pyrazines / Y. A. Kvashnin, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // *Mendeleev Communications* – 2018. – Vol. 28. – I. 5. – P. 461–463.
137. Verbitskiy E. V. Design of fluorescent sensors based on azaheterocyclic push-pull systems towards nitroaromatic explosives and related compounds: A review / E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Dyes and Pigments* – 2020. – Vol. 180. – Article number – 108414.
138. Digwal C. S. Vanadium-Catalyzed Oxidative C(CO)–C(CO) Bond Cleavage for C–N Bond Formation: One-Pot Domino Transformation of 1,2-Diketones and Amidines into Imides and Amides / C. S. Digwal, U. Yadav, P. V. S. Ramya, S. Sana, B. Swain, A. Kamal // *The Journal of Organic Chemistry* – 2017. – Vol. 82. – I. 14. – P. 7332–7345.
139. Kvashnin Y. A. Dibenzo[*f,h*]furazano[3,4-*b*]quinoxalines: Synthesis by Intramolecular Cyclization through Direct Transition Metal-Free C–H Functionalization and Electrochemical, Photophysical, and Charge Mobility Characterization / Y. A. Kvashnin, E. V. Verbitskiy, O. S. Eltsov, P. A. Slepukhin, A. R. Tameev, N. V. Nekrasova, G. L. Rusinov, J.-M. Nunzi, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *ACS Omega* – 2020. – Vol. 5. – I. 14. – P. 8200–8210.
140. Патент РФ RU 2723014 C1. МПК7 C07D498/04, H01L 21/02104. Способ получения

- дибензо[f,h]фуразано[3,4-b]хиноксалина и его замещенных производных, обладающих зарядотранспортными полупроводниковыми свойствами / Ю. А. Квашнин, Е. В. Вербицкий, А. Р. Тамеев, А. В. Балашов, П. Г. Русинов, Г. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин – заявл. 27.12.2019; опубли. 08.06.2020.
141. Kvashnin Y. A. Synthesis of Heteroannulated Indolopyrazines through Domino N–H Palladium-Catalyzed/Metal-Free Oxidative C–H Bond Activation / Y. A. Kvashnin, E. V. Verbitskiy, E. F. Zhilina, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // ACS Omega – 2020. – Vol. 5 – I. 25. – P. 15681–15690.
142. Bahy A. Synthesis and characterization of new carbazole-based materials for optoelectronic applications / A. Bahy, M. Chemli, B. Ben Hassine // Tetrahedron Letters – 2013. – Vol. 54 – I. 31. – P. 4026–4029.
143. Hasnaoui K. New materials based on carbazole for optoelectronic device applications: Theoretical investigation / K. Hasnaoui, H. Zgou, M. Hamidi, M. Bouachrine // Chinese Chemical Letters – 2008. – Vol. 19. – I. 4. – P. 488–492.
144. Karon K. Carbazole electrochemistry: a short review / K. Karon, M. Lapkowski // Journal of Solid State Electrochemistry – 2015. – Vol. 19. – I. 9. – P. 2601–2610.
145. Ostroverkhova O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications / O. Ostroverkhova // Chemical Reviews – 2016. – Vol. 116. – I. 22. – P. 13279–13412.
146. Yuan J. Eaton’s reagent assisted aromatic C–C coupling of carbazoles for optoelectronic applications / J. Yuan, L. Jin, R. Chen, X. Tang, X. Xie, Y. Tang, W. Huang // New Journal of Chemistry – 2018. – Vol. 42. – I. 18. – P. 14704–14708.
147. Meech S. R. Photophysics of some common fluorescence standards / S. R. Meech, D. Phillips // Journal of Photochemistry – 1983. – Vol. 23. – I. 2. – P. 193–217.
148. Verbitskiy E. V. Novel fluorophores based on imidazopyrazine derivatives: Synthesis and photophysical characterization focusing on solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds / E. V. Verbitskiy, Y. A. Kvashnin, A. A. Baranova, K. O. Khokhlov, R. D. Chuvashov, Y. A. Yakovleva, N. I. Makarova, E. V. Vetrova, A. V. Metelitsa, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // Dyes and Pigments – 2019. – Vol. 168. – P. 248–256.
149. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt, T. Welton – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 711 p.
150. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy / J. R. Lakowicz / J. R. Lakowicz. –

Boston, MA: Springer US, 2006.– 960 p

151. Ghosh A. Fluorescence lifetime correlation spectroscopy: Basics and applications / A. Ghosh, N. Karedla, J. C. Thiele, I. Gregor, J. Enderlein // *Methods* – 2018. – Vol. 140–141 – P. 32–39.
152. Germain M. E. Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on / M. E. Germain, M. J. Knapp // *Chemical Society Reviews* – 2009. – Vol. 38. – I. 9. – P. 2543–2555.
153. Salinas Y. Optical chemosensors and reagents to detect explosives / Y. Salinas, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil // *Chemical Society Reviews* – 2012. – Vol. 41. – I. 3. – P. 1261–1296.
154. Moore D. S. Instrumentation for trace detection of high explosives / D. S. Moore // *Review of Scientific Instruments* – 2004. – Vol. 75. – I. 8. – P. 2499–2512.
155. Thomas S. W. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers / S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager // *Chemical Reviews* – 2007. – Vol. 107. – I. 4. – P. 1339–1386.
156. Toal S. J. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection / S. J. Toal, W. C. Trogler // *Journal of Materials Chemistry* – 2006. – Vol. 16. – I. 28. – P. 2871–2883.
157. Prakash K. S. Synthesis of solid state fluorescent quino[2,3-*b*]carbazoles via copper(II) triflate-catalyzed heteroannulation: Application to detection of TNT / K. S. Prakash, R. Nagarajan // *Tetrahedron* – 2013. – Vol. 69. – I. 38. – P. 8269–8275.
158. Peng J. Branched benzothiadiazole-cored oligomers with terminal carbazoles: Synthesis and fluorescence probing nitroaromatics / J. Peng, K. Ye, J. Sun, Y. Zhan, J. Jia, P. Xue, G. Zhang, Z. Zhang, R. Lu // *Dyes and Pigments* – 2015. – Vol. 116. – P. 36–45.
159. Peng Y. A. colorimetric and fluorescent chemosensor for the detection of an explosive-2,4,6-trinitrophenol (TNP) / Y. Peng, A. J. Zhang, M. Dong, Y. W. Wang // *Chemical Communications* – 2011. – Vol. 47. – I. 15. – P. 4505–4507.
160. Verbitskiy E. V. Detection of nitroaromatic explosives by new D- $\pi$ -A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold / E. V. Verbitskiy, A. A. Baranova, K. I. Lugovik, M. Z. Shafikov, K. O. Khokhlov, E. M. Cheprakova, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Analytical and Bioanalytical Chemistry* – 2016. – Vol. 408. – I. 15. – P. 4093–4101.
161. Вербицкий Е. В. 9-Этил-3-{6-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5-ил}-9*H*-карбазолы: синтез и изучение сенсорных свойств в отношении нитроароматических

- соединений / Е. В. Вербицкий, Ю. А. Квашнин, А. А. Баранова, Ю. А. Яковлева, К. О. Хохлов, Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин // Известия Академии наук. Серия химическая – 2018. – № 6 – С.1078–1082.
162. Verbitskiy E. V. New 4,5-di(hetero)arylpurimidines as sensing elements for detection of nitroaromatic explosives in vapor phase / E. V. Verbitskiy, A. A. Baranova, K. I. Lugovik, K. O. Khokhlov, E. M. Cheprakova, M. Z. Shafikov, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // Dyes and Pigments – 2017. – Vol. 137. – P. 360–371.
163. Verbitskiy E. V. Linear and V-shaped push–pull systems on a base of pyrimidine scaffold with a pyrene-donative fragment for detection of nitroaromatic compounds / E. V. Verbitskiy, A. A. Baranova, K. I. Lugovik, K. O. Khokhlov, R. D. Chuvashov, E. M. Dinastiya, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // Journal of the Iranian Chemical Society – 2018. – Vol. 15 – I. 4. – P. 787–797.
164. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // WIREs Computational Molecular Science – 2012. – Vol. 2. – I. 1. – P. 73–78.
165. Yang X. Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells / X. Yang, H. Wang, B. Cai, Z. Yu, L. Sun // Journal of Energy Chemistry – 2018. – Vol. 27. – I. 3. – P. 650–672.

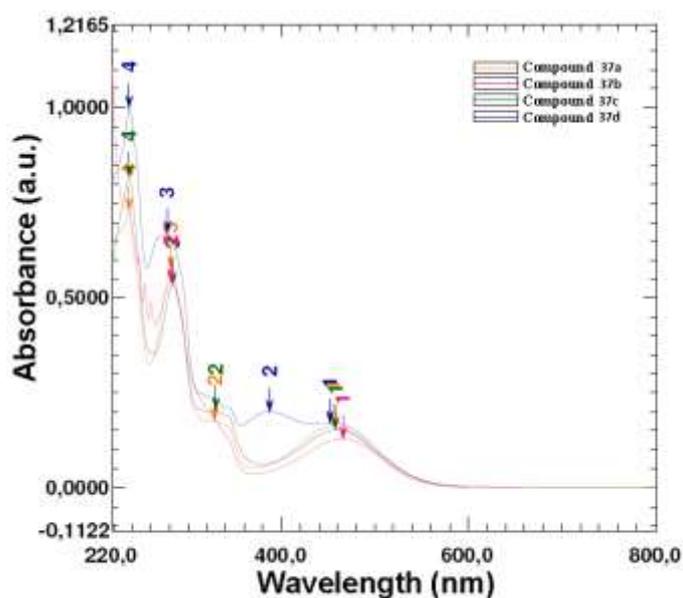


Рис П1.1 Спектры поглощения соединений **37a-d**.

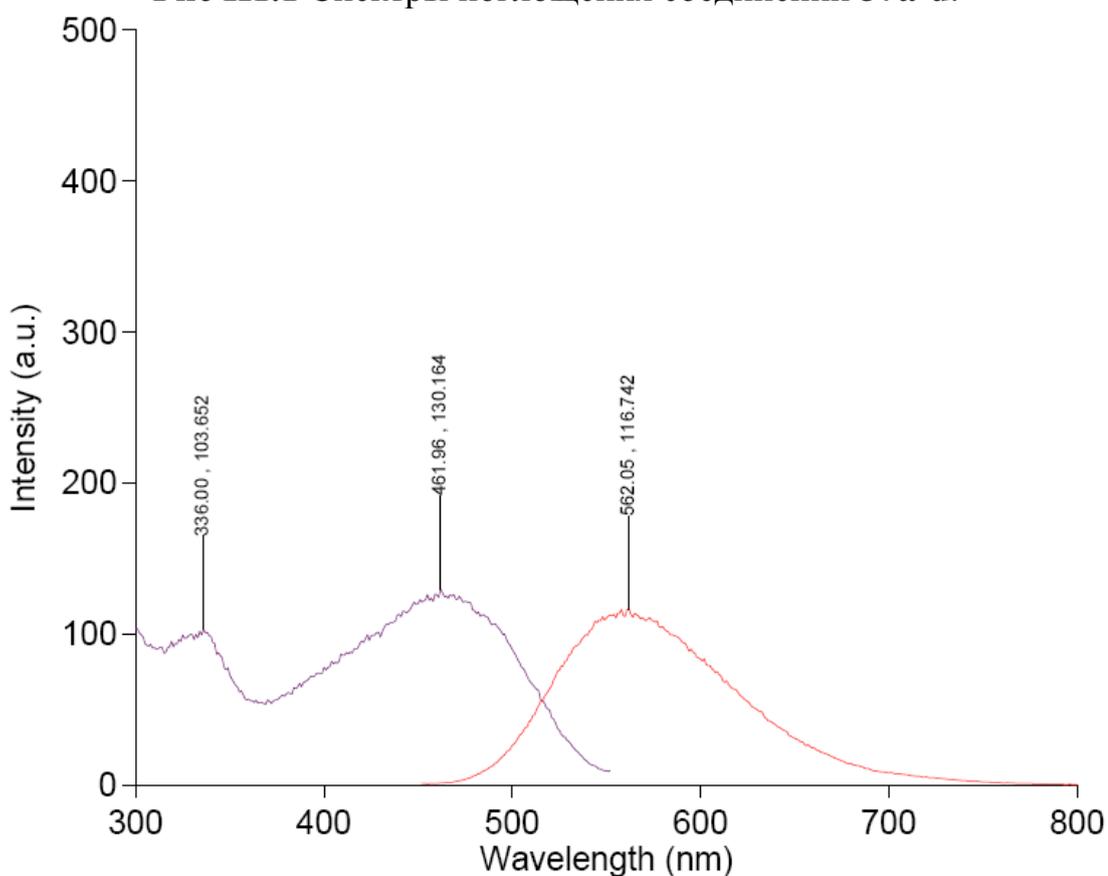
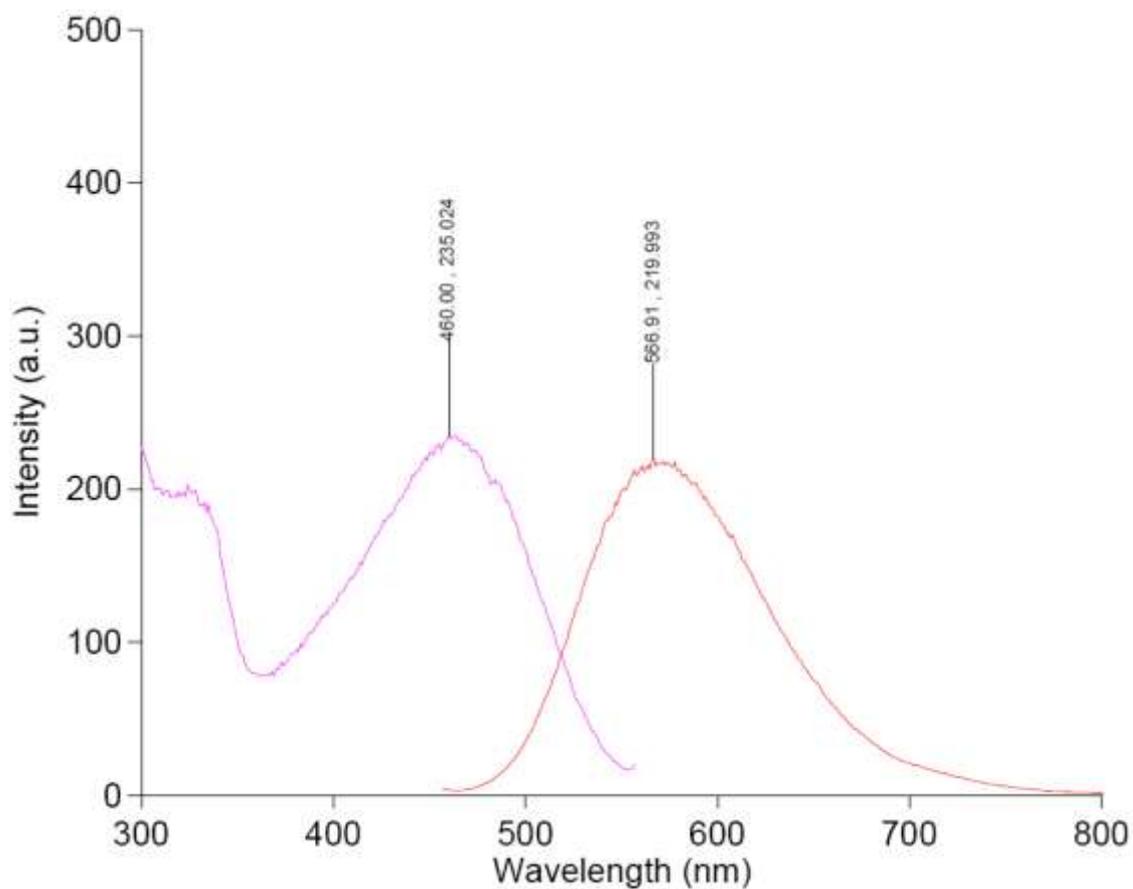
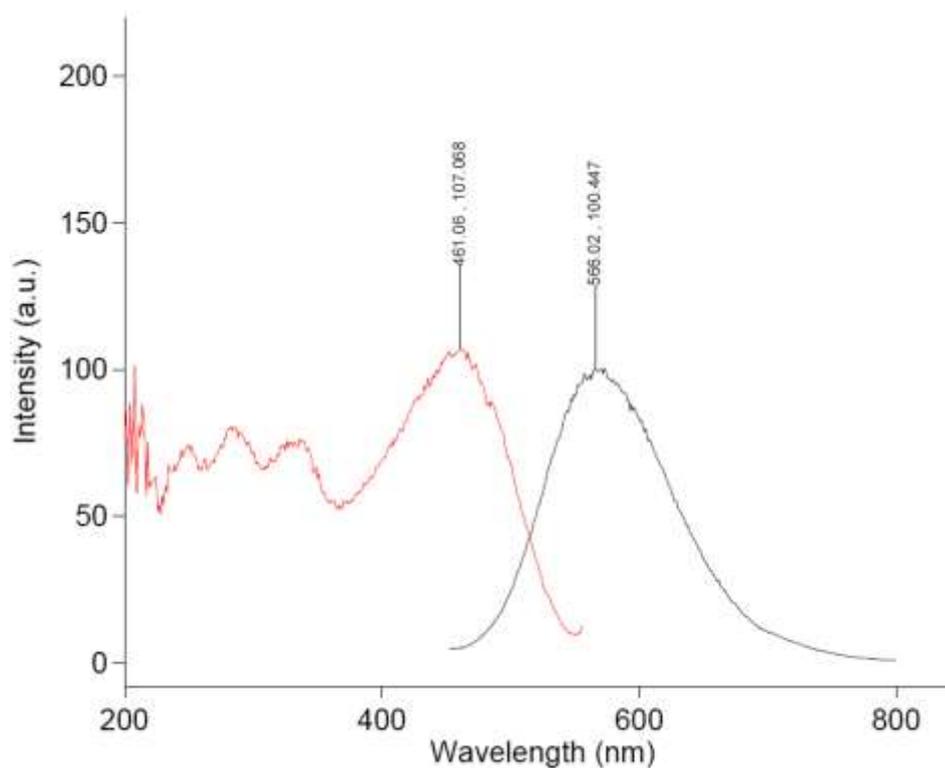


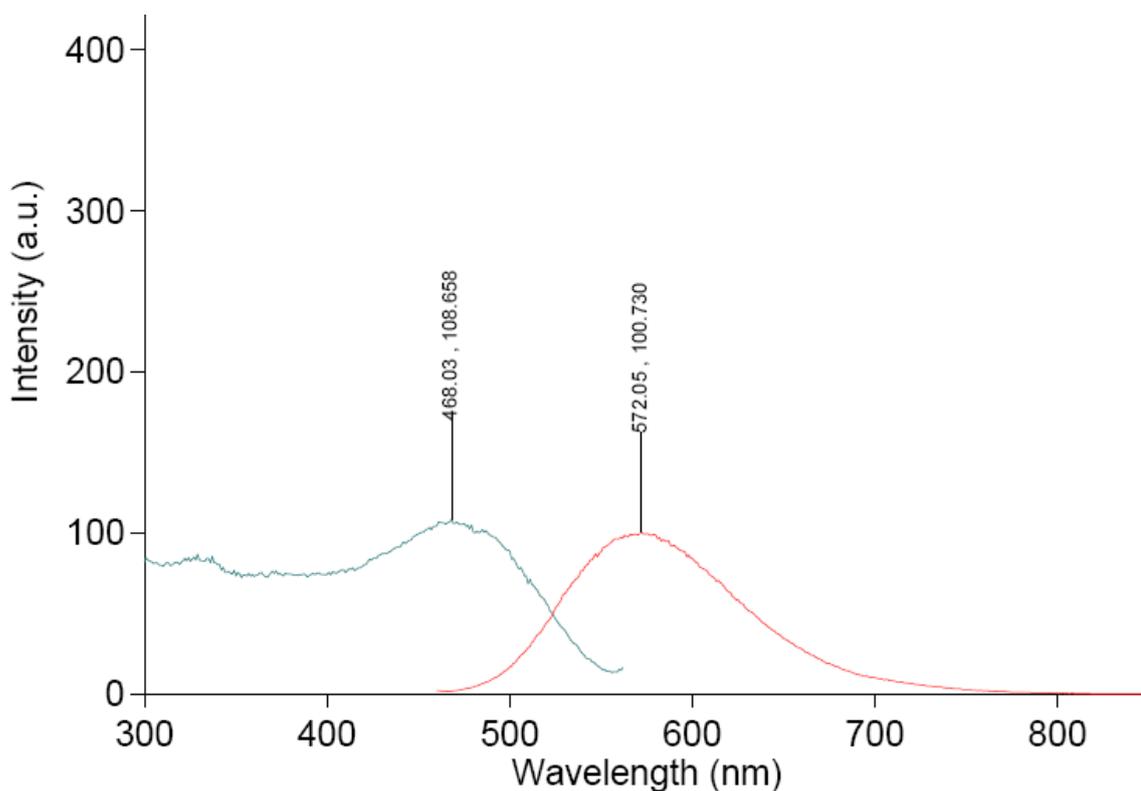
Рис П1.2 Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **46a** в пленке ПММА.



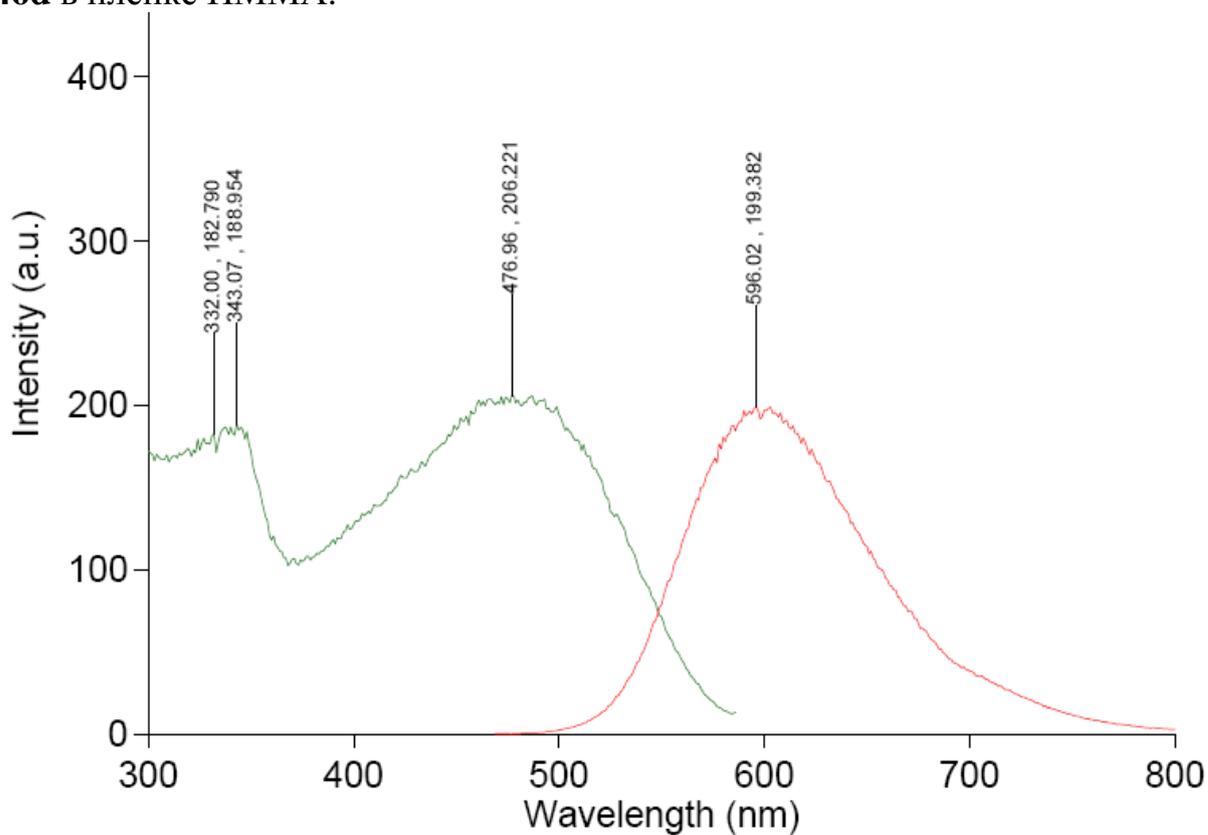
**Рис П1.3** Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **46b** в пленке ПММА



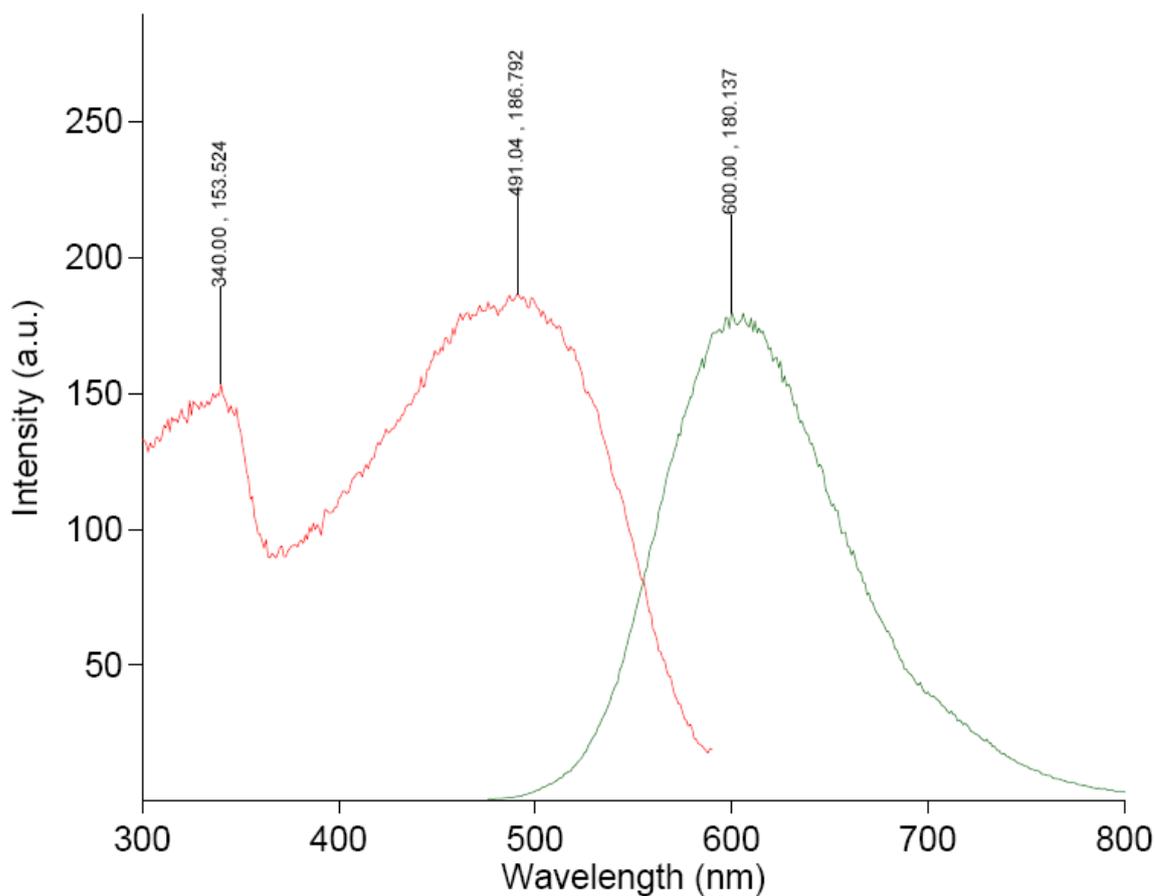
**Рис П1.4** Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **46c** в пленке ПММА.



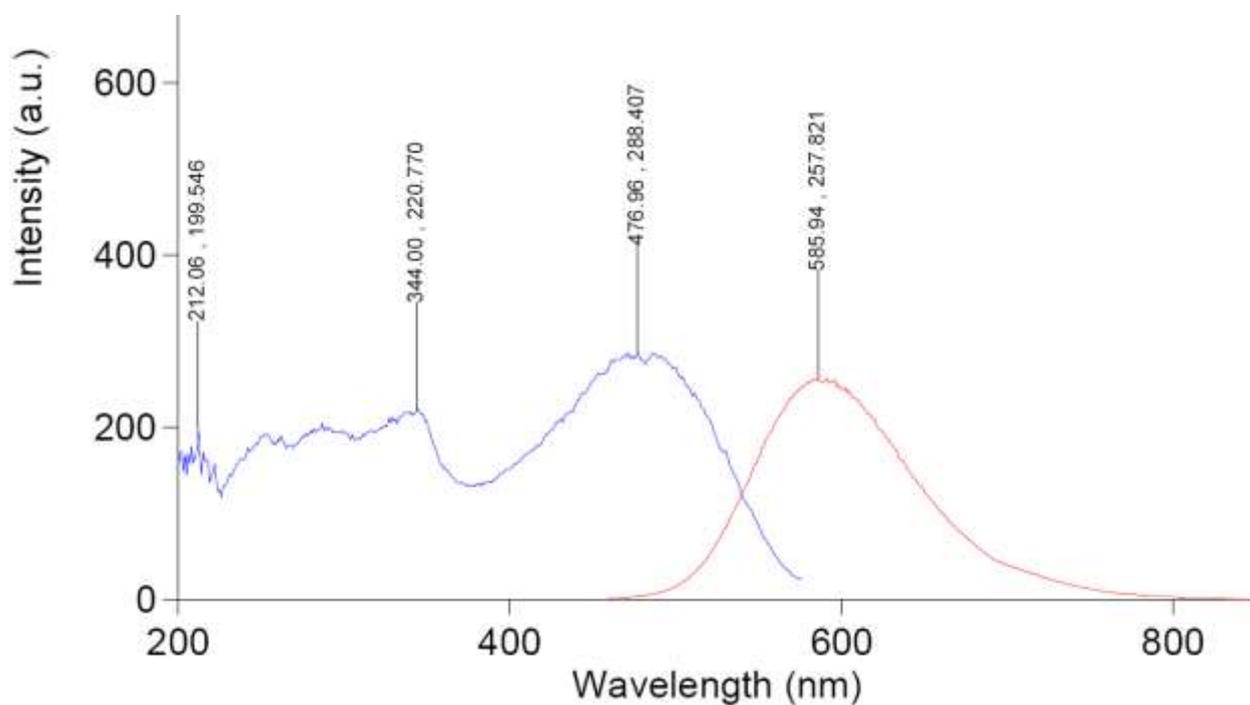
**Рис П1.5** Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **46d** в пленке ПММА.



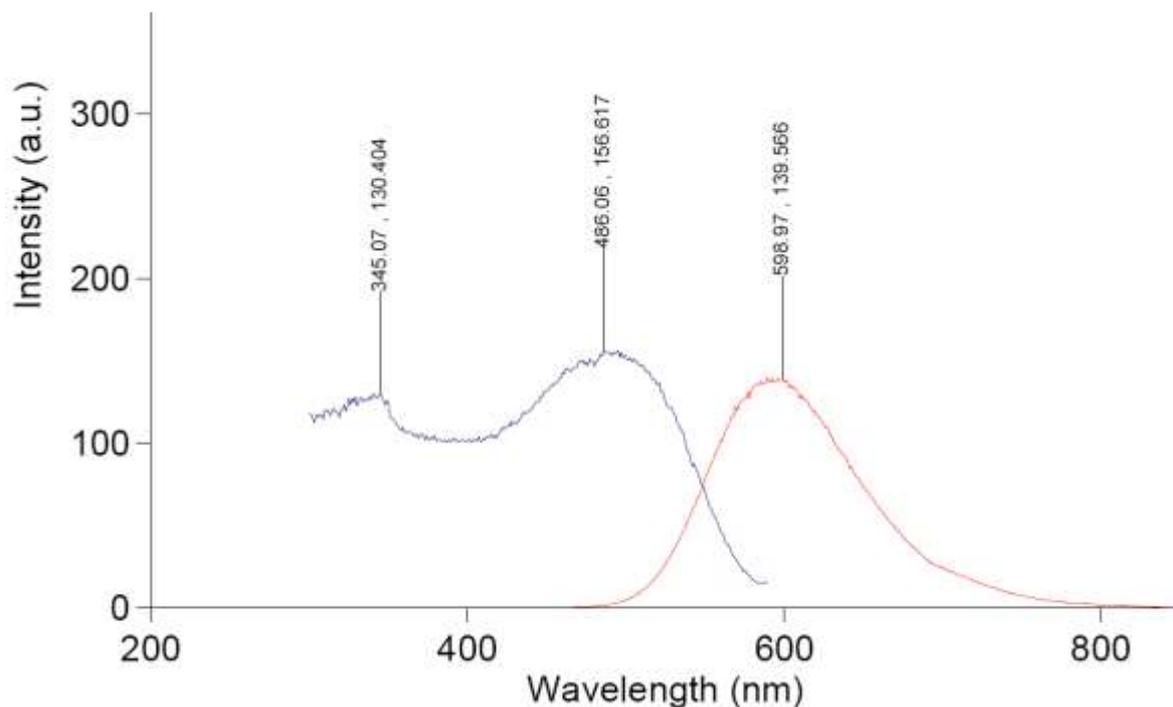
**Рис П1.6** Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **47a** в пленке ПММА.



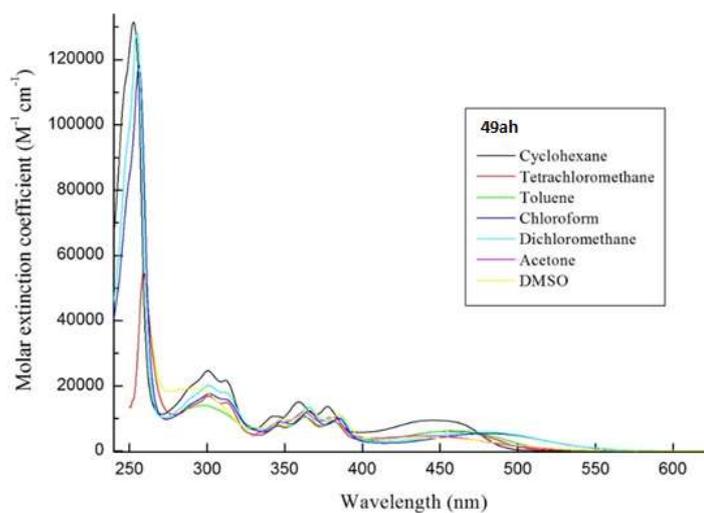
**Рис П1.7** Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **47b** в пленке ПММА.



**Рис П1.8** Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **47c** в пленке ПММА.



**Рис П1.9** Спектры возбуждения (*левый*) и испускания (*правый*) соединения **47d** в пленке ПММА.



**Рис П1.10** Спектры поглощения соединения **49ah** в различных растворителях.

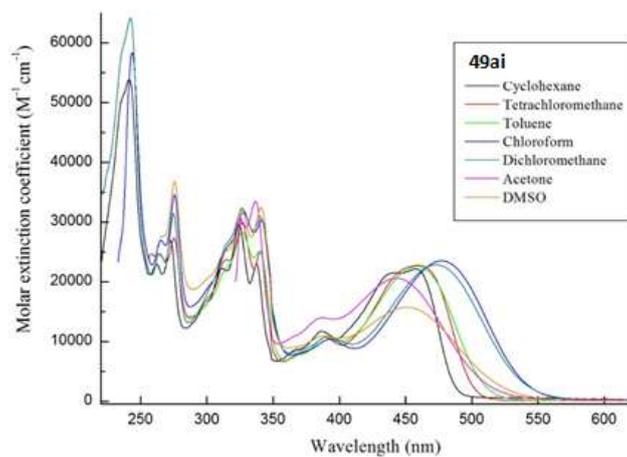


Рис П1.11 Спектры поглощения соединения **49ai** в различных растворителях.

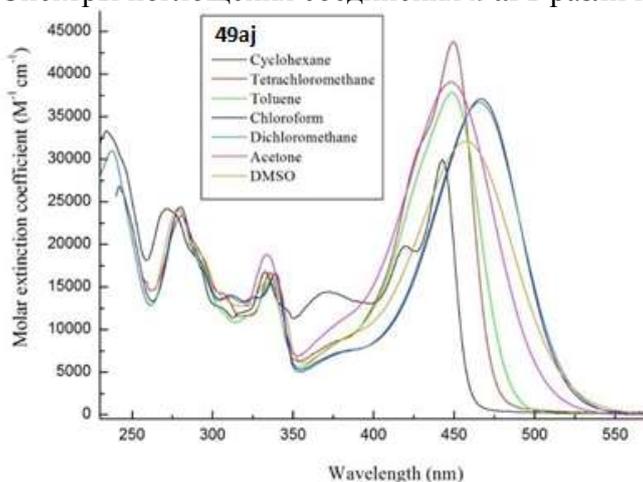


Рис П1.12 УФ/видимый спектр соединения **49aj** в различных растворителях.

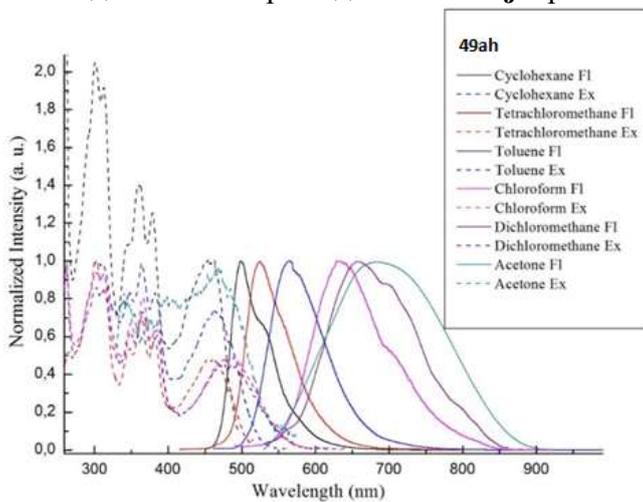
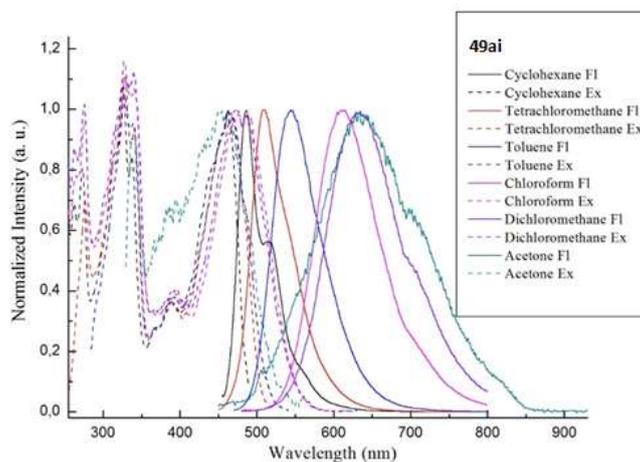
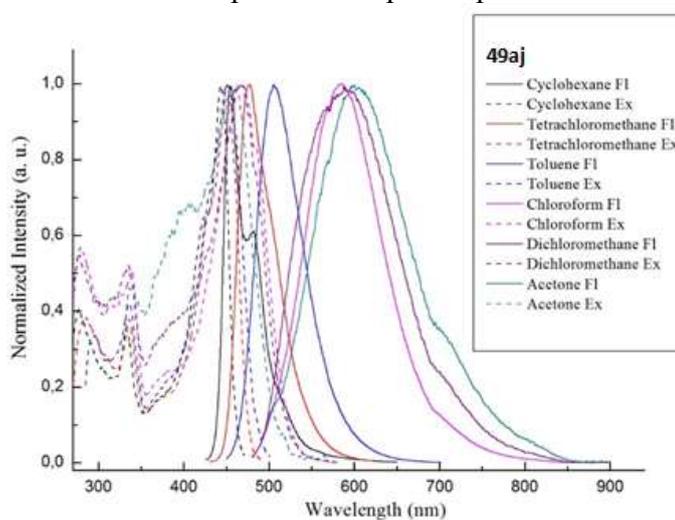


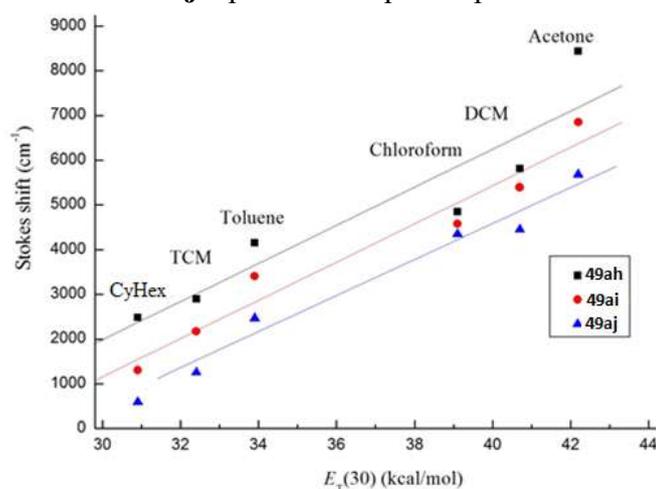
Рис П1.13 Спектры возбуждения ( $\lambda_{ex} = 440-470$  nm) и спектры испускания соединения **49ah** в различных растворителях.



**Рис П1.14** Спектры возбуждения ( $\lambda_{ex} = 440-480$  nm) и спектры испускания соединения **49ai** в различных растворителях.



**Рис П1.15** Спектры возбуждения ( $\lambda_{ex} = 440-470$  nm) и спектры испускания соединения **49aj** в различных растворителях.



**Рис П1.16** Стоксов сдвиг как функция параметра полярности Димрота-Райхардта для соединений **49ah-aj**.

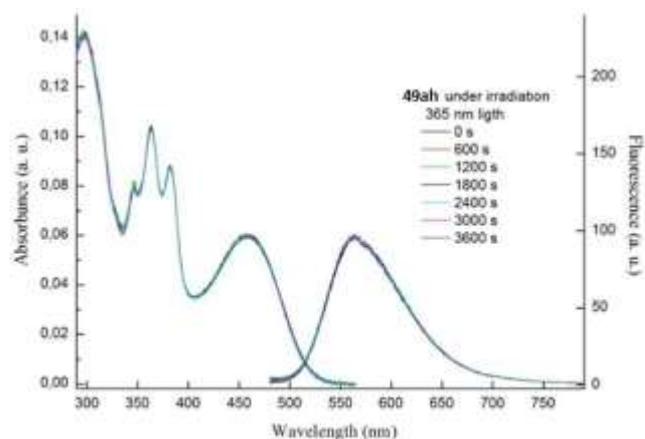


Рис П1.17 Спектры поглощения и испускания соединения **49ah** при облучении светом с длиной волны 365 нм в течение 1 часа.

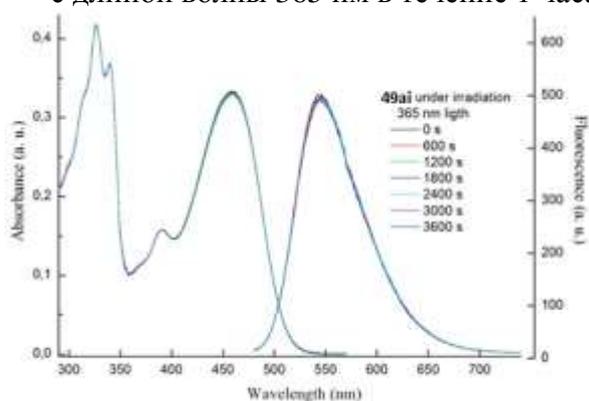


Рис П1.18 Спектры поглощения и испускания соединения **49aj** при облучении светом с длиной волны 365 нм в течение 1 часа.

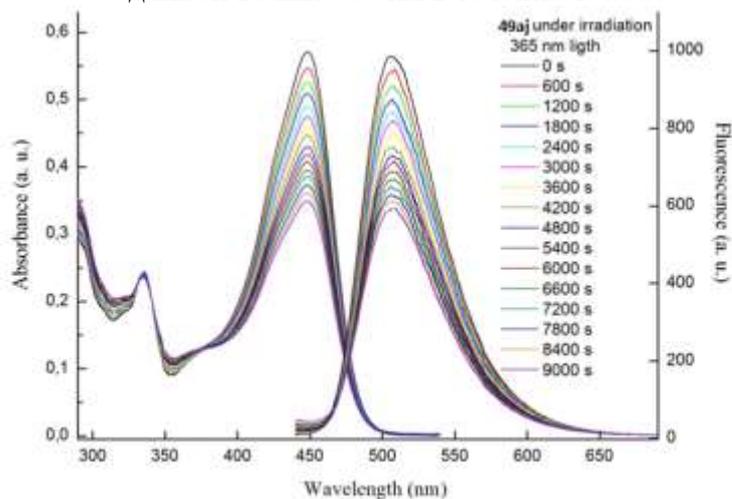
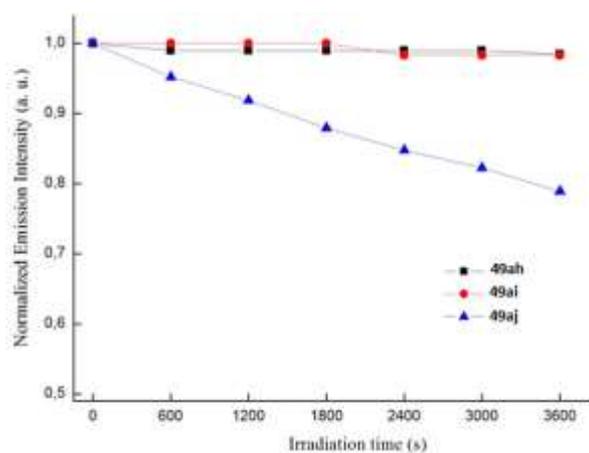
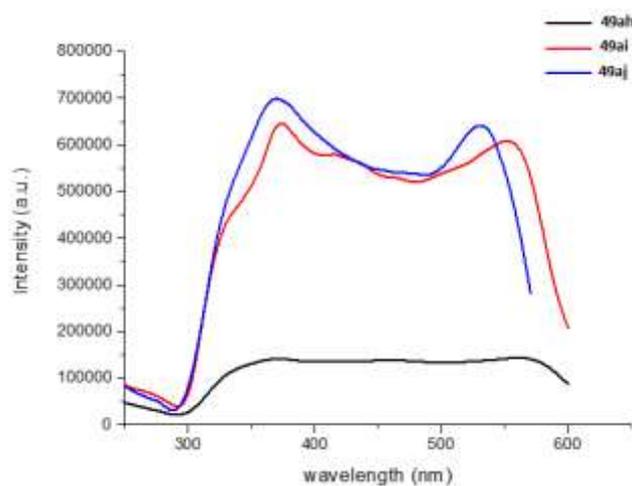


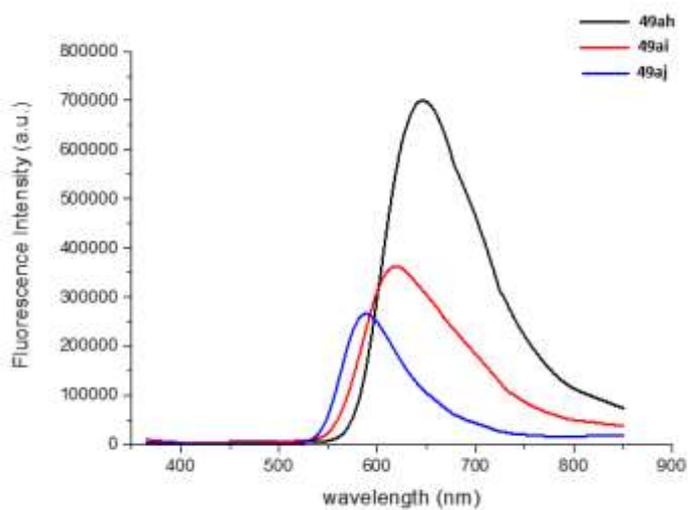
Рис П1.19 Спектры поглощения и испускания соединения **49aj** при облучении светом с длиной волны 365 нм в течение 2.5 часа.



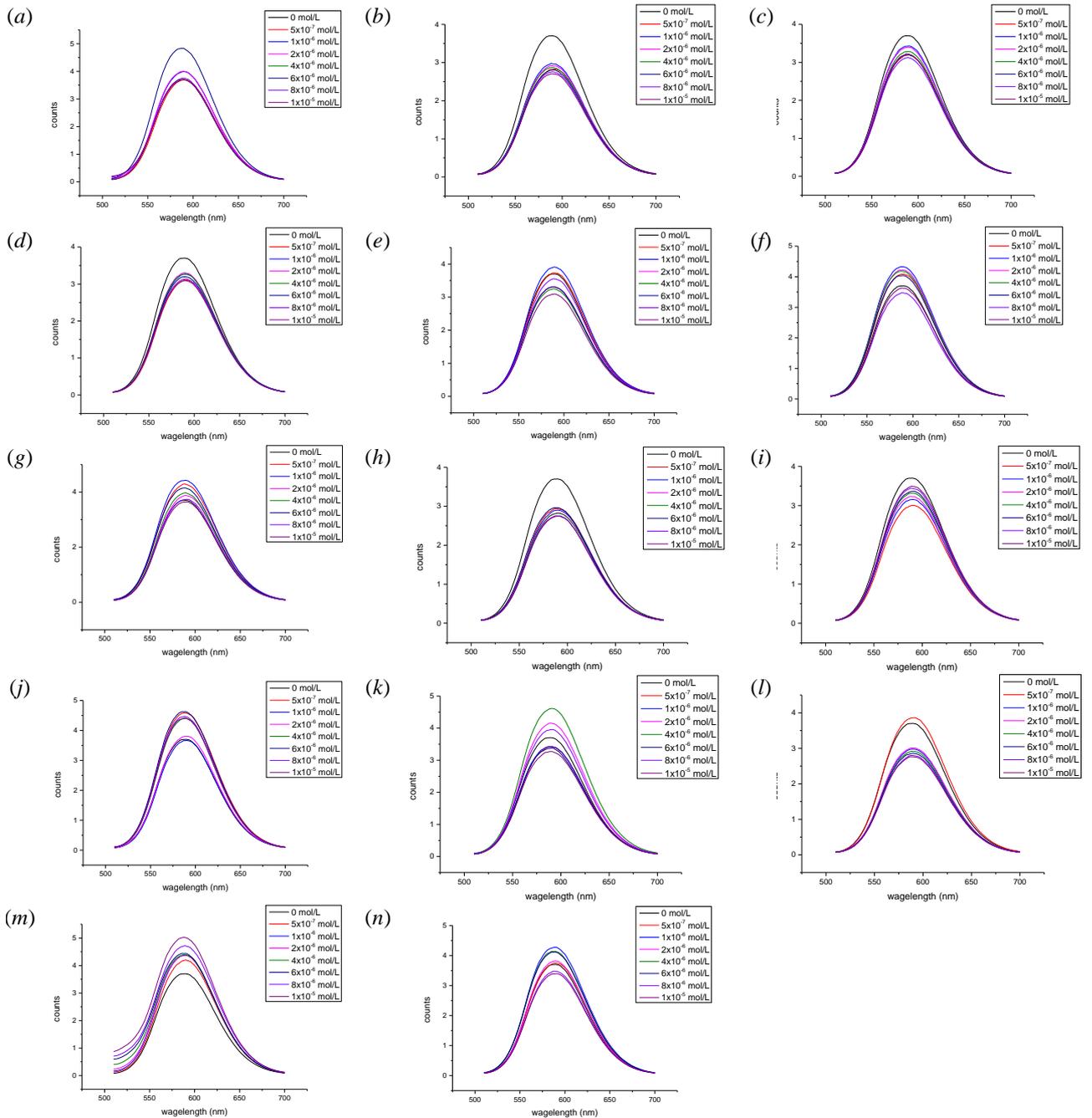
**Рис П1.20** Изменение интенсивности флуоресценции соединений **49ah-aj** при облучении светом с длиной волны 365 нм в толуоле.



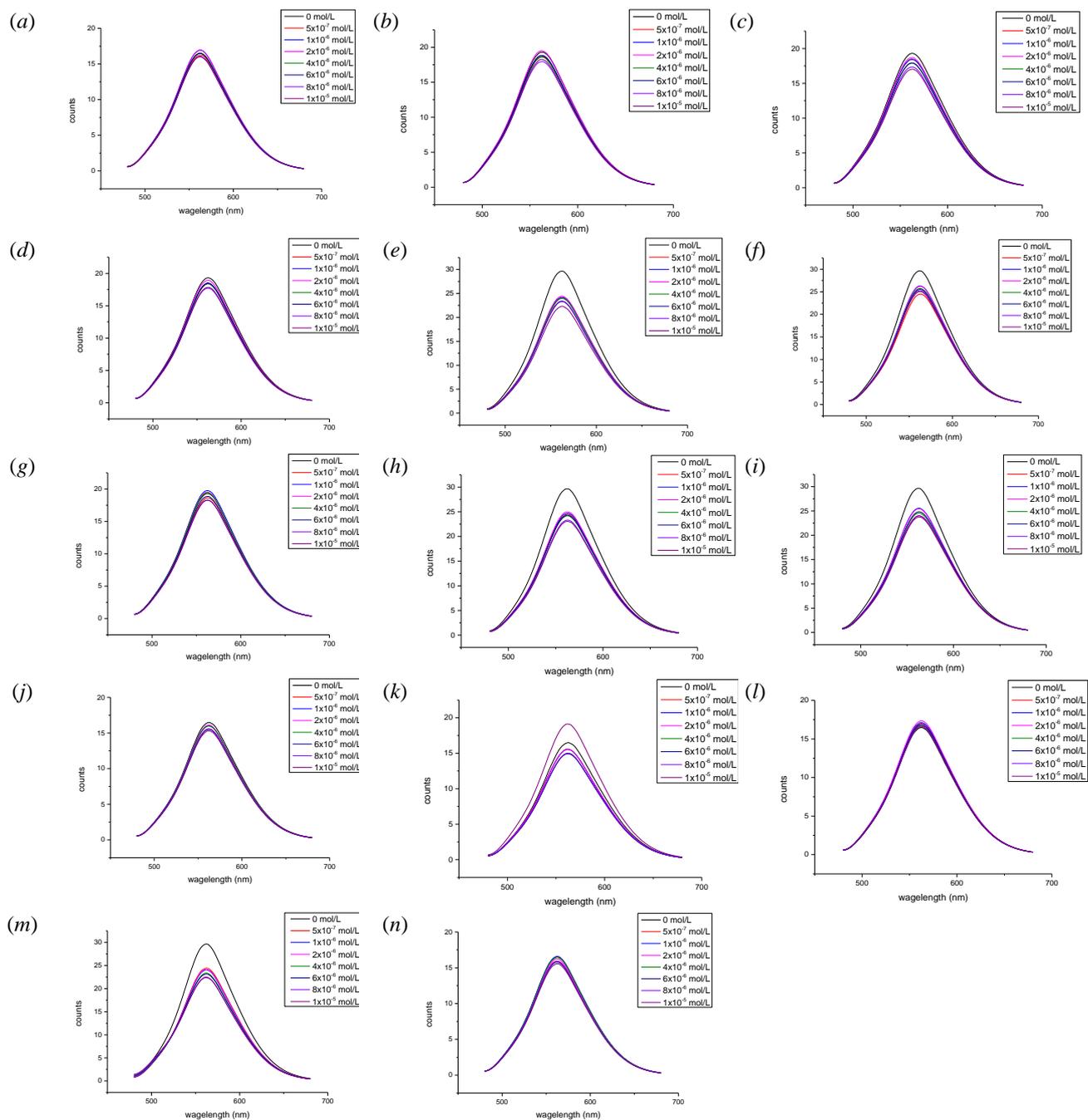
**Рис П1.21** Спектры возбуждения соединений **49ah-aj** в твердом виде.



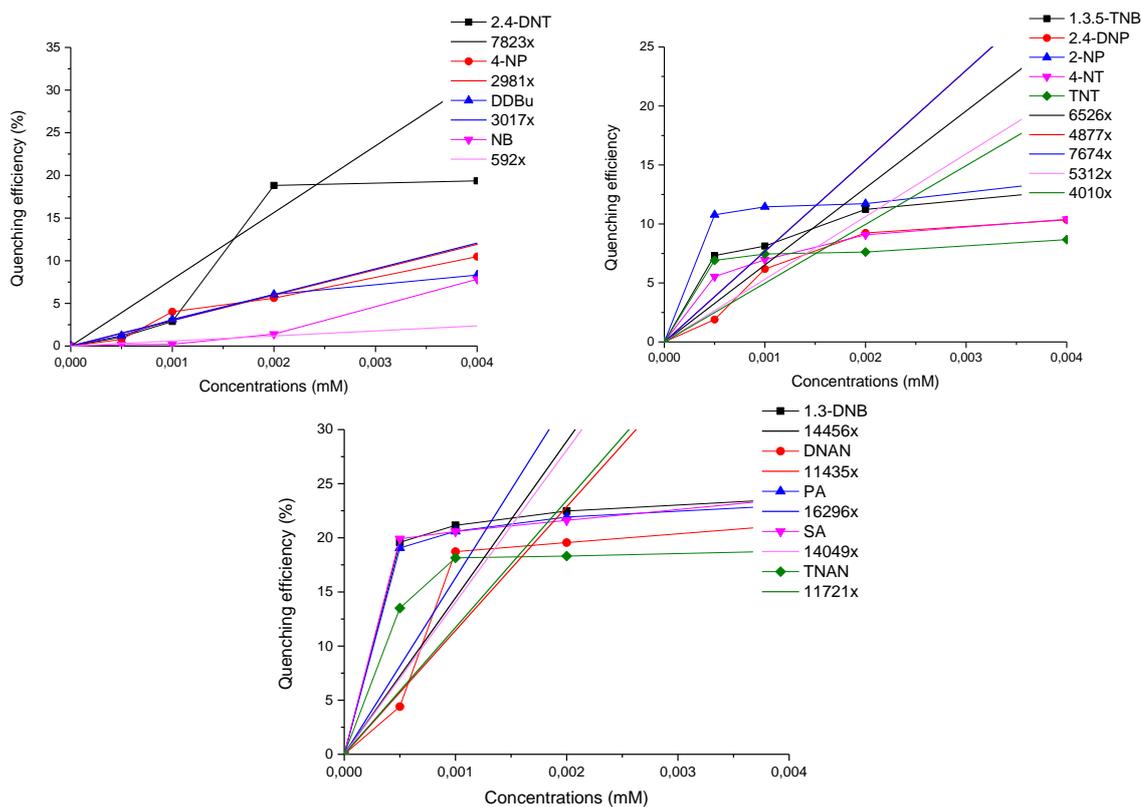
**Рис П1.22** Спектры флуоресценции соединений **49ah-aj** в твердом виде.



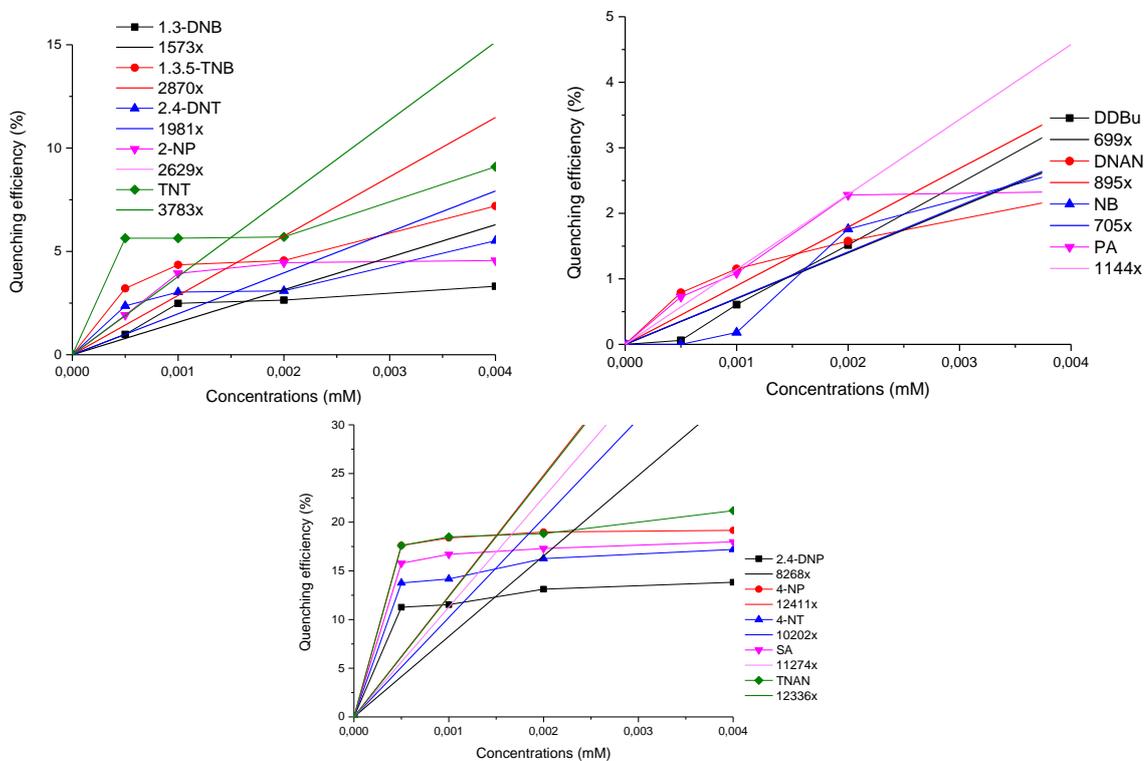
**Рис П1.23** Графики тушения флуоресценции для соединения **49ai** в  $\text{CHCl}_3$  ( $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L) в присутствии различных количеств NB (a), 1,3-DNB (b), 1,3,5-TNB (c), 2-NP (d), 4-NP (e), 2,4-DNP (f), PA (g), SA (h), 4-NT (i), 2,4-DNT (j), TNT (k), DNAN (l), TNAN (m) и DDBu (n) возбуждение при 478 нм.



**Рис П1.24** Графики тушения флуоресценции для соединения **49aj** в  $\text{CHCl}_3$  ( $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L) в присутствии различных количеств NB (a), 1,3-DNB (b), 1,3,5-TNB (c), 2-NP (d), 4-NP (e), 2,4-DNP (f), PA (g), SA (h), 4-NT (i), 2,4-DNT (j), TNT (k), DNAN (l), TNAN (m) и DDBu (n) возбуждение при 467 нм.

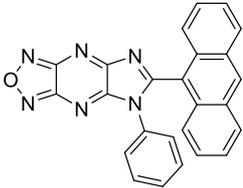
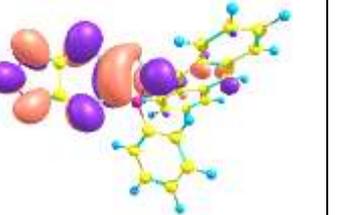
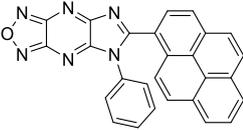
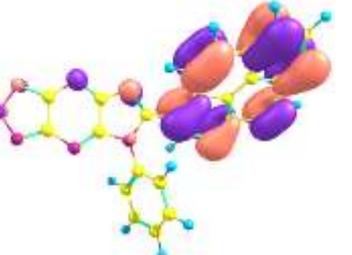
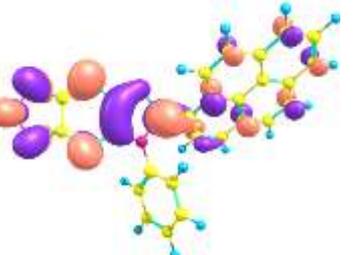
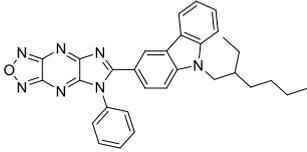
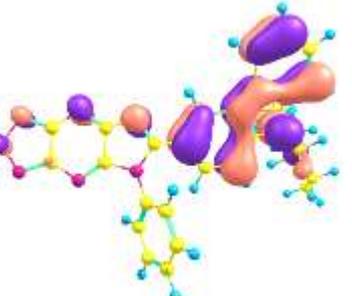
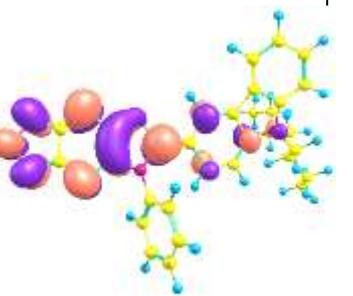
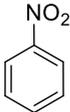
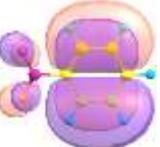
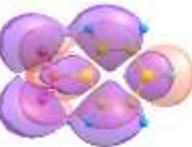
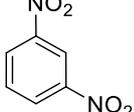
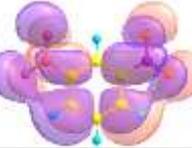
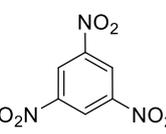
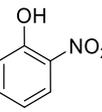
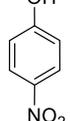
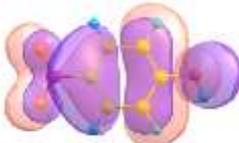
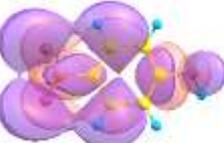


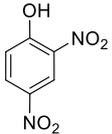
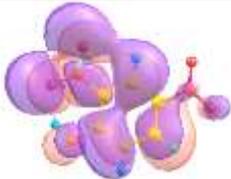
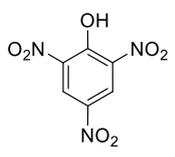
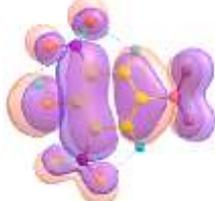
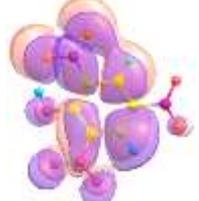
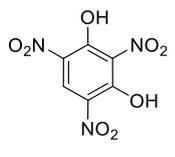
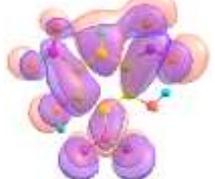
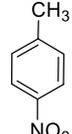
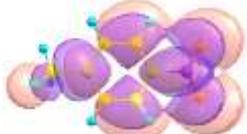
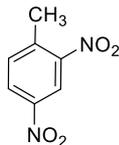
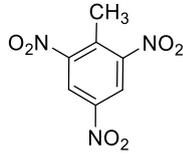
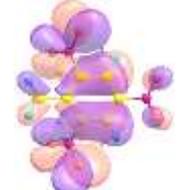
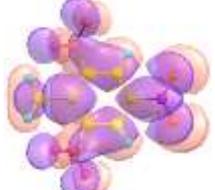
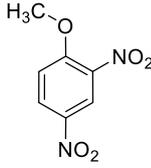
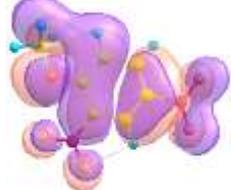
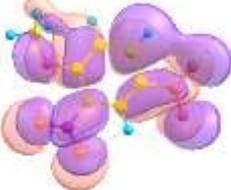
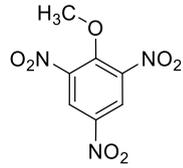
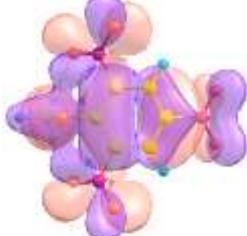
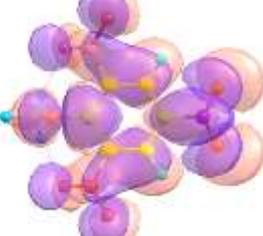
**Рис П1.25** Константа Штерна-Вольмера как функция концентрации NB, 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP, PA, SA, 4-NT, 2,4-DNT, TNT, DNAN, TNAN и DDBu в  $\text{CHCl}_3$ , при длине волны возбуждения 478 нм для раствора **49ai**.



**Рис П1.26** Figure S18. Константа Штерна-Вольмера как функция концентрации NB, 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP, PA, SA, 4-NT, 2,4-DNT, TNT, DNAN, TNAN и DDBu в  $\text{CHCl}_3$ , при длине волны возбуждения 467 нм для раствора **49aj**.

**Таблица 1.1** Схематическое представление граничных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО для соединений **49ah-aj** рассчитанное в базе B3LYP/6-31+G\* и нитроароматических соединений (NB, 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP, PA, SA, 4-NT, 2,4-DNT, TNT, DNAN, TNAN и TATB).

Соединение	ВЗМО	НСМО
		
		
		
		
		
		
		
		

Соединение	ВЗМО	НСМО
		
		
		
		
		
		
		
		

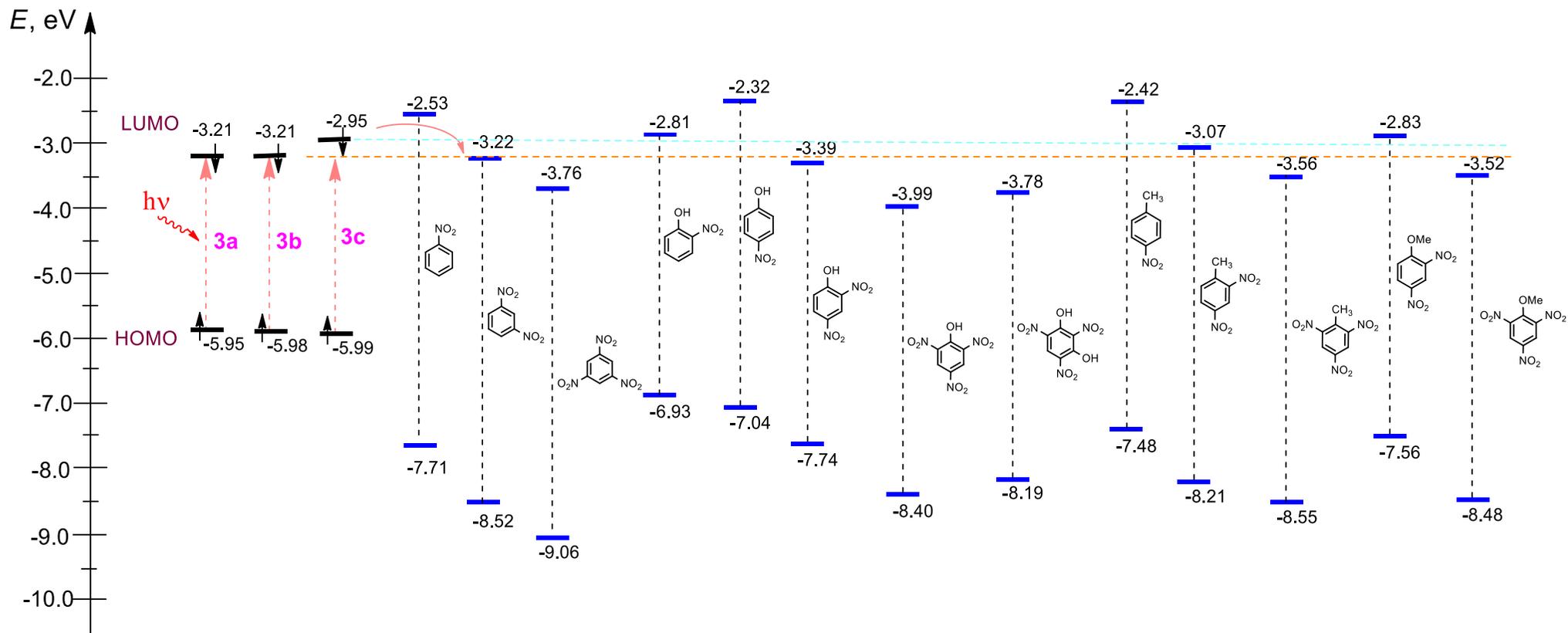
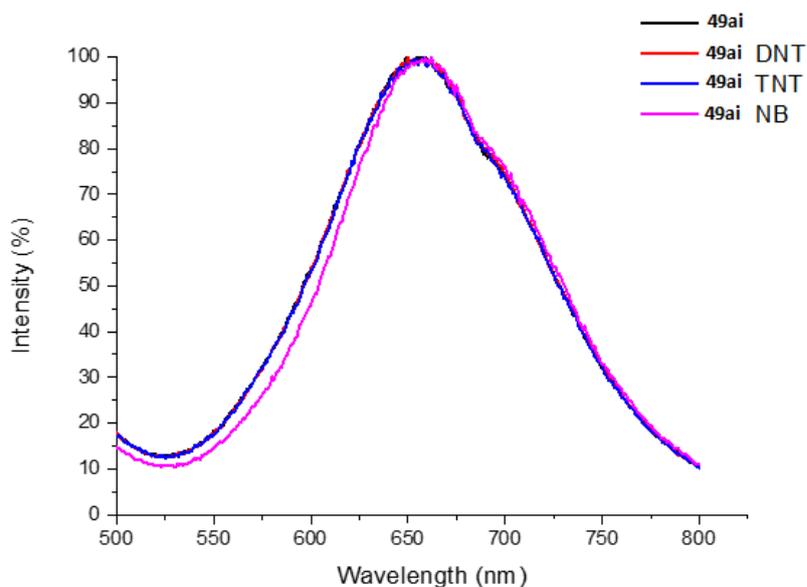
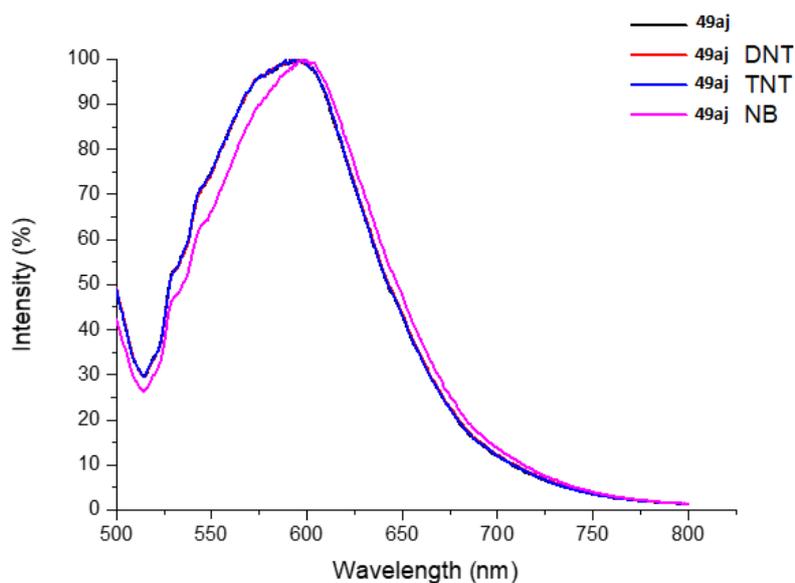


Рис П1.27 Рассчитанные диаграммы энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) для флуорофоров **49ah-aj** и тестируемых нитроароматических соединений.



**Рис П1.28** Изменение интенсивности флуоресценции сенсора на основе **49ai** после экспозиции в насыщенных парах NB, DNT или TNT на протяжении 30 мин. (возбуждение при 373 нм).



**Рис П1.29** Изменение интенсивности флуоресценции сенсора на основе **49aj** после экспозиции в насыщенных парах NB, DNT или TNT на протяжении 30 мин. (возбуждение при 370 нм).

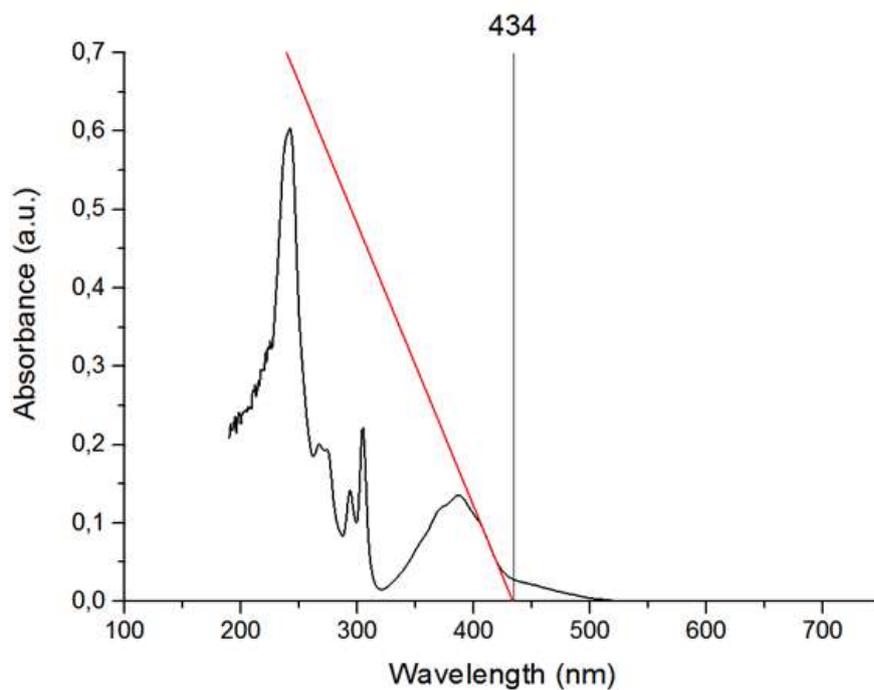


Рис П1.30 Спектр поглощения соединения **56a** в дихлорметане при комнатной температуре.

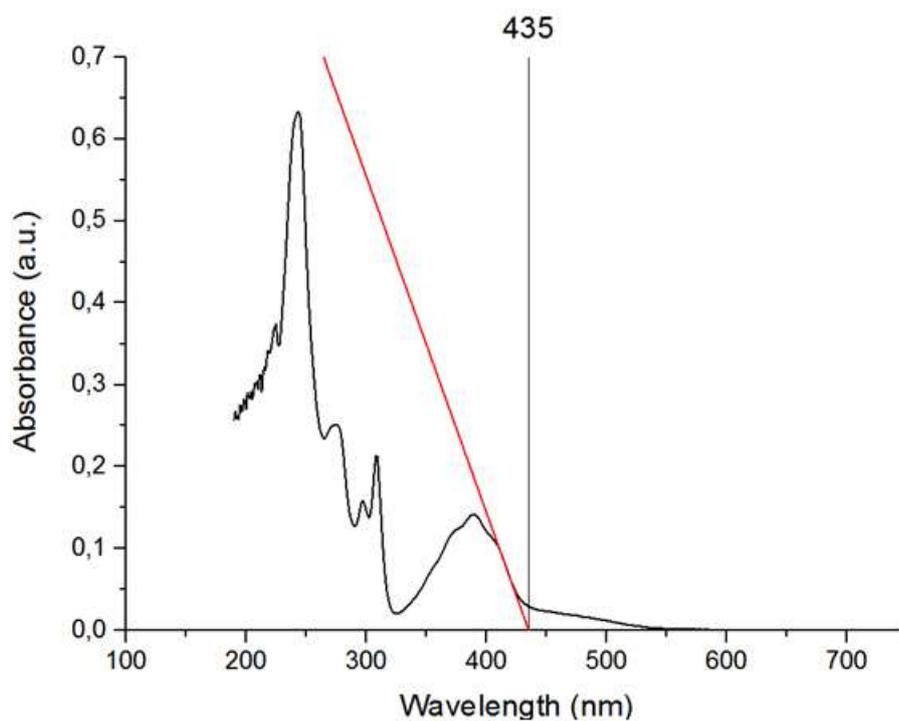
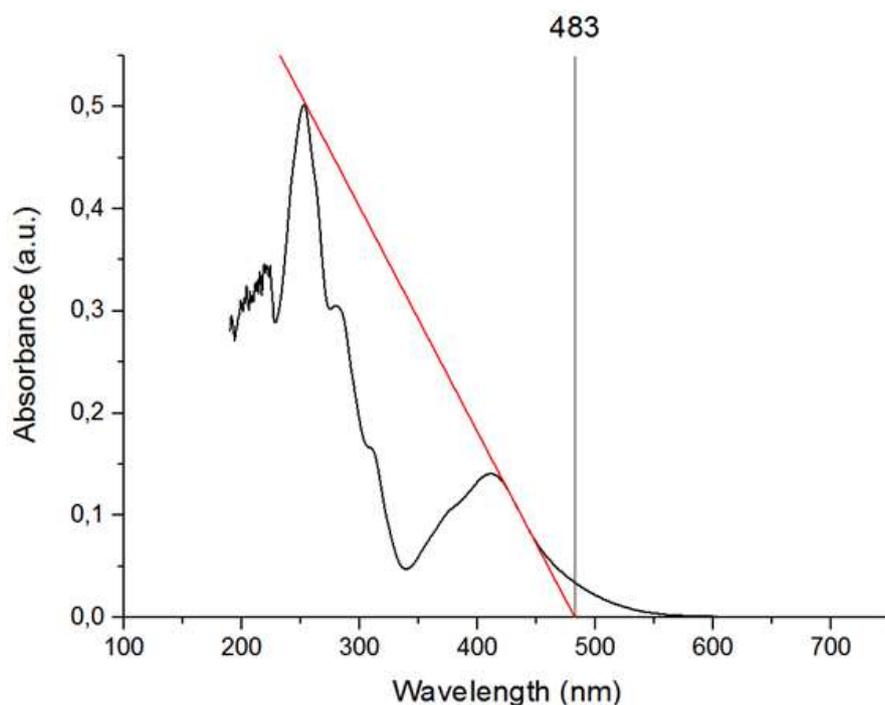
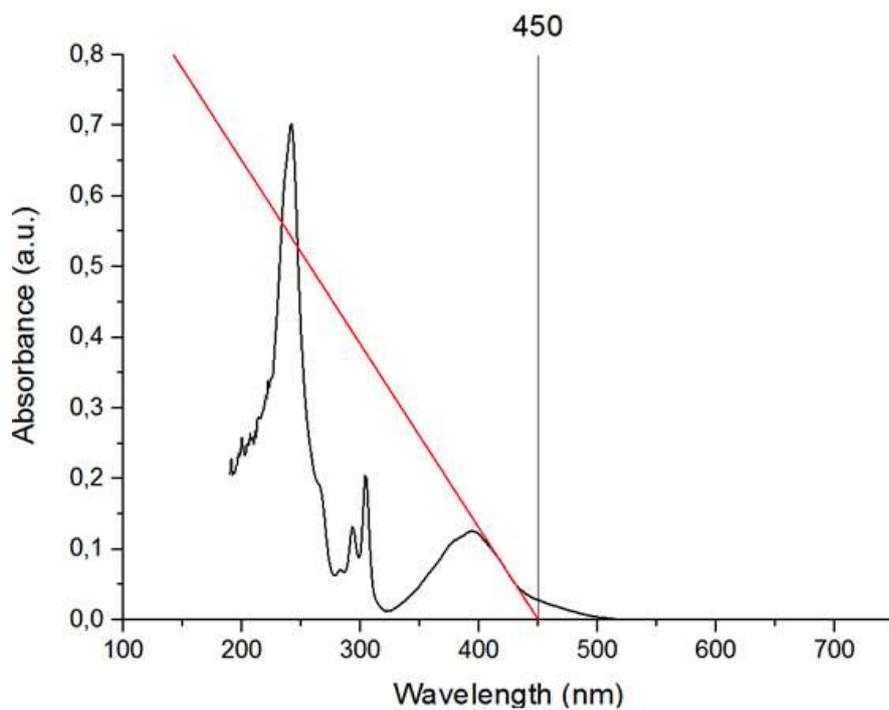


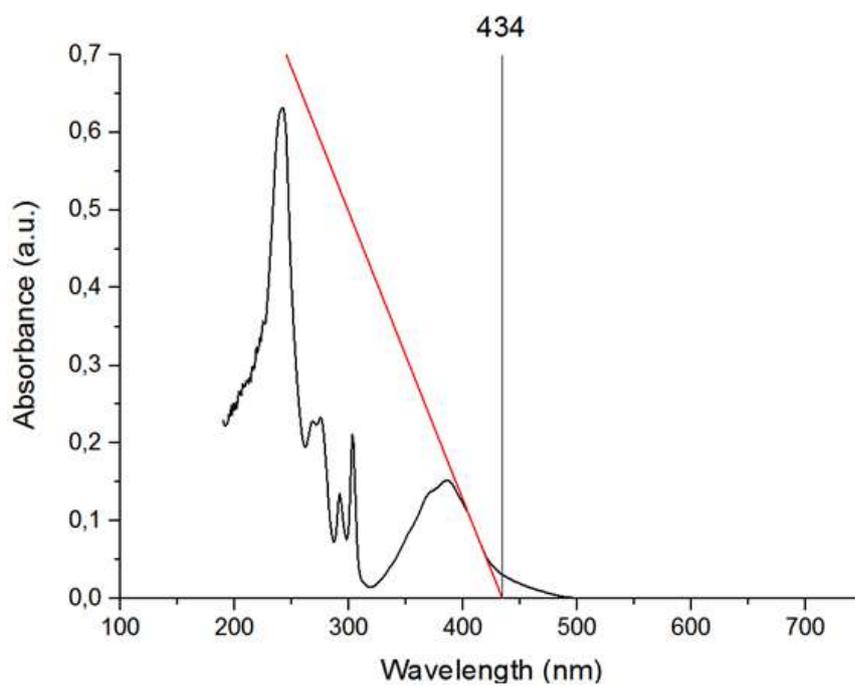
Рис П1.31 Спектр поглощения соединения **56b** в дихлорметане при комнатной температуре.



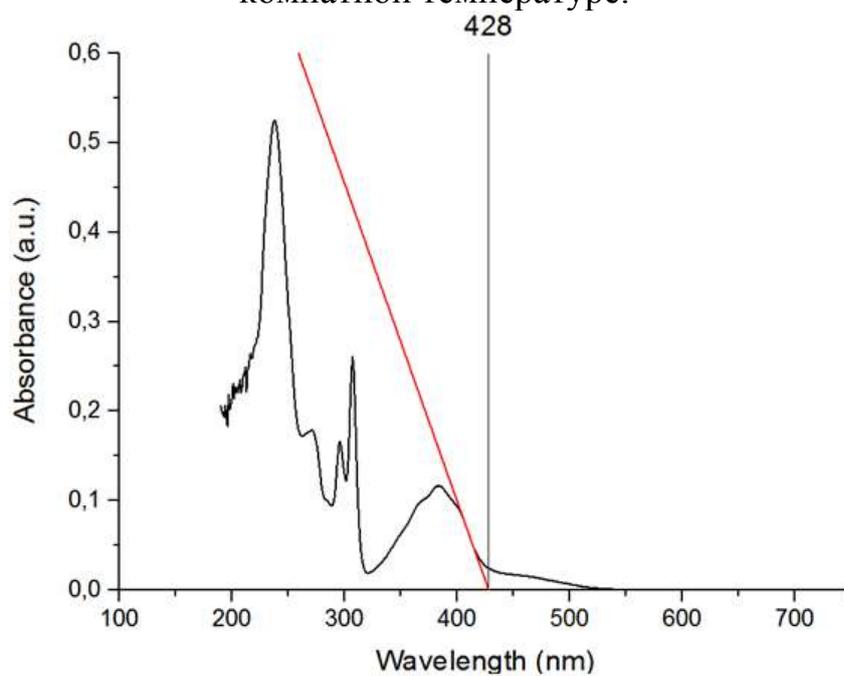
**Рис П1.32** Спектр поглощения соединения **56c** в дихлорметане при комнатной температуре.



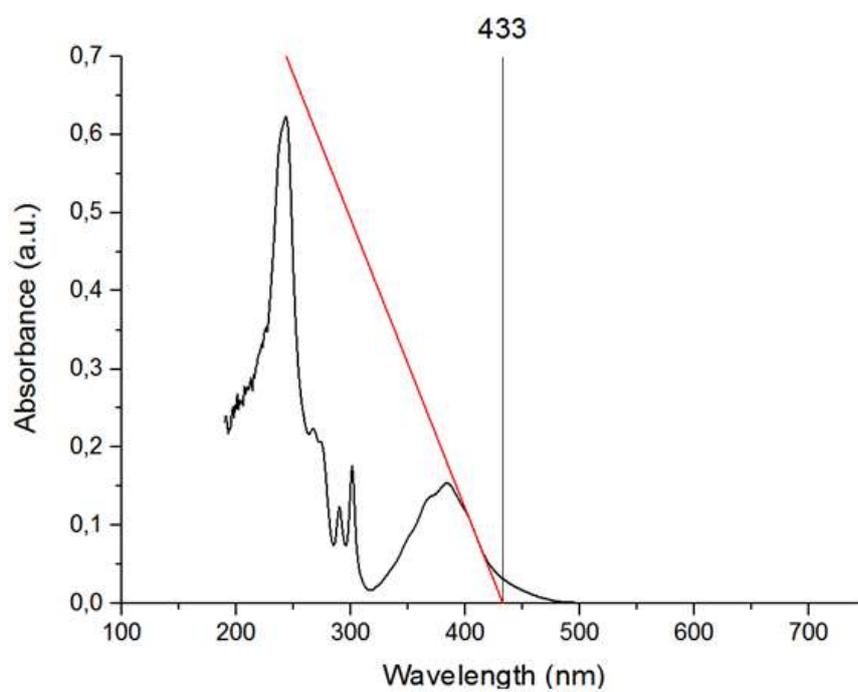
**Рис П1.33** Спектр поглощения соединения **56d** в дихлорметане при комнатной температуре.



**Рис П1.34** Спектр поглощения соединения **56e** в дихлорметане при комнатной температуре.



**Рис П1.35** Спектр поглощения соединения **56f** в дихлорметане при комнатной температуре.



**Рис П1.36** Спектр поглощения соединения **56h** в дихлорметане при комнатной температуре.