Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

ХАСАНОВ Альберт Фаридович

СИНТЕЗ 2,2’-БИПИРИДИНОВ И ИХ АННЕЛИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

02.00.03 – Органическая химия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель – доктор
химических наук, Зырянов Григорий Васильевич

Екатеринбург – 2018

Оглавление

Введение 4

Литературный обзор 8

1.1. Получение 1-(2-пиридил)изохинолинов 8

1.2 Получение 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолинов с использованием «1,2,4-триазиновой» методологии 15

1.3 Введение в состав 1,2,4-триазинов алкил- и (гетеро)ароматических фрагментов с использованием литийорганических интермедиатов 15

1.4 Методы прямого введения остатков ацетилена в (гетеро)циклические системы в результате С-Н-функционализации 17

1.5 Методы прямого введения остатков стильбенов в гетероциклические системы в результате прямой С-Н-функционализации 21

1.7 Получение 3,6-дизамещенных-5Н-1,2,4-триазинов 27

1.6 Получение моноазатрифениленов 29

1.7 Фотолюминесцентное обнаружение нитроароматических соединений 37

1.7.1 Полиядерные гетероароматические соединения 37

Выводы на основе анализа литературных данных 41

2. Синтез 2,2’-бипиридинов и их аннелированных аналогов 43

2.1. Синтез 1-(пиридин-2-ил)изохинолинов 43

2.2. Синтез 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолинов 47

2.3. Фотофизические свойства хинолинов 49

2.4. Получение замещенных 2,2’-бипиридинов комбинацией S_N^H-процессов и реакций аза-Дильса-Альдера в 6-фенил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазине 50

2.5. Получение арилэтинил- и арилвинил-1,2,4-триазинов 53

2.6. Прямое получение 2-гетарил-5-фенил-пиридинов 56

2.7. Получение пиридил-замещенных моноазатрифениленов 62

2.8. Получение пиридил моноазатрифениленов с расширенной системой сопряжения 65

2.9. Получение (бензо)хинолиназатрифениленов 66

2.10. Исследование фотофизических свойств пиридилмоноазатрифениленов 67

2.11. Визуальное обнаружение нитроароматических соединений с использованием некоторых из синтезированных соединений 69

2.12 Координационные свойства лигандов 72

3. Экспериментальная часть 74

Заключение 101

Список сокращений 103

Список литературы 104

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Современные тенденции синтетической органической химии требуют перехода от многоступенчатых процедур получения целевых молекул к процедурам, протекающим в условиях экономии атома, реакционной стадии, растворителя и т.д. (так называемые PASE-процессы), а также от реакций, катализируемых переходными металлами и их комплексами, к некатализируемым процессам при сохранении общей эффективности применяемых подходов. Такие подходы имеют неоспоримое преимущество для синтеза сложных гетероциклических соединений благодаря потенциальным терапевтическим свойствам последних (большинство из природных и синтетических лекарственных препаратов и физиологически-активных соединений имеют гетероциклическую природу), их перспективным координационно-химическим свойствам, в особенности по отношению к заряженным аналитам, а также уникальным фото-, электролюминесцентных и электрохимическим свойствам органических материалов, полученных с включением гетероциклических составляющих. Наиболее известными представителями гетероциклов, имеющих повсеместное практическое применение, является 2,2’-бипиридины и их функционализированные производные, включая азааналоги. К настоящему времени методы получения 2,2’-бипиридинов хорошо изучены. Тем не менее, для получения производных 2,2’-бипиридинов, например 2-(пиридин-2-ил)хинолинов и 1-(2-пиридил)изохинолинов, 2-(пиридин-2-ил)пиримидинов и 2-(пиридин-2-ил)пиразинов, обычно используют многоступенчатые синтезы, основанные на комбинациях реакций кросс-сочетания, гетероциклизации, реакции Бишлера-Напиральского, Кренке, реакции с литийорганическими соединениями и многих других. Большинство из описанных выше процессов являются многостадийными, они требуют применения жестких условий и/или дорогостоящих реагентов и/или катализаторов. Особый интерес представляют олигопиридины, несущие в своем составе полиядерные (гетеро)ароматические заместители и фрагменты, например (аза)пирен, (аза)фенантрен, (аза)трифенилен и т.д., благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам, широким возможностям для дальнейшей функционализации, а также широкому спектру применения.

Цель работы заключается в поиске удобных и эффективных синтетических методов получения новых полиядерных лигандов азинового ряда, а также изучению их фотофизических и координационно-химических свойств.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи**:**

1) синтез новых производных 2,2’-бипиридинов, содержащих в своей структуре (поли)(гетеро)ароматическиие заместители и фрагменты;

2) синтез азааналогов полиароматических соединений;

3) изучение фотофизических характеристик полученных соединений;

4) изучение координационно-химических свойств полученных соединений в присутствии электрон-дефицитных нейтральных молекул (таких как нитроароматические (взрывчатые) вещества), а также катионов металлов.

Научная новизна и теоретическая значимость.

Получены ранее неописанные полиядерные лиганды и флуорофоры 2,2’-бипиридинового ряда

Установлено, что в результате реакции нуклеофильного замещения водорода с помощью литиевой соли арилацетиленов можно ввести фрагменты как арилацетиленов, так и арилвинилов в положение С5 1,2,4-триазинового цикла в зависимости от условий реакции.

Изучены фотофизические свойства (максимумы поглощения и испускания, квантовые выходы) полученных соединений. Экспериментально установлена зависимость между строением соответствующего лиганда, в том числе разной длине системы сопряжения, и их фотофизическими свойствами.

Практическая ценность работы заключается в разработке простых и эффективных методов синтеза новых, ранее не описанных лигандов 2,2’-бипиридинового ряда из легкодоступных реагентов, включая аннелированные аналоги, например азатрифенилены (дибензо[*f,h*]хинолины) - перспективные хромофоры и хемосенсоры. Данные гетероциклы являются перспективными лигандами для хелатирования катионов различных металлов. Продемонстрировано влияние структуры лиганда на его координационно-химические свойства. Обнаружено влияние расширенной системы сопряжения азатрифениленов на их способность обнаруживать высокоэнергетические нитроароматические соединения (пикриновая кислота, 2,4-ДНТ, ТНТ) в результате тушения люминесценции. Показана возможность использования пиридилмоноазатрифенилена использоваться в качестве индикатора на Zn^{2+}.

Личный вклад автора состоит в поиске и изучении литературных источников о методах синтеза 2,2’-бипиридинов, их производных и аналогов, а также в непосредственном планировании и осуществлении экспериментов, обработке и анализе

полученных данных. Автор принимал участие в написании научных статей и представлении полученных результатов на научных конференциях.

Методология и методы диссертационного исследования. Выполнение данной работы проводилось с помощью анализа литературных источников по теме исследования, направленного органического синтеза с применением современных синтетических техник и методов, а также комплекса физико-химических и спектральных методов анализа. (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, УФ-спектрометрия, РСА и др.).

Степень достоверности полученных результатов обеспечена применением передовых методов исследования и воспроизводимостью результатов экспериментов. Анализ состава, структуры и чистоты, изучение фотофизических характеристик полученных соединений осуществлялись на современных и сертифицированных приборах в Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н.Ельцина и Институте органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.

Положения, выносимые на защиту

- взаимодействие гетерокарбонитрилов и гидразонов изонитрозоацетофенона как инструмент получения α-незамещенных 2,2’-бипиридинов и его аналогов из соответствующих 1,2,4-триазинов;
- методы синтеза 2-(пиридин-2-ил)хинолинов и 1-(пиридин-2-ил)изохинолинов;
- получение полиядерных производных 1,2,4-триазинов и 2,2-бипиридинов посредством реакций нуклеофильного замещения водорода в ряду 1,2,4-триазинов;
- разработка метода получения моноазатрифениленов (дибензо[*f*,*h*]хинолинов) с расширенной системой сопряжения;
- результаты фотофизических измерений для полученных соединений
- изучение координационно-химических свойств полученных соединений, в том числе в качестве хемосенсоров для обнаружения нитроароматических (взрывчатых) соединений

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 21 публикации, в том числе в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК РФ, а также в 12 тезисах материалов конференций международного и российского уровней.

Апробация результатов была осуществлена на VII всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Новосибирск, 2012), III международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2012), IX всероссийской конференции «Химия и медицина» (Уфа, 2013), кластера конференций по

органической химии «Оргхим-2013» (Санкт-Петербург, 2013), XVI молодежной школы-конференции по органической химии (Пятигорск, 2013), третьей всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014), уральском научном форуме «Современные проблемы органической химии» (Екатеринбург, 2014), XXVI международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014), I международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015), 1st European Young Chemists Meeting (Португалия, Гимарайнш, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), RSC-NOST Symposium on Organic & Biomolecular Chemistry (Лидс, Великобритания, 2017).

Объем и структура работы. Диссертация выполнена на 115 страницах, состоит из введения, трех глав: литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальная часть (глава 3) и выводов. Диссертация содержит 80 схем, 11 таблиц, 25 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы содержит 145 наименований.

Благодарность. Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность к.х.н. Копчуку Д.С. за помощь в проведении исследований, доценту, к.х.н. Ельцову О.С. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург) за проведение спектроскопии ЯМР, к.х.н. Ковалеву И.С. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург) за проведение масс-спектрометрии, к.х.н. Слепухину П.А. (Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург) за проведение рентгеноструктурного анализа, Ким Г.А. (Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург) и Тания О.С. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург) за проведение фотофизических измерений, всему коллективу кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ во главе с заведующим кафедрой академиком РАН Чарушиным В.Н. и директору ХТИ УрФУ чл.-корр. Русинову В.Л.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №15-13-10033).

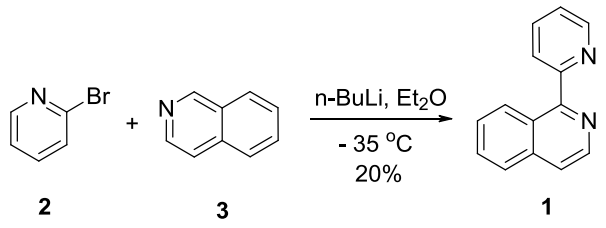
Литературный обзор

1.1. Получение 1-(2-пиридил)изохинолинов

Для получения 1-(2-пиридил)изохинолинов **1** в литературе описано несколько подходов (реакции литийорганических интермедиатов, кросс-сочетания, различные варианты гетероциклизации и т.д.); далее в этом разделе все они последовательно рассмотрены.

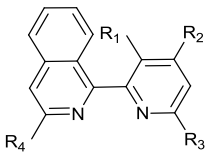
В 1954 г. был описан метод получения 1-(2-пиридил)изохинолина **1** непосредственно из 2-бромпиридина **2** и изохинолина **3** через нуклеофильное замещение с помощью литиевого интермедиата пиридина, генерируемого *in situ* [1], с выходом 20% (схема 1).

Схема 1.



Авторы показали, что данное взаимодействие может быть использовано для получения соединений **1а-ж**, функционализированных по фрагменту пиридина и/или изохинолина (таблица 1):

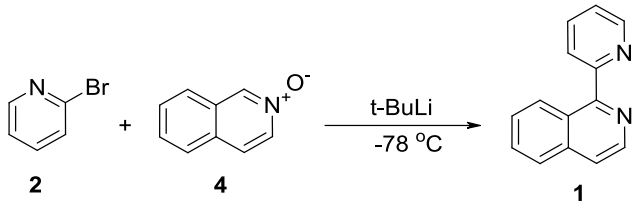
Таблица 1 – Пиридилизохинолины **1а-ж**



Соединение	R_1	R_2	R_3	R_4
а	H	H	H	H
б	H	CH_3	H	H
в	CH_3	H	H	H
г	H	H	H	CH_3
д	CH_3	H	H	CH_3
е	H	H	CH_3	CH_3
ж	H	CH_3	H	CH_3

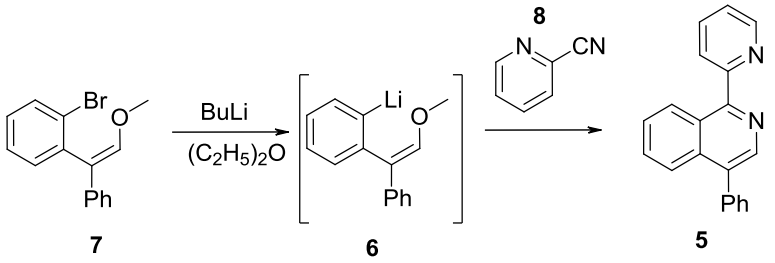
Нуклеофильное замещение водорода в хинолин-N-оксиде **4** с помощью этого же литиевого интермедиата позволяет увеличить выход 1-(пиридин-2-ил)изохинолина **1** до 64% [2]. Реакция сопровождается потерей N-оксидной функцией изохинолином. Данный способ более предпочтителен также ввиду применения менее трудоемких процедур (схема 2):

Схема 2.



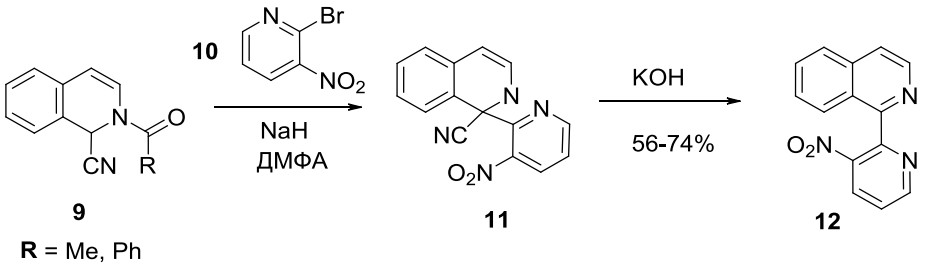
4-Фенил-1-(пиридин-2-ил) **5** также может быть получен через использование литиевого интермедиата **6**, генерируемого в данном случае из 2-бром-β-метоксистирена **7**. Его взаимодействие с 2-цианопиридином **8** приводит к образованию продукта с выходом 38% [3] (Схема 3):

Схема 3.



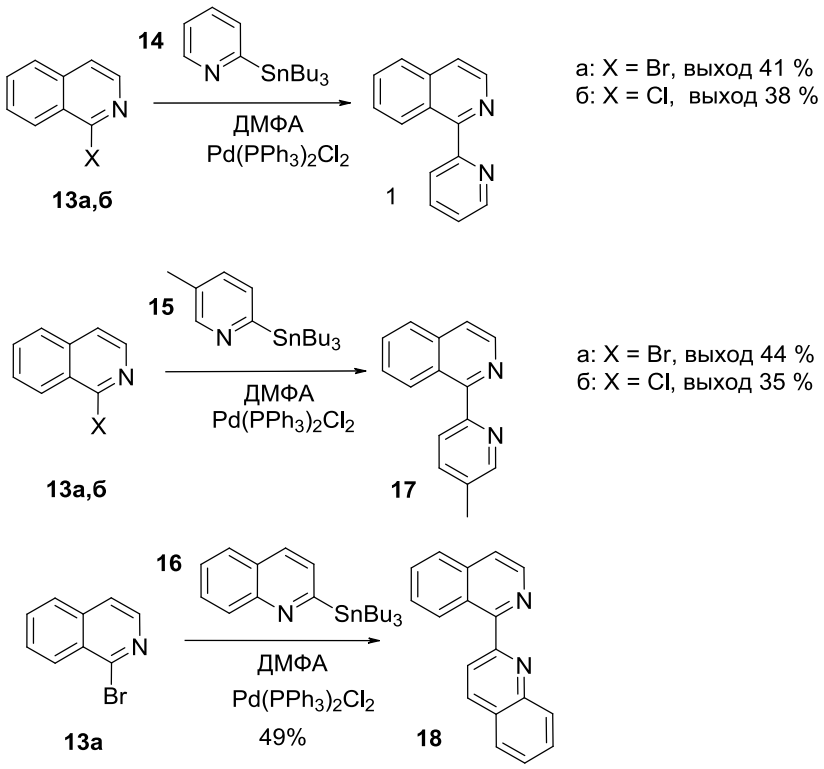
Получение пиридилизохинолинов возможно также через соединения Рейссерта, получаемые на основе 1-цианоизохинолина. В частности, взаимодействие соединения **9** с 2-бром-3-нитропиридином **10** в присутствии гидрида натрия приводит к соединению **11.** Дальнейший гидролиз позволяет получить 1-(3-нитро-2-пиридил)изохинолины **12** [4] с выходами 56-74% (Схема 4).

Схема 4.



В литературе имеется ряд примеров использования различных вариантов реакций кросс-сочетания для получения пиридилизохинолинов. В частности, для этого может быть использована реакция Стилле [5] между 1-галогенизохинолином **13а,б** и 2-три-*n*-бутилстаннилпиридинами **14-16**, катализируемая $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (Схема 5):

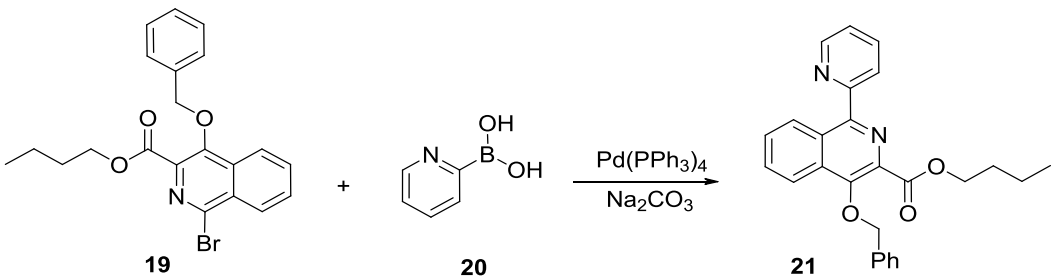
Схема 5.



Данный вариант реакции кросс-сочетания позволяет получать 1-(пиридин-2-ил)изохинолин **1**, а также различные его аналоги **17-18** с умеренным выходом до 49 %.

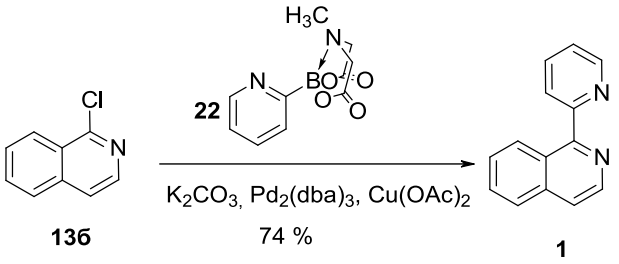
Другим вариантом кросс-сочетания для получения замещенных 1-(пиридин-2-ил)изохинолинов является реакция Сузуки. Взаимодействие соединения **19** с пиридин-2-борной кислотой **20** позволяет получить функционализированный аналог 1-(2-пиридил)изохинолина **21** [6] (Схема 6):

Схема 6.



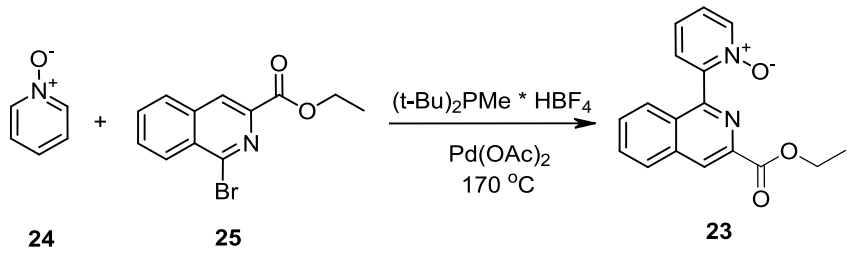
Реакцию Сузуки возможно осуществить также и с (гет)арилборными MIDA-эфирами, из которых соответствующие кислоты генерируются *in situ* в присутствие основания. Таким способом устраняется препятствие в виде нестабильности множества арилборных кислот. Так, применение MIDA-пиридин-2-борной кислоты **22** в реакции с 1-хлоризохинолином **13б** позволяет получить 1-(пиридин-2-ил)изохинолин **1** с выходом 74 % [7, 8] (Схема 7):

Схема 7.



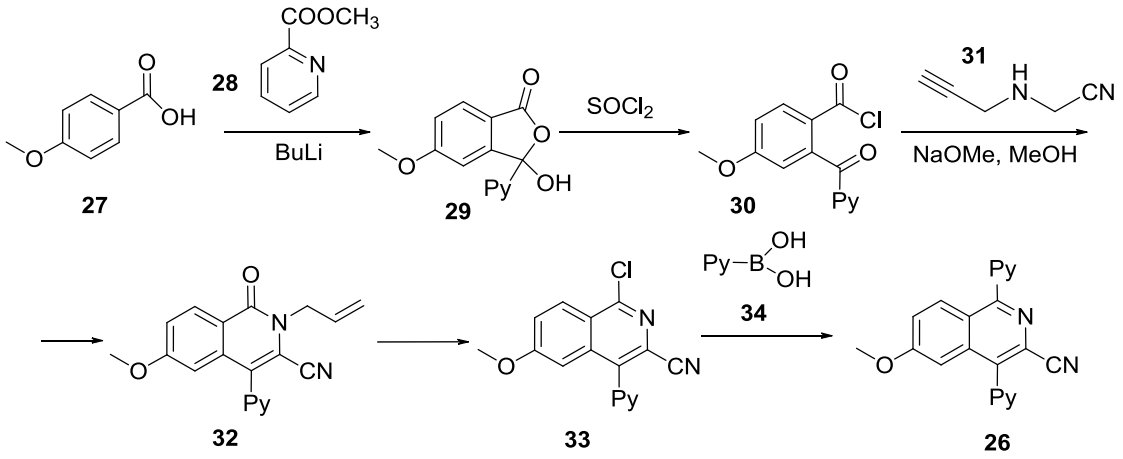
Синтез 2-(изохинолин-1-ил)пиридин-*N*-оксида **23** возможен при взаимодействии N-оксида пиридина **24** с этиловым эфиром изохинолин-3-карбоновой кислоты **25** в присутствии $(t\text{-}Bu)_2PMe{\cdot}HBF_4$, ацетата палладия и карбоната калия с выходом 39% при температуре 170°C и микроволновом облучении [9] (Схема 8):

Схема 8.



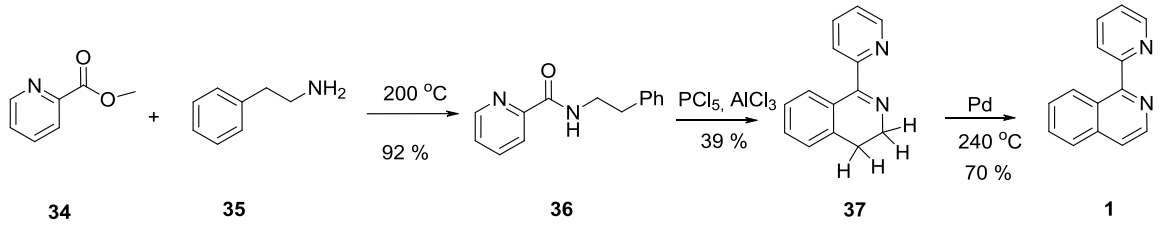
Пиридилизохинолины могут быть также получены при использовании различных вариантов реакции гетероциклизации. В частности, был предложен метод получения замещенных 3-цианоизохинолинов **26** в результате многостадийного синтеза из ароматических карбоновых кислот **27** с последующей циклизацией промежуточного соединения **30** с аллилцианометиламином **31**. Фрагмент же 2-пиридила авторы ввели с помощью кросс-сочетания по методу Сузуки в соединение **33** [10] (Схема 9):

Схема 9.



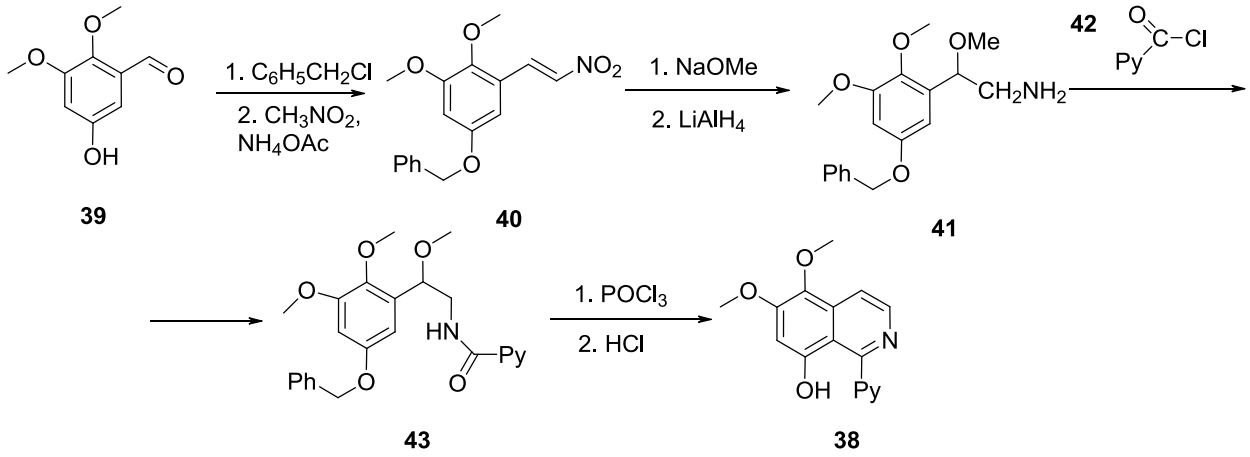
Описан способ получения незамещенного 1-(2-пиридил)изохинолина **1** при помощи взаимодействия между метиловым эфиром пиколиновой кислоты **34** и 2-(2-аминоэтил)бензолом **35.** Промежуточный продукт **36** может образовать циклический 3,4-дигидроизохинолин **37** по реакции Бишлер-Напиральского (модификация Деккера и Кроппа), последующая ароматизация которого в присутствии палладия позволяет получить необходимый продукт **1** [11] с общим выходом 25% (Схема 10):

Схема 10.



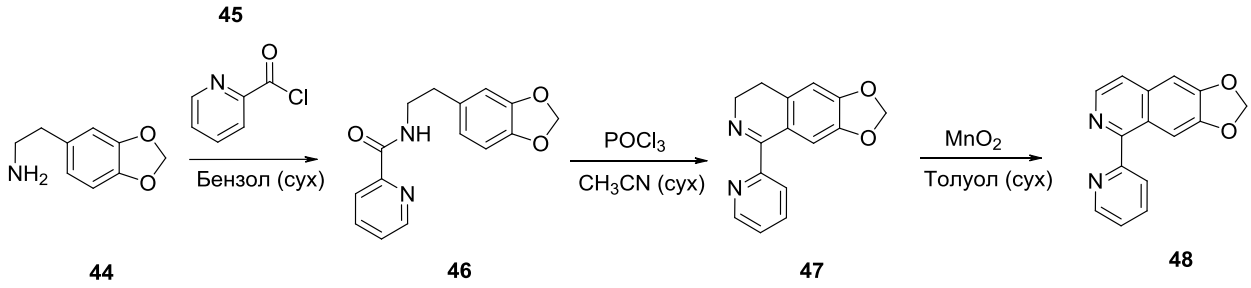
Многостадийный синтез 8-гидрокси-5,6-диметокси-1-(пиридин-2-ил)изохинолина **38** был описан в источнике [12]. В качестве исходного соединения был использован 5-гидрокси-2,3-диметоксибензойный альдегид **39**. Фенольная группа при этом была защищена введением остатка бензила, а модификация альдегидной группы с последующими взаимодействием с хлорангидридом пиколиновой кислоты **40** и циклизацией по Бишлер-Напиральскому с помощью $POCl_3$ позволили построить изохинолиновую систему. На последней стадии было выполнено снятие бензильной защиты (Схема 11):

Схема 11.



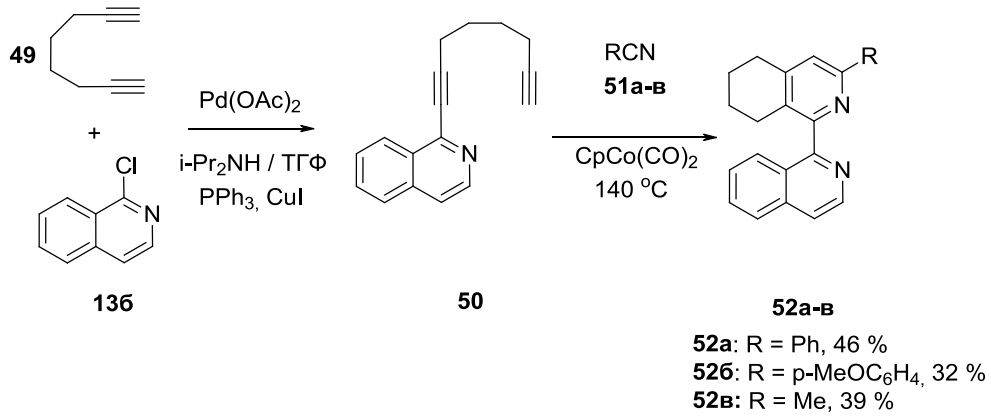
Ацилирование гомопипероniламина **44** с помощью хлорангидрида 2-пиколиновой кислоты **45** образовало промежуточное соединение **46**, циклизация которого по Бишлер-Напиральскому привело к образованию 3,4-дигидроизохинолина **47**. Конечный же 5-пиридин-2-ил-[1,3]диоксоло[4,5-*g*]изохинолин **48** был синтезирован в результате окислительной ароматизацией при помощи диоксида марганца [13] (Схема 12).

Схема 12.



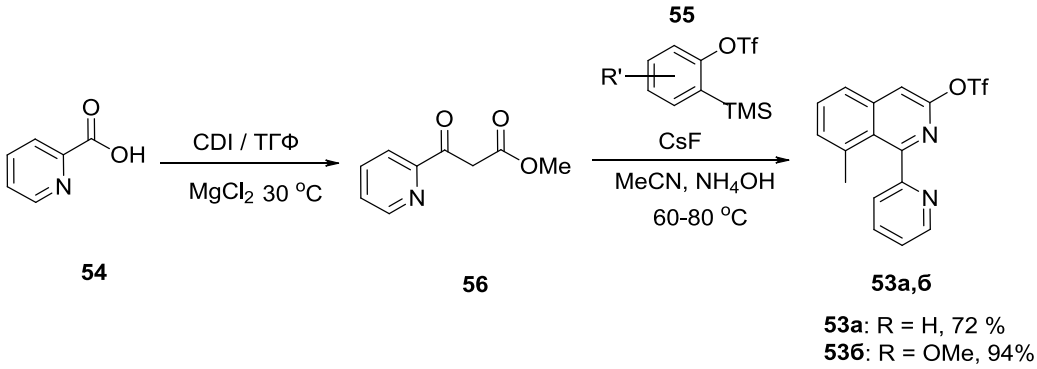
Применение реакции Соногаширы при взаимодействии 1,7-октадиина **49** с 1-хлоризохинолином **13б** позволило получить соединение **50**, циклотримеризация которого с различными нитрилами **51а-в** привело к пиридилизохинолинам **52а-в**, содержащим аннелированный циклогексеновый фрагмент [14] (Схема 13). При этом для бензонитрила температура 140°С является достаточной для образования продукта **52а**, тогда как соединения **52б,в** в этих условиях были получены с крайне низким выходом (выход продукта **52б** составил 5%), либо не образуются вовсе (**52в**). Лучших результатов удалось достичь при осуществлении циклотримеризации в микроволновом реакторе: выходы составляют 32% и 39% соответственно.

Схема 13.



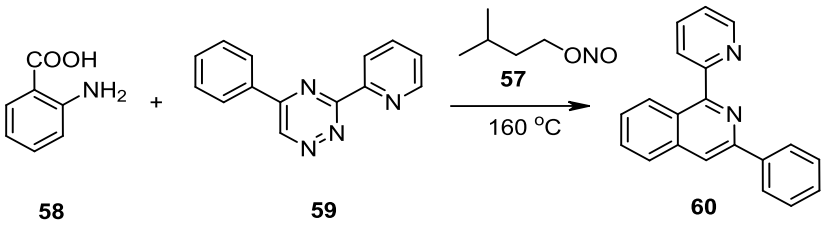
Имеется ряд примеров получения пиридилизохинолинов с использованием ариновых интермедиатов. В частности, однореакторная («one-pot») последовательность реакций ацилирование/конденсация позволила получить пиридилизохинолины **53а,б** с высоким общим выходом с использованием в качестве исходного соединения пиридин-2-карбоновую кислоту **54** [15]. На последней стадии превращение осуществлялось через образование *in situ* аринового интермедиата в результате взаимодействия соединений **55** и фторида цезия (Схема 14):

Схема 14.



Кроме этого, в результате реакции арина, генерированного в ходе диазотирования изоамилнитритом **57** антраниловой кислоты **58** с выделением углекислого газа и азота, с 3-(2-пиридил)-5-фенил-1,2,4-триазином **59** был получен пиридилизохинолин **60** с выходом 20 %. Взаимодействие осуществлялось при кипячении в 1,2-дихлорбензоле [16] (Схема 15).

Схема 15.

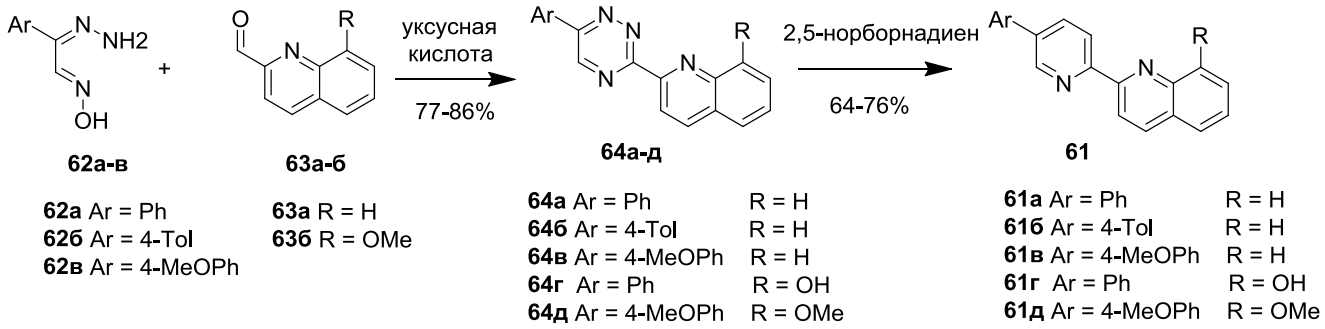


58 59 60

1.2 Получение 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолинов с использованием «1,2,4-триазиновой» методологии

Описан метод получения пиридилхинолинов **61** из гидразона изонитрозоацетофенона **62** и хинолин-2-карбальдегида **63**, продукт циклизации которых **64** в результате реакции Дильса-Альдера привел к конечным соединениям с высокими выходами [17] (Схема 16).

Схема 16.



62а-в **63а-б** **64а-д** **61**

62а Ar = Ph
62б Ar = 4-Tol
62в Ar = 4-MeOPh

63а R = H
63б R = OMe

64а Ar = Ph	R = H	
64б Ar = 4-Tol	R = H	
64в Ar = 4-MeOPh	R = H	
64г Ar = Ph	R = OH	
64д Ar = 4-MeOPh	R = OMe	

61а Ar = Ph	R = H	
61б Ar = 4-Tol	R = H	
61в Ar = 4-MeOPh	R = H	
61г Ar = Ph	R = OH	
61д Ar = 4-MeOPh	R = OMe	

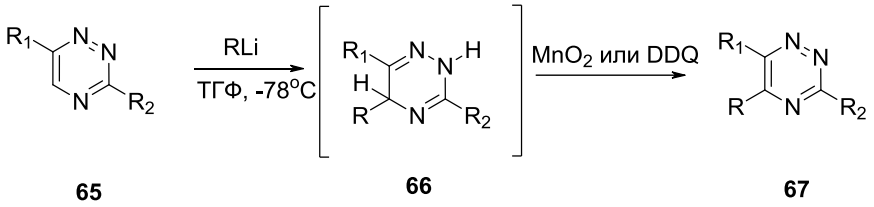
1.3 Введение в состав 1,2,4-триазинов алкил- и (гетеро)ароматических фрагментов с использованием литийорганических интермедиатов

1,2,4-Триазины привлекают внимание исследователей благодаря своей реакционной способности при нуклеофильной атаке по положению С5 триазинового ядра. Особый интерес вызывают примеры подобного взаимодействия при использовании различных литийорганических интермедиатов в качестве нуклеофилов.

Так, реакция 3-метил- или 3-метилтио-1,2,4-триазинов **65** с (гет)арил- или алкиллитевыми производными подобно моно- и диазинам приводит к образованию аддуктов **66**, ароматизация которых под действием мягкого окислителя MnO_2 дает 3-метил(тио)-5-R-1,2,4-триазины **67** (Схема 17, Таблица 2) [18, 19, 44]. Иногда

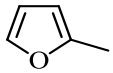
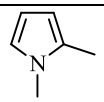
использование избытка окислителя, например, применение до 10 экв. MnO_2, позволяет поднять выход соединения **67** до 66-70%,

Схема 17.



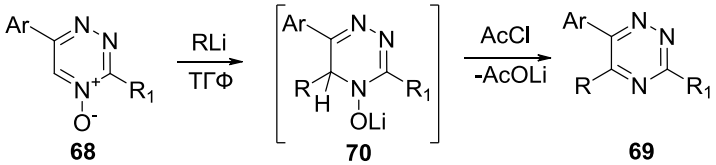
65 **66** **67**

Таблица 2 – Получение 3-метил(тио)-5-R-1,2,4-триазины **67**

R_1	R_2	R	Выход, %	Ссылка
H	SMe		70	[18]
H	SMe		66	[18]
H	SMe	C_5H_6	60	[18]
Ph	SMe	i-Pr	26	[19]
Ph	Me		29	[20]

Использование литий-аренов и гетаренов в реакциях с 1,2,4-триазин-4-оксидами **68** приводит к продуктам нуклеофильного замещения водорода – 5-(гет)арил-1,2,4-триазинам **69** (Схема 18, Таблица 3). Реакция идет в присутствии ацилирующего агента – хлористого ацетила – и поэтому имеет место дезоксигенативная ароматизация σ^H-аддуктов **70** за счет элиминирования молекулы уксусной кислоты.

Схема 18.



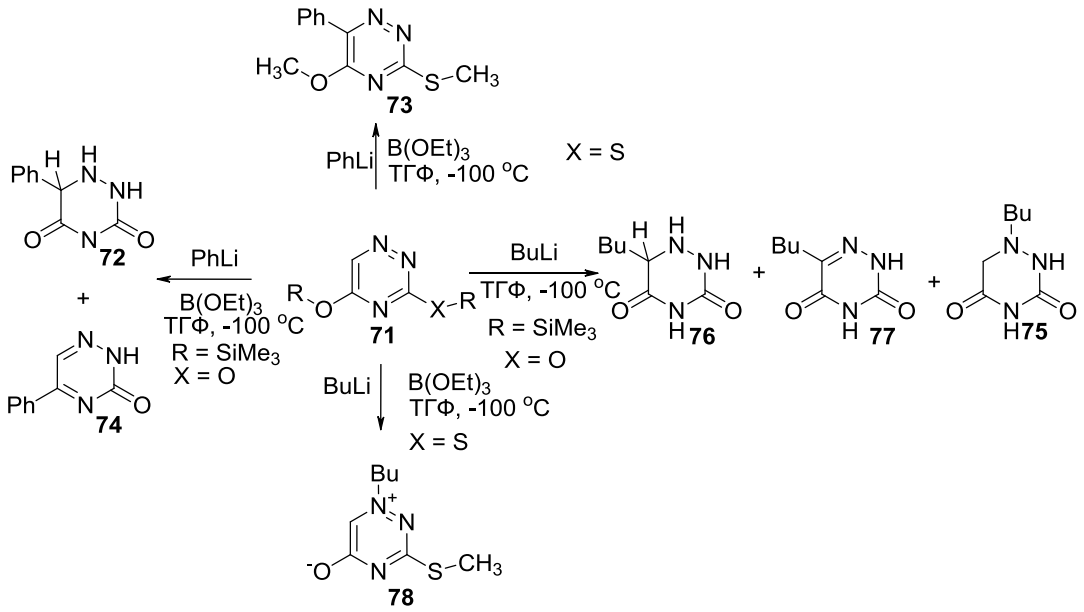
68 **70** **69**

Таблица 3 – Получение 5-(гет)арил-1,2,4-триазинов **69**

Ar	R_1	R	Выход, %
C_6H_5	4-ClC_6H_4	C_6H_5	65
4-ClC_6H_4	Ph	2-пиридил	30

В 3,5-дизамещенных 1,2,4-триазинах **71** при взаимодействии с органолитиевыми реагентами в зависимости от типа заместителей при положении С5 цикла возможно образование продуктов С-5- и С-6-замещения. Так, под действием фениллития возможно конкурирующее замещение атома водорода в положении С6 с образованием продуктов присоединения **72** или замещения **73**, также как и замещение в положении С-5 триазинового цикла с образованием продукта **74**, при наличии легкоуходящей оксотриметилсилильной группы. Бутиллитий, как более слабый нуклеофил, приводит к образованию продуктов N^1-алкилирования **75** и С6-присоединения **76**-**77**, причем в 5-метилокси-3-метилтио-1,2,4-триазине действие бутиллития приводит исключительно к образованию цвиттер-иона **78** [21] (Схема 19).

Схема 19.

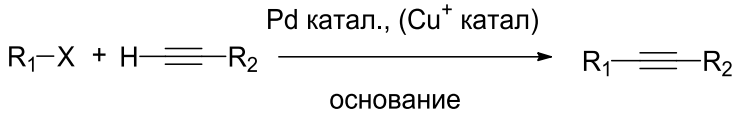


1.4 Методы прямого введения остатков ацетилена в (гетеро)циклические системы в результате С-Н-функционализации

Основным методом получения различных (гетеро)циклических соединений, содержащих ацетиленовый фрагмент, является реакция Соногаширы между (гет)арилгалидом и терминальным ацетиленом [22]. Данный вид кросс-сочетания происходит при участии палладиевого катализатора и иодида меди (I) (Схема 21). При этом реакционная способность R_1-X уменьшается в ряду винил иодид ≥ винил трифлат > винил бромид > винил хлорид > арил иодид ≥ арил трифлат > арил бромид >> арил

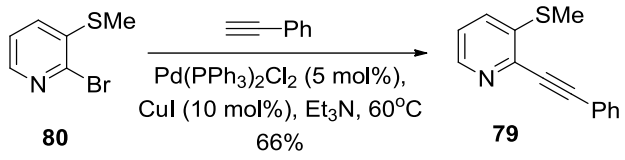
хлорид, т.е. повышение стабильности sp^3-частицы негативно влияет на протекание процесса. В то же время активация арилгалида положительно влияет на осуществление данного кросс-сочетания.

Схема 20.



Например, 2-(фенилэтинил)пиридин **79** может быть получен из соответствующего 2-бром-3-пиридина **80** с выходом 66% (Схема 21) [23]

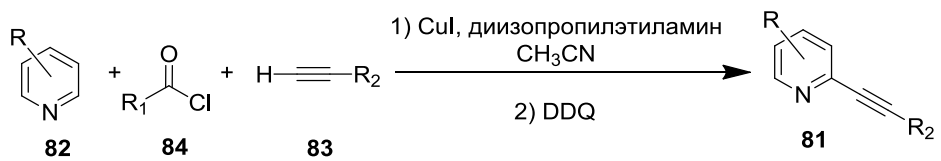
Схема 21.



Однако, имеется ряд примеров прямой С-Н функционализации остатками ацетиленов ряда ароматических систем при использовании различных катализаторов.

Например, описано однореакторное «one-pot» тандемное сочетание/окисление замещенных 2-этинилпиридинов **81** непосредственно из пиридинов **82** и терминальных ацетиленов **83**, проводимое с участием хлорформатов **84** в качестве активатора и CuI в качестве катализатора (Схема 22) [24]. В данный тип взаимодействия вступают разнообразные этинилпиридины: арил-, алкил-, галогенпроизводные, а также чрезвычайно чувствительные альдегиды и кетоны с выходами от умеренных до хороших.

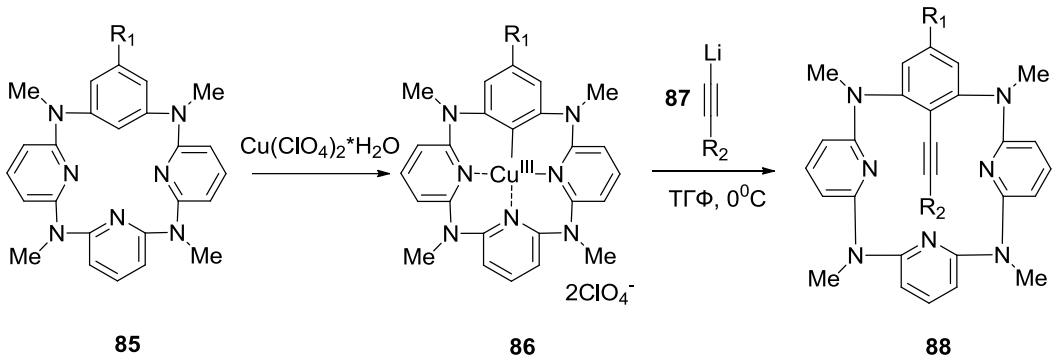
Схема 22.



Катализируемая солями меди активация связи С-Н в азакаликс[1]арен[3]пиридине **85** в мягких условиях в атмосфере воздуха образует ароматический Cu(III)-комплекс **86**, который эффективно вступает в реакцию кросс-сочетания с литиевой солью ацетилена **87**,

образуя связь $C_{арил}$-$C_{алкинил}$. Метод обеспечивает общий и уникальный синтетический путь к региоспецифично алкинированным азакаликсаренам **88** (Схема 23) [25]

Схема 23.



Авторами описан [26] метод окислительного алкинирования 5-метилбензо[*d*]оксазола **89** непосредственно терминальными алкинами **90а-з**, катализируемый палладиевым катализатором, через одновременную активацию как sp^2-гибридной С-Н связи гетероцикла, так и sp-гибридной связи алкина (Схема 24, Таблица 4). В качестве окислителя используется кислород воздуха.

Схема 24.

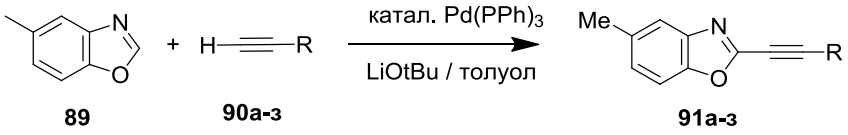


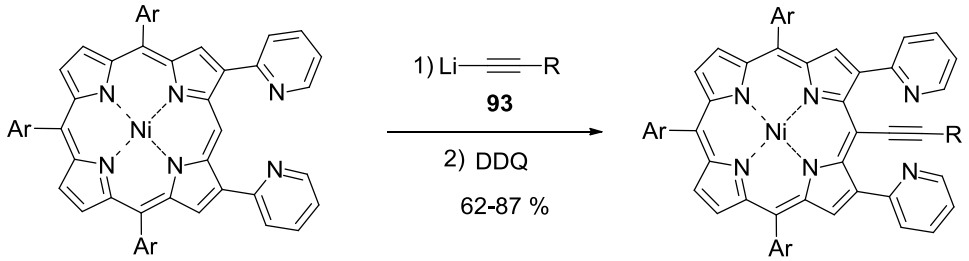
Таблица – 4 Окислительное алкинирование 5-метилбензо[*d*]оксазола **89**

№	R	Выход **91**, %
90а	(4-Me)C_6H_4	75
90б	(4-MeO)C_6H_4	67
90в	(4-Me_2N)C_6H_4	82
90г	(4-CF_3)C_6H_4	50
90д	(4-Cl)C_6H_4	64
90е	1-Нафтил	63
90ж	3-Тиофен	75
90з	3-Пиридил	36

В данном случае природа заместителя в алкине оказывает непосредственное влияние на выход реакций. Например, электронодороные заместители увеличивают выход продуктов **91**, тогда как электроноакцепторные – понижают. Тем не менее, данное взаимодействие также оказалось эффективным для получения различных гетероциклов с фрагментом ацетилена.

Имеются немногочисленные примеры введения фрагментов ацетилена с помощью нуклеофильного замещения водорода. Например, описан двухстадийный метод прямого *мезо*-алкинирования порфиринов **92** с помощью литиевых солей арилов, приготовленных *in situ* (Схема 25) [27]. Взаимодействие протекает гладко для арилацетиленов **93** с различными заместителями с выходами продуктов **94** реакций от умеренных до высоких. Два фрагмента пиридин-2-ила при этом оказывают координационную помощь для данного нуклеофильного замещения.

Схема 25.



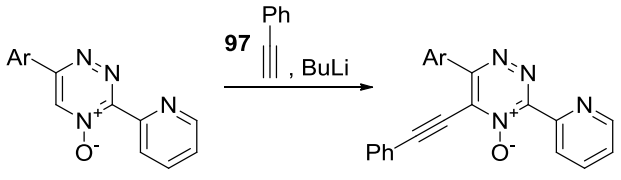
92

94a-e

94а R = Ph
94б R = 4-Me_2NPh
94в R = 4-FPh
95г R = 4-MeOPh
95д R = 4-FC_3NPh
95е R = 4-FPh

Другим примером введения фрагмента ацетилена с помощью нуклеофильного замещения водорода является взаимодействие 1,2,4-триазин-4-оксидов **96а,б** с литиевой солью фенилацетилена, полученной *in situ* из соответственно из фенилацетилена **97** (Схема 26) [28].

Схема 26.

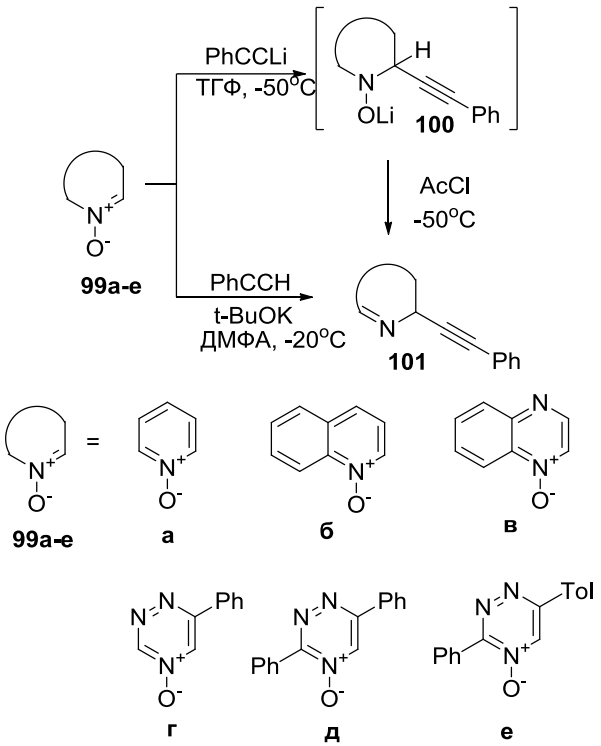


96а Ar = Ph
96б Ar = Tol

98а Ar = Ph
98б Ar = Tol

Такое использование литиевых солей фенилацетилена примечательно легкостью введения фрагмента фенилэтинилов в структуру различных азагетероциклов **99** (Схема 27, Метод 1). В данном случае процесс протекает через образование соответствующего σ-аддукта **100**, требующего осуществления ароматизации, что негативно сказывается на выходах продуктов **101** (от 20 до 70%). Альтернативный способ введения фрагмента ацетилена заключается в генерировании калиевой соли фенилацетилена с помощью трехкратного избытка трет-бутилата калия в ДМФА (Схема 27, Метод 2). В таких условиях авторы предполагают наличие процесса авто-ароматизации образующегося σ-аддукта ввиду разной полярности растворителя и разного характера связей O-металл: ковалентная связь O-Li против ионной связи O-K.

Схема 27.

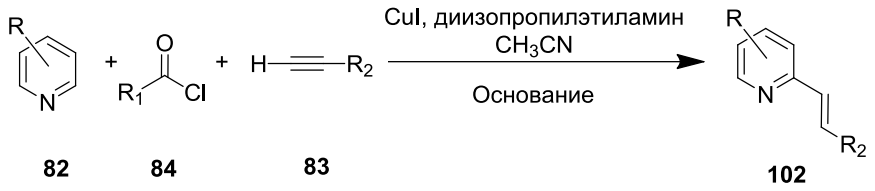


1.5 Методы прямого введения остатков стильбенов в гетероциклические системы в результате прямой C-H-функционализации

Анализ литературных данных показал, что ранее был описан ряд примеров получения стильбенов при прямой C-H-функционализации в результате использования в качестве исходных соединений терминальных ацетиленов, как правило, в присутствии различных катализаторов.

Ранее уже приводилось взаимодействие замещенных пиридинов с терминальными ацетиленами, катализируемое CuI и хлорформатами (раздел 1.4), которое может использоваться для введения ацетиленов в молекулу пиридина. Этими же авторами исследовано влияние основания на протекание процесса. Установлено, что добавление K_2CO_3 в метаноле приводит к образованию не ацетилена, а соответствующего 2-фенилвинилпиридина **102** с выходом 80%, но в соотношении *E/Z*-изомеров = 1:1. Добиться стереоселективности удалось при использовании *трет*-бутилата калия для *E*-изомера (выход 5%) и 1,4-диазобицикло[2,2,2]октана (DABCO) для *Z*-изомера (выход 49%) (Схема 28)

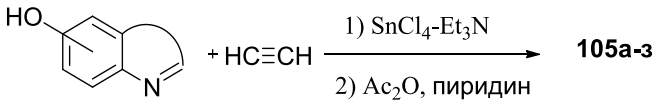
Схема 28.



82 **84** **83** **102**

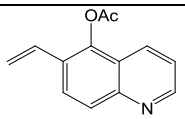
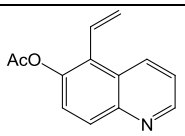
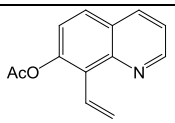
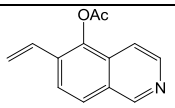
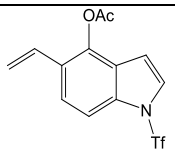
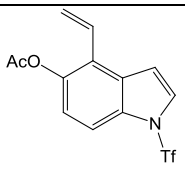
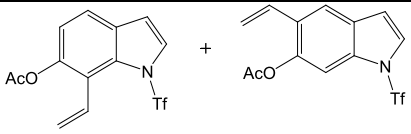
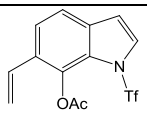
Взаимодействие гидроксилированных гетероаренов **103а-з** и ацетилена **104** в присутствии $SnCl_4$ и Bu_3N (или Et_3N) привело к образованию соответствующих этенилированных аренов **105а-з.** Реакция протекала по соседнему положению гидроксильной группы и применима к хинолинам, изохинолину, пиридинам и N-трифторметансульфонилированным индолам при условии использования оптимизированныхусловий для введения фрагмента стильбена [29] (Схема 29, Таблица 5)

Схема 29.



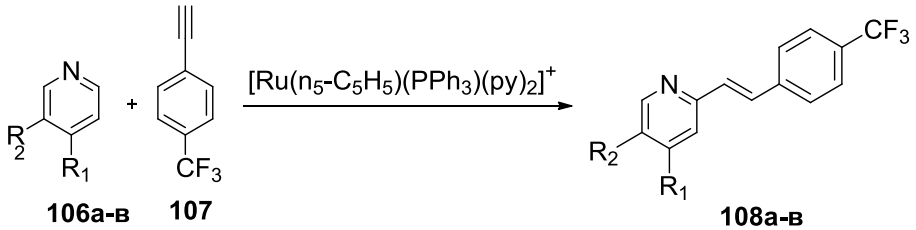
103а-з **104**

Таблица 5 – Получение аренов **105а-з**

№	Продукт **105**	Выход, %
а		72
б		65
в		24
г		86
д		68
е		73
ж		57 и 12
з		62

Продемонстрирована каталитическая С-Н-функционализация пиридинов **106а-в** с использованием 4-трифторметилфенилацетилена **107** и катализатора $[Ru(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^6\text{-}C_{10}H_8)]^+$ для получения стильбенов **108а-в** (Схема 30) [30].

Схема 30.

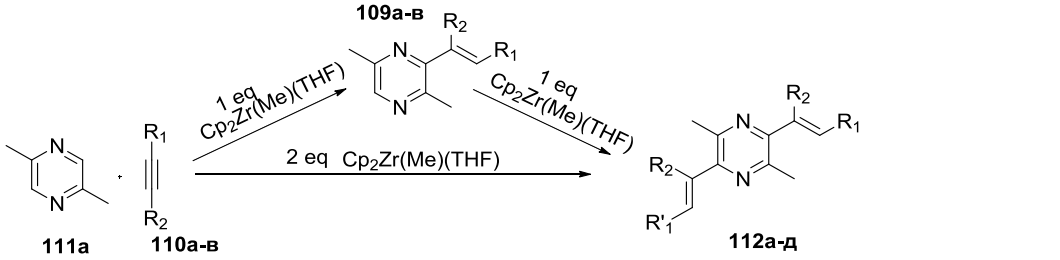


106а-в **107** **108а-в**

106а $R_1 = R_2 = H$
106б $R_1 = Me$, $R_2 = H$
106в $R_1 = H$, $R_2 = Me$

Алкенилсодержащие диметилпиразины **109** получили путем С-Н активации с последующим введением алкинового фрагмента при использовании ацетиленов **110** и диметилпиразинов **111** [31]. Для первой стадии использовали 1 экв комплекса $Cp_2Zr(Me)(THF)^+$, в котором произошла замена лиганда с отщеплением молекулы CH_4. Дальнейшее взаимодействие полученного комплекса с различными алкинами с последующей обработкой водой привело к алкенилпиразину **109а-в**. Диалкенилзамещенные диметилпиразины **112а-д** и **113а-в** авторы предложили получать либо путем добавления 2 экв циркониевого комплекса к диметилпиразину **111** (в случае использования триметилсилил пропина), либо последовательного воспроизведения описанной выше процедуры, причем возможно получение разных заместителей в стильбеновых фрагментах продуктов (Схема 31 и Схема 32).

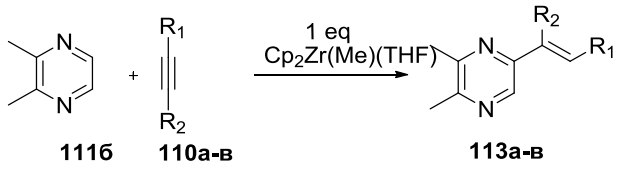
Схема 31.



110а: R_1 = -$CH_2CH_2CH_3$, R_2 = H
110б: R_1 = TMS, R_2 = H
110в: R_1 = TMS, R_2 = Me

112д: R_1 = -$CH_2CH_2CH_3$, R_2 = H, R'_1 = TMS

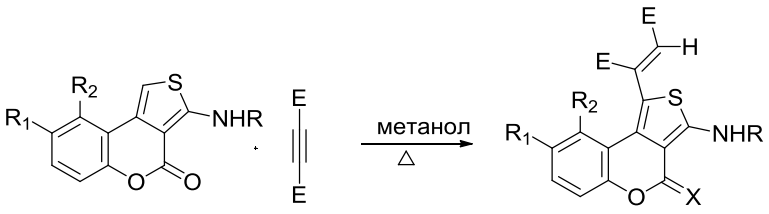
Схема 32.



110а: R_1 = -$CH_2CH_2CH_3$, R_2 = H
110б: R_1 = TMS, R_2 = H
110в: R_1 = TMS, R_2 = Me

Взаимодействие производных 3-амино-4Н-тиено[3,4-*c*]хромен-4-она **114а-д** с DMAD **115** в метаноле привело к образованию продукта 1:3-присоединения **116а-д** в соотношении стереоизомеров 1:1 с выходом 44%. [32] (Схема 34)

Схема 33.



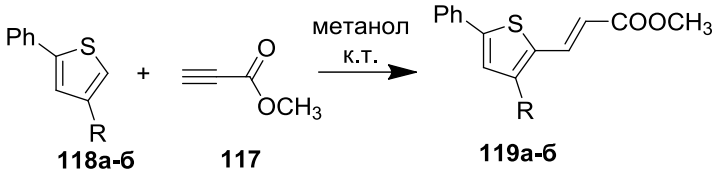
114а-д **115** **116а-д**

E = CO_2CH_3

116а X = O, R = R_1 = R_2 = H
116б X = O, R = H, R_1 = R_2 = C_4H_4
116в X = O, R = CH_3CO, R_1 = R_2 = C_4H_4
116г X = O, R = CF_3CO, R_1 = R_2 = C_4H_4
116д X = NH, R = E, R_1 = R_2 = H

Метил пропиалат **117** при взаимодействии с **118** образовал продукт присоединения по Михаэлю **119а-б** в метаноле [33] в соотношении E/Z-изомеров 1:1 (Схема 34)

Схема 34.

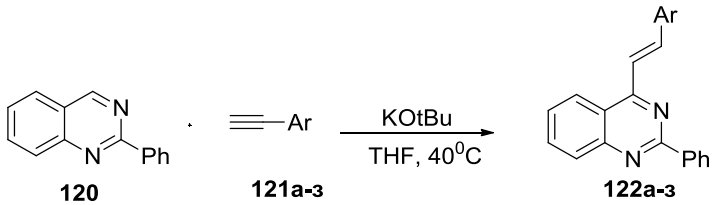


118а-б **117** **119а-б**

118а R = пирролидин
118б R = морфолин

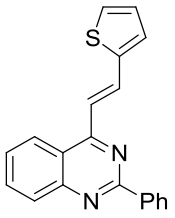
Описано введение арилвиниловых фрагментов в структуру хиназолинов **120** с помощью неактивированных терминальных алкинов **121а-з** в присутствии $KOBu^t$. Реакция протекает при небольшом нагреве с образованием E-изомеров **122а-з** [34] (Схема 35). Авторы предлагают радикальный механизм реакции и предоставляют его экспериментальные доказательства.

Схема 35.



120 **121а-з** **122а-з**

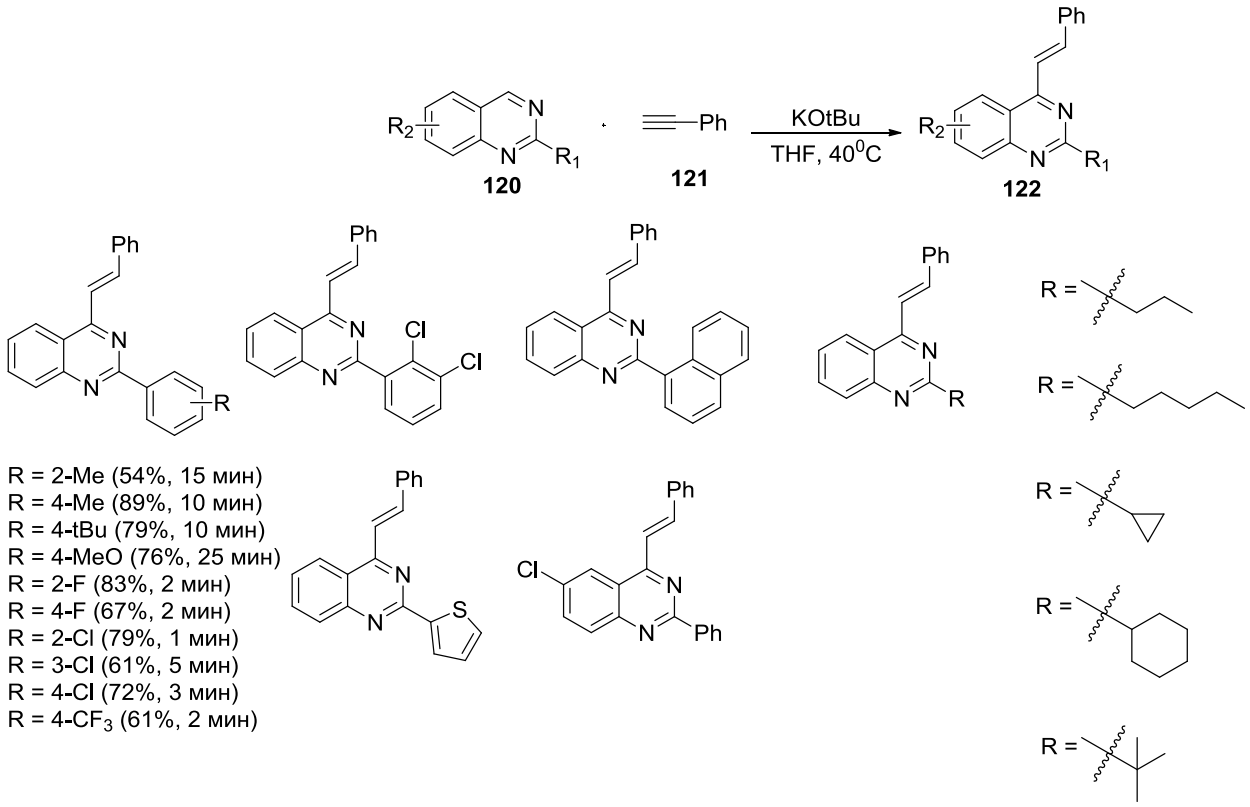
121а R = H (75%, 10 мин)
121б R = 4-Me (55%, 40 мин)
121в R = 3-Me (81%, 10 мин)
121г R = 4-tBu (66%, 2 мин)
121д R = 4-MeO (80%, 20 мин)
121е R = 4-F (74%, 3 мин)
121ж R = 4-NO_2 (0%)



122з

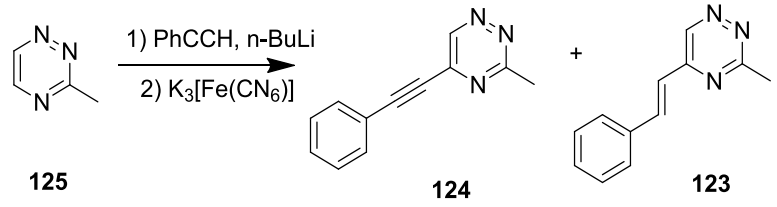
Данное взаимодействие оказалось успешно для широкого диапазона субстратов (Схема 36).

Схема 36.



Образование *транс*-3-метил-5-стирил-1,2,4-триазина **123** с выходом 33% описали [35] в качестве побочной реакции получения соответствующего фенилэтинил-1,2,4-триазина **124** в результате нуклеофильного замещения водорода литиевой солью фенилацетилена в молекуле 3-метил-1,2,4-триазина **125** (Схема 37). Объяснение такого поведения реакции авторами не приводится.

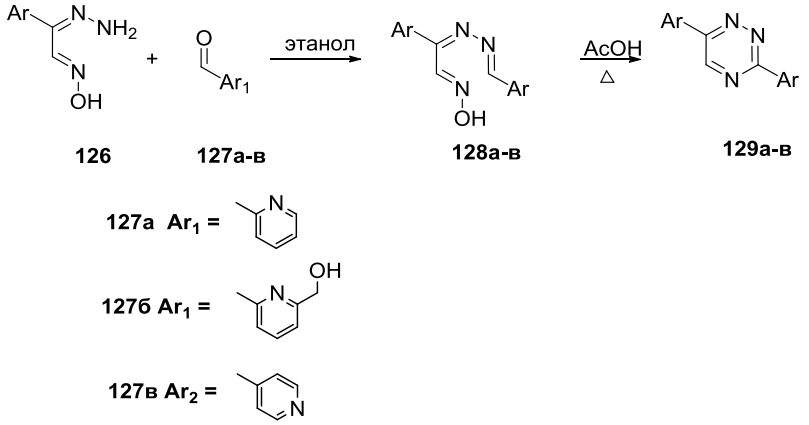
Схема 37.



1.7 Получение 3,6-дизамещенных-5H-1,2,4-триазинов

При использовании конденсации гидразона **126** с пиридин-2-карбоксальдегидом **127** было описано получение промежуточного соединения **128**, которое циклизуется в соответствующий 1,2,4-триазин **129** с незамещенным С5-положением после кипячения в уксусной кислоте [36]. Данный метод выделяется использованием легкодоступных исходных реагентов и хорошими выходами продуктов (Схема 38)

Схема 38.



При помощи циклизации гидразонов **126** с ортоэфирами **130** были получены 1,2,4-триазин-4-оксиды **131**, которые были легко восстановлены до соответствующих триазинов **132** (Схема 39), или с имидоэфир гидрохлоридами с непосредственным образованием триазинов **132** (Схема 40) [37].

Схема 39.

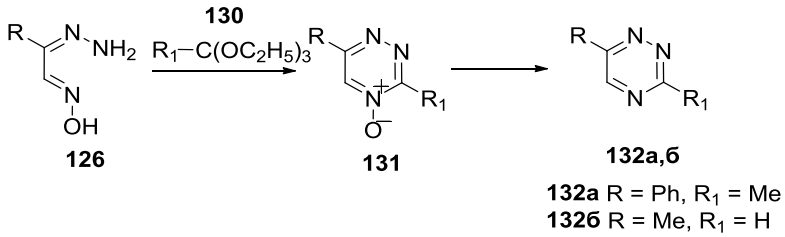
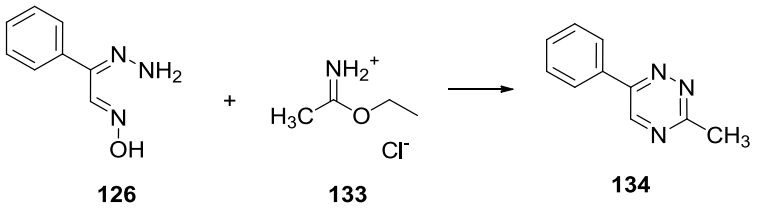
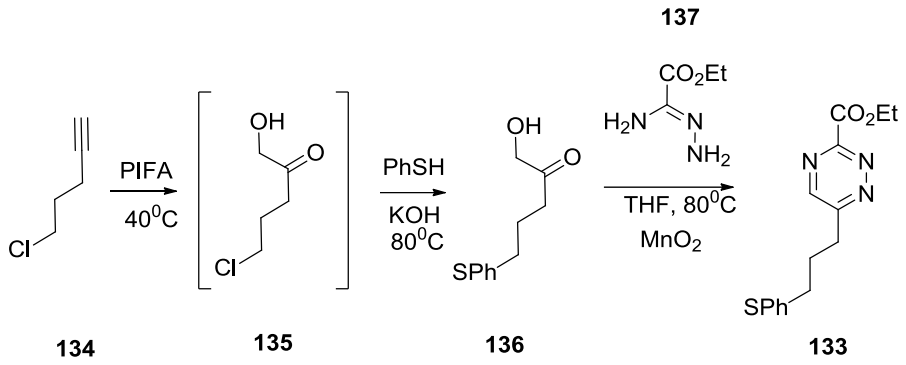


Схема 40.



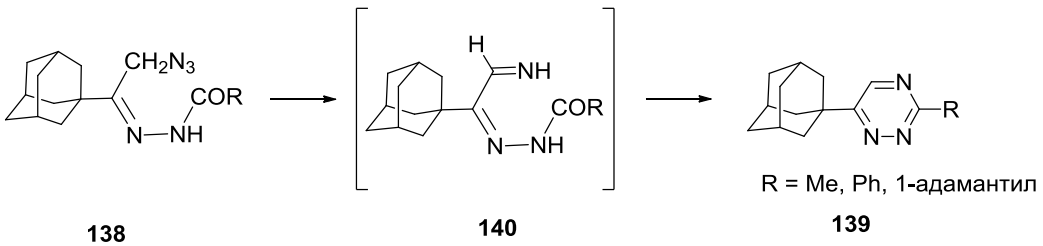
1,2,4-Триазин **133** с незамещенным положением C5 удалось получить с использованием в качестве стартового соединения коммерчески доступного 5-хлорпент-1-ина **134**, окисление которого с помощью PIFA привело к кетону **135** Последующее взаимодействие с тиофенолятом калия, полученным *in situ*, привело к образованию сульфида **136**, конденсация которого с гидразоном **137** и последующее окисление оксидом марганца (IV) привели к конечному триазину **133** с выходом 75% [38] (Схема 41)

Схема 41.



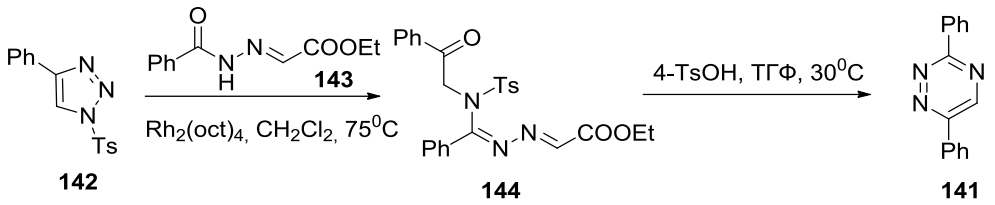
Термолиз α-азидометил-адамантилкетоновых ацилгидразонов **138** привело к 3-замещенным-6-(1-адамантил)-1,2,4-триазинам **139** (Схема 42) Авторы предполагают, что реакция протекает через стадию образования имина **140**, внутримолекулярная конденсация которого приводит к ароматической 1,2,4-триазиновой системе. [39]

Схема 42.



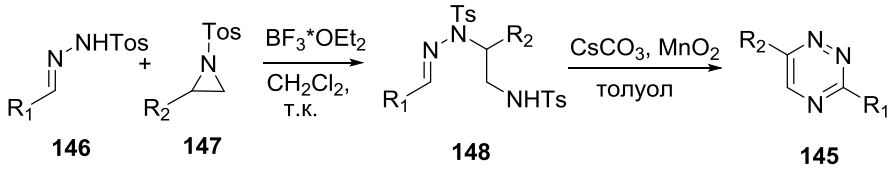
Предложен эффективный метод получения 3,6-дизамещенных-1,2,4-триазинов **141** через взаимодействие N-тозил-1,2,3-триазиолов **142** и N-ацилгидразонов **143**, катализируемый родиевым катализатором. Взаимодействие протекает через последовательные внутримолекулярную перегруппировку и кислотный гидролиз промежуточного соединения **144** с помощью 4-TsOH [40] (Схема 43).

Схема 43.



По мимо этого, описан описан трехстадийный способ получения 3,6-дизамещенных-1,2,4-триазинов **145** в результате последовательного каталитического N-алкилирования N-тозилгидразонов **146** азиридином **147** в присутствие кислоты Льюиса, циклизацией интермедиата **148**, отщиплением двух тозильных групп и финального окисления образуемого дигидратриазина (Схема 44). При этом, возможно однореакторное «one-pot» взаимодействие [41].

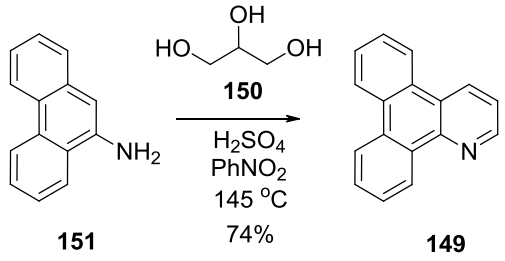
Схема 44.



1.6 Получение моноазатрифениленов

Одним из способов синтеза моноазатрифенилена **149** является синтез Скраупа [42], сводящийся к образованию акролеина из глицерина **150** под действием серной кислоты и последующими конденсацией с 9-аминофенантреном **151** и окислением аддукта (Схема 45):

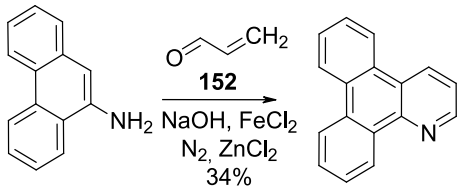
Схема 45.



Прибавление сульфата железа обеспечивает более плавное течение реакции. Наличие заместителей или конденсированных ароматических фрагментов не оказывает влияния на протекание процесса [43].

Непосредственное использование акролеина **152** приводит к осмолению реакционной массы. Этот недостаток можно устранить благодаря методу [44], хоть и со снижением выхода продукта реакции (Схема 46).

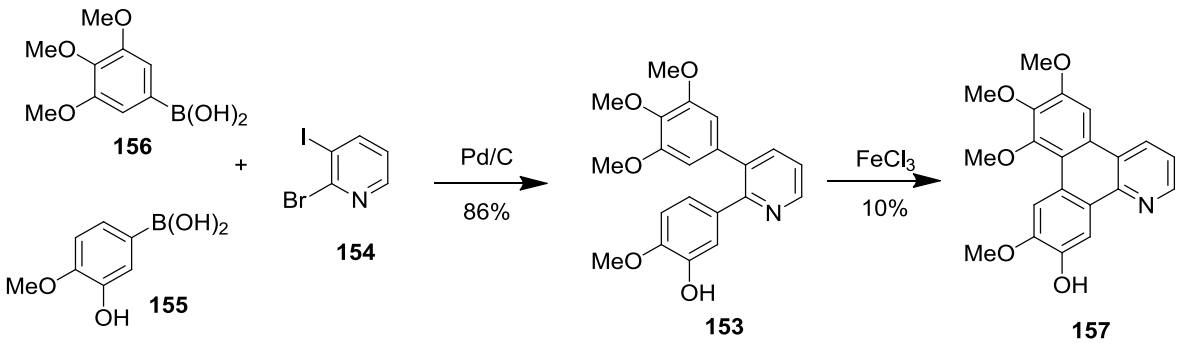
Схема 46.



Распространенный метод получения различных функционализированных трифениленов из соответствующих терфенилов через окислительное С-С-сочетание, катализируемое хлоридом железа (III), однако, не нашел широкого применения в случае синтеза азатрифениленов из 2,3-диарилпиридинов и описан лишь малочисленными примерами.

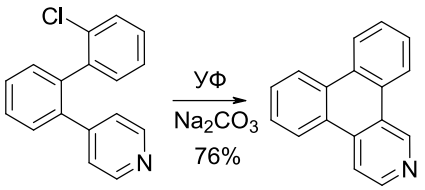
Например, из диарилпиридина **153**, образуемого в результате кросс-сочетания по методу Сузуки между дигалидом пиридина **154** и арилборными кислотами **155** и **156,** можно получить азатрифенилен **157**, но с низким выходом (Схема 47) [45].

Схема 47.



В результате фотохимического циклодегидрохлорирования соединения **158** в ацетоне в присутствии основания может быть получен незамещенный азатрифенилен **159** с выходом 76% [46] (Схема 48)

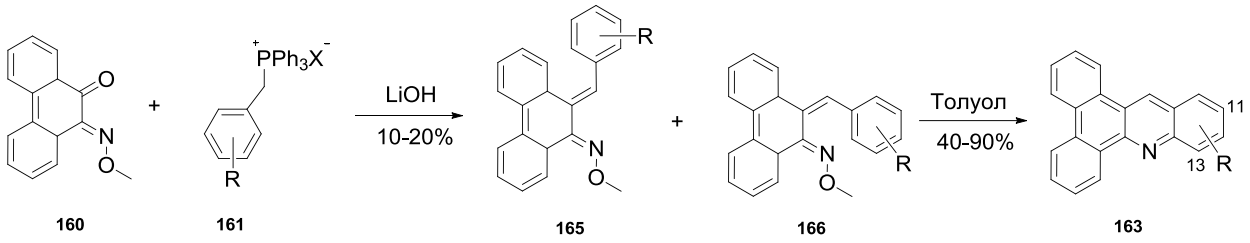
Схема 48.



158 **159**

Комбинация реакции Виттига 10-(метоксиимино)фенантрен-9-она **160** с илидами фосфора **161а-в** и **162а,б** и [4+2] электроциклической реакции может быть использована для получения конденсированных моноазатрифениленов **163а-в** и **164а,б** [47] (Схема 49 и Схема 50). При этом, на стадии реакции Виттига образуется трудноразделимая смесь *E/Z*-изомеров соединений **165**/**166** и **167**/**168** в соотношении 3:2, которую используют далее без разделения.

Схема 49.

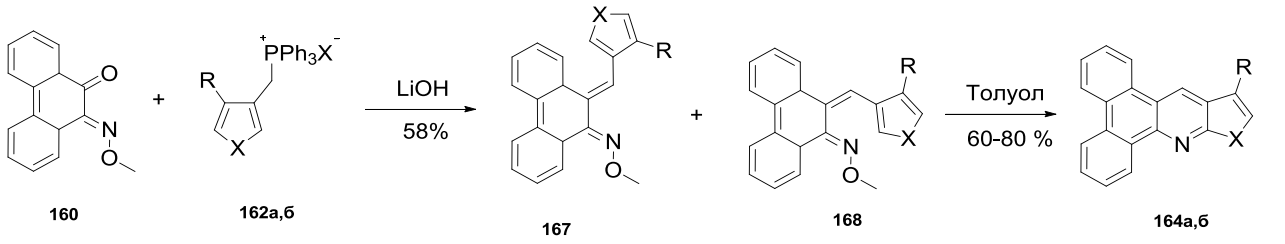


160 **161** **165** **166** **163**

161а: R = H
161б: R = 2-Me
161в: R = 4-Me

163а: R = H
163б: R = 11-Me
163в: R = 13-Me

Схема 50.



160 **162а,б** **167** **168** **164а,б**

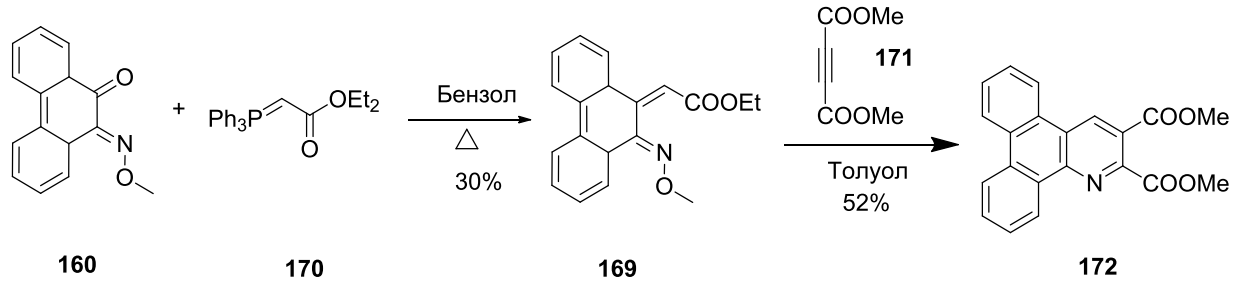
162а X = O, R = Me
162б X = S, R = H

164а X = O, R = Me
164б X = S, R = H

Использование соединения **169**, полученного в результате реакции Виттига из оксима **160** и илида **170**, в качестве гетеродиена в реакции Дильса-Альдера с диметил

ацетилендикарбоксилатом **171** позволяет получить моноазатрифенилен **172** с умеренным выходом [48] (Схема 51)

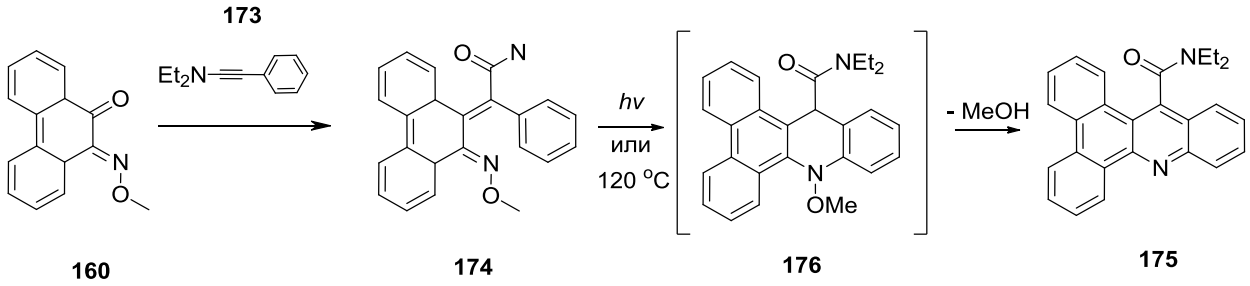
Схема 51.



160 **170** **169** **172**

Взаимодействие соединения **160** с избытком этинамина **173** в кипящем ацетонитриле была использована для получения продуктов [2+2]-циклоприсоединения в виде смеси *E/Z*-изомеров **174**, которые могут быть разделены хроматографически [49]. При этом такая реакция может проходить даже в отсутствие растворителя. При использовании УФ-облучения ($\lambda > 334$ нм), помимо E/Z-изомеризации, была вызвана также и внутримолекулярная циклизация соединения **174**; в итоге был получен конденсированный моноазатрифенилен **175** с выходом 80%. Если на стадии [2+2]-циклоприсоединения повысить температуру реакции до T > 120°C, то можно осуществить однореакторный «one-pot» синтез продукта **175** с таким же выходом. Взаимодействие в данном случае протекает через образуемый *in situ* интермедиат **176**, элиминирование молекулы метанола от которого и приводит к образованию продукта (Схема 52)

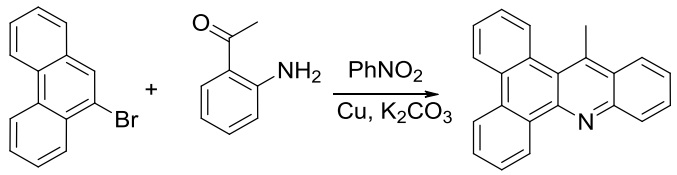
Схема 52.



160 **174** **176** **175**

Использование доступного 9-бромфенантрена **176** с 2-аминоацетофеноном **177** в нитробензоле позволило получить азатрифенилен **178** [50] (Схема 53):

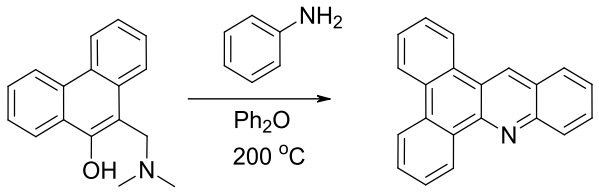
Схема 53.



176 **177** **178**

Бензконденсированный азатрифенилен **179** был получен из анилина и основания Манниха **180**, которое в условиях высокой температуры (дифениловый эфир) образует соответствующий реакционноспособный хинон метид [51]. Выход составляет 62 % (Схема 54):

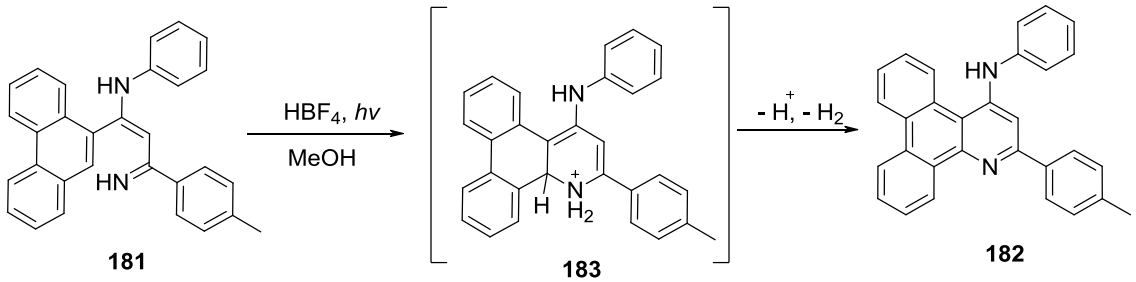
Схема 54.



180 **179**

Кроме этого, описана циклизация имина **181** в азатрифенилен **182** при облучении УФ-светом в кислой среде [52]. Авторы предполагают, что реакция протекает через образование вторичного амина **183** в ходе процесса 6π-электронного фотоаннелирования и последующей потерей молекулярного водорода под облучением. Выход составляет 36 % (Схема 55):

Схема 55.

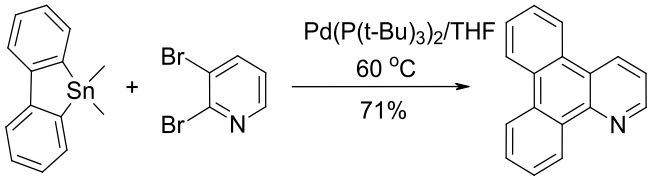


181 **183** **182**

В литературе также имеется пример получения моноазатрифенилена **149** в результате реакции двойного кросс-сочетания (реакция Стилле) между 9,9-диметил-9-

станнофлуореном **184** и 2,3-дибромпиридином **185** Выход продукта составляет 71 % [53] (Схема 56):

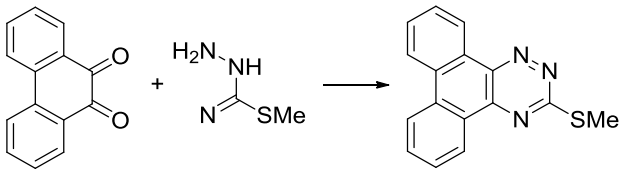
Схема 56.



184 **185** **149**

Кроме этого, следует отметить получение моноазатрифениленов **186** через их 1,2,4-триазиновые аналоги. Данная методология часто позволяет получать различные замещенные пиридины, недоступные иными методами [54, 55, 56]. Исходные триазатрифенилены при этом могут быть получены в ходе реакции гетероциклизации из фенантрена **187** и S-метилтиосемикарбазида **188** (Схема 57)

Схема 57.



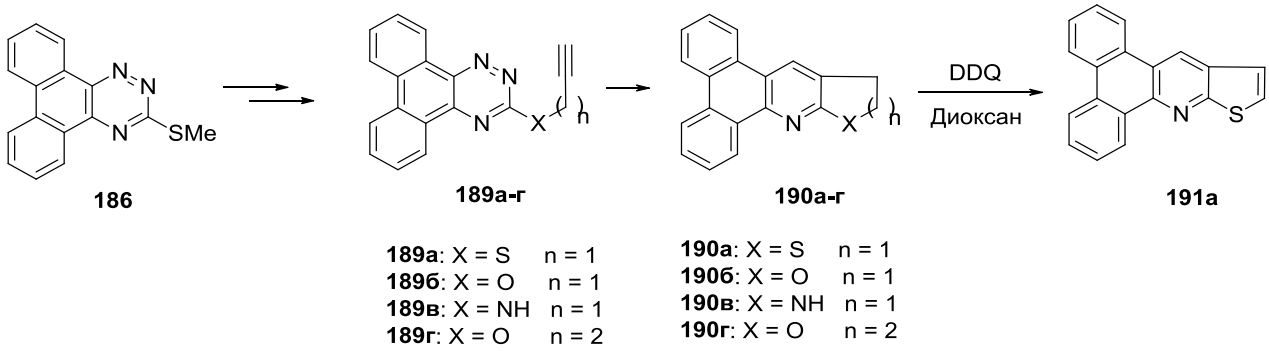
187 **188** **186**

В ряду моноазатрифенилена такой подход хорошо описан внутримолекулярной реакцией Дильса-Альдера триазатрифениленов **189а-г**, в которых в качестве диена и диенофила выступают, соответственно, фрагмент 1,2,4-триазина и фрагмент терминального ацетилена. В результате такого взаимодействия могут быть получены моноазатрифенилены с конденсированными насыщенными циклами **190а-г**. При этом на условия проведения реакции и выход продукта сильное влияние оказывает структура диенофила. Так, образование моноазатрифенилена **190б** с конденсированным дигидрофурановым циклом протекает при кипении в хлорбензоле ($T_{кип}$ = 132°C) с выходом 69%, тогда как увеличение алкильного спейсера в диенофиле даже на одну CH_2-группу вынуждает использовать значительно большие температуры (200°C). Это связано с появлением пространственных затруднений из-за слишком "длинного" алкина, что приводит к образованию менее стабильного шестичленного тетрагидропиранового цикла **190г**, который может подвергнуться разложению. Большое влияние оказывает также и

природа гетероатома. В общем случае жесткость используемых условий реакции увеличивается в ряду S < O < N, что может быть объяснено возрастанием вклада гетероатома в π-систему 1,2,4-триазинового кольца, приводящее в итоге к увеличению разницы энергий $ВЗМО_{диена}$ / $НСМО_{диенофила}$ для внутремолекулярной реакции Дильса-Альдера. Так, азатрифенилен **190в** с конденсированным пятичленным дигидропирролом необходимо получать в более жестких условиях (кипение в бромбензоле), тогда как с конденсацией шестичленного цикла конкурируют процессы разложения [57] (Схема 58).

Азатрифенилены с ненасыщенным циклами **190** можно превратить в полностью ароматичные системы (**191а**) окислением с помощью DDQ в диоксане.

Схема 58.



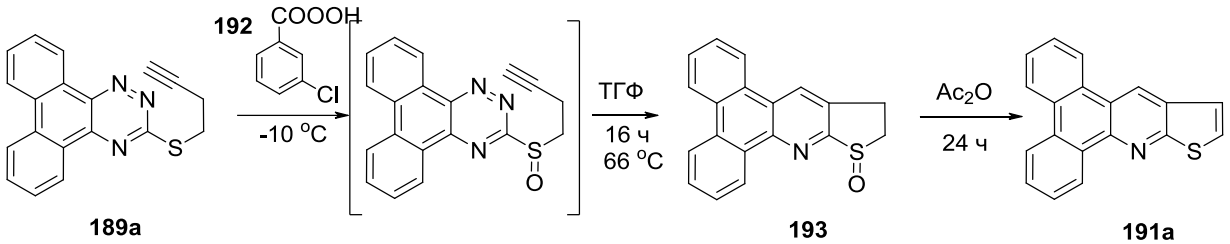
186 **189а-г** **190а-г** **191а**

189а: X = S n = 1
189б: X = O n = 1
189в: X = NH n = 1
189г: X = O n = 2

190а: X = S n = 1
190б: X = O n = 1
190в: X = NH n = 1
190г: X = O n = 2

Кроме того, тиофеномоноазатрифенилен **191а** можно получить после окисления **189а** с помощью *м*-хлорпербензойной кислоты **192** через образование сульфоксида **193**. Дальнейшая перегруппировка Пуммерера с уксусным ангидридом в присутствии основания образует уже полностью ароматичный трифенилен **191а** [58] (Схема 59):

Схема 59.

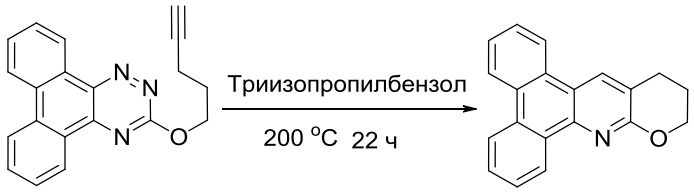


189а **193** **191а**

Стоит отметить, что авторам не удалось получить желаемые азатрифенилены внутримолекулярной реакцией Дильса-Альдера при использовании фрагмента алкена в качестве диенофила

Кроме этого, после кипячения соединения **189г** в триизопропилбензоле в течение 22 ч был получен дигидропирановое производное моноазатрифенилена **194** с выходом 20 % [33] (Схема 60):

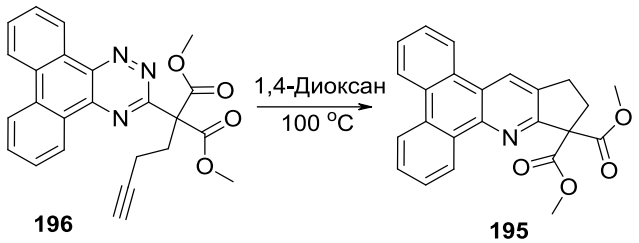
Схема 60.



189г **194**

Этими же авторами аналогичная стратегия была использована для получения замещенного циклопентеноазатрифенилен **195** при использовании в качестве исходного соединения триазатрифенилен **196** с выходом 84 %. [59] (Схема 62):

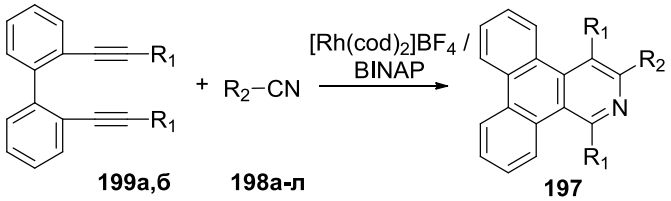
Схема 61.



196 **195**

Описан способ получения разнообразных замещенных азатрифениленов **197** с помощью каталитического [2+2+2]-циклоприсоединения между нитрилами **198а-л** и ацетиленами **199а,б** [60] Данное взаимодействие приводит к образованию продукта даже в условиях комнатной температуры (для **197а-и**), либо при использовании температуры 80°C с умеренными и хорошими выходами (Схема 62)

Схема 62.



199а,б **198а-л** **197**

199а R_1 = H
199б R_1 = Me

198а R_2 = Me
198б R_2 = n-Pr
198в R_2 = i-Pr
198г R_2 = Ph
198д R_2 = 4-$F_3CC_6H_4$
198е R_2 = 4-$MeOC_6H_4$
198ж R_2 = 4-NCC_6H_4
198з R_2 = $CH=CH_2$
198и R_2 = CO_2Et
198к R_2 = CH_2CN
198л R_2 = Bz

197аа-ал (40-88%),
197бг (52%)
197би (91%)

1.7 Фотолюминесцентное обнаружение нитроароматических соединений

Поиск и разработка новых методов обнаружения взрывных устройств (ВУ) и взрывчатых веществ (ВВ) представляет на текущий момент актуальную задачу для науки и техники ввиду все возрастающего уровня террористической угрозы. К настоящему времени имеются множество публикаций, включая обзоры, по методам обнаружения различных ВВ, а также отдельных компонентов смесей на их основе. Большое внимание уделяется поиску полинитроароматических соединений – основному компоненту большинства применяемых ВУ.

Из числа современных методов определения ВВ наиболее перспективным является использование различных фотолюминесцентных хемосенсоров [61].

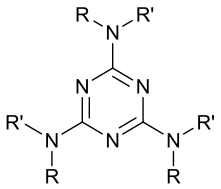
Благодаря возможности образовывать стабильные π-комплексы с полициклическими (гетеро)ароматическими соединениями нитроароматические соединения представляют собой типичные аналиты при обнаружении фотолюминесцентными методами. Плоская структура, а также наличие электроноакцепторных нитрогрупп в ароматическом цикле, понижающих энергию вакантных π^*-орбиталей, придает нитроароматическим соединениям способность принимать электроны при донорно-акцепторных (как правило, π-π) взаимодействиях с электронодонорными соединениями. Окислительная способность нитроароматических соединений возрастает с увеличением количества нитрогрупп, например, при гальванических измерениях значение потенциалов восстановления относительно водородного электрода понижается в ряду: нитробензол (НБ) (21.15 В), 2,4-динитротолуол (2,4-ДНТ) (20.9 В), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) (20.7 В) [62].

1.7.1 Полиядерные гетероароматические соединения

Введение атома азота пиридинового типа в ароматический цикл с одной стороны понижает его π-избыточность и способность образовывать π-π-комплексы с нитроароматическими соединениями. С другой стороны, образованный гетероцикл может служить удобной платформой для создания эффективного фотолюминесцентного хемосенсора путем объединения π-избыточных рецепторных и флуорофорных фрагментов в одну молекулу, а также усиления рецепторных свойств молекулы путем создания π-сопряженных донорно-акцепторных ансамблей.

Например, представлен [63] фотолюминесцентный хемосенсор **200** для пикриновой кислоты, полученный на основе 1,3,5-триазинов, замещенных фрагментами 9Н-карбазола

и N,N-дифениламина. Изменение соотношения фрагментов карбазола и дифениламина в составе триазина привело к интенсивной широкополосной флуоресценции хемосенсоров в растворах, а также к проявлению интенсивной узкополосной фотолюминесценции в кристаллическом состоянии со значениями гипсохромных сдвигов до 75 нм. Интенсивное тушение люминесценции наблюдалось при флуоресцентном титровании хемосенсоров. Значения констант Штерна-Фольмера достигали 10^7 M^{-1} в растворе.

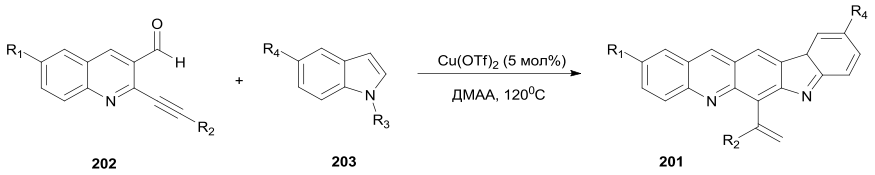


NRR' = 9-карбазолил;
N,N-дифениламин

200

Индийские ученые предложили хемосенсоры **201,** полученные на основе хино[2,3-*b*]карбазолов, фотолюминесцентные в твердом состоянии и способные к детектированию нитроароматических соединений (Схема 63). Полученные при помощи взаимодействия между производными хинолина **202** и индола **203** соединения показали интенсивное тушение фотолюминесценции ($\lambda_{ем}^{max}$ = 385 нм) в растворах в присутствии 2,6-ДНТ и ТНТ. Авторы предполагают, что данные соединения могут впоследствии применяться для фотолюминесцентного обнаружения нитросодержащих ВВ [64].

Схема 63.



202 **203** **201**

Группа О.Н. Чупахина опубликовала данные о хемосенсоре **204** (Рисунок 1), который был получен в результате прямого введения фрагментов индола в 3-арил-1,2,4-триазин-5(4Н)-оны в присутствии напроксена. Авторы заявляют о возможном применении данного соединения для фотолюминесцентного обнаружения 2,4-динитротолуола и пикриновой кислоты в растворах. Значения констант Штерна-Фольмера, полученные при флуоресцентном титровании хемосенсора **204** в присутствии данных соединений, достигали до $5x10^4$ M^{-1} [65].

Высокая эффективность полученных хемосенсоров по отношению к нитроароматическим соединениям, по-видимому, обусловлена участием в комплексообразовании нескольких типов нековалентных взаимодействий, приводящих к увеличичению устойчивости комплекса «хемосенсор-нитросоединение».

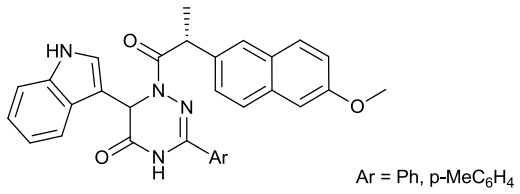


Рисунок 1 – Структура хемосенсора **204**

Из литературных данных известно, что на эффективность тушения фотолюминесценции влияет скорость переноса электрона от хемосенсора, являющегося донором, к нитроароматическому соединению, т.е. акцептору. Введение фрагментов кислот Льюиса, например, металлов или азиниевых катионов, в состав хемосенсора может привести к увеличению эффективности такого взаимодействия [66]. Ароматические полинитросоединения несут в своем составе фрагменты оснований Льюиса (атомы кислорода нитрогрупп) и таким образом Льюисово взаимодействие с катионами и другими кислотами Льюиса будет ускорять электронную коммуникацию «донор-акцептор» и интенсифицировать процесс тушения фотолюминесценции.

Данный принцип работы используется мономерным хемосенсором на основе азатрифенилена, разработанный группой О.Н. Чупахина. В присутствии нитроароматических соединений происходит интенсивное тушение фотолюминесценции хемосенсора **205**. Также показана возможность получения устойчивых солей Льюиса **205** (Рисунок 2) в твердой фазе при изучении совместной кристаллизации хемосенсора в присутствии пикриновой кислоты.

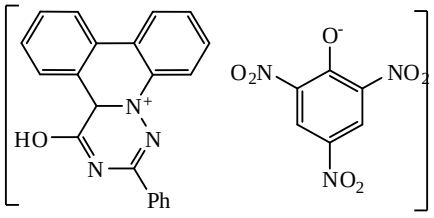


Рисунок 2 – Соединение **205**

Индийские авторы для визуального обнаружения ТНТ и ПК получили трис-имидазолиевые соли **206** (Рисунок 3)**.** Фотолюминесцентное титрование в растворах ($\lambda_{ем}^{max}$ = 399, 422, 446 нм) в присутствии пикриновой кислоты (предел обнаружения до 352 ppb) демонстрировало тушение флуоресценции статического характера с константами от K_{SV} = 3.3-3.8x10^4 M^{-1}. По мнению авторов высокая эффективность хемосенсора **206** для обнаружения ПК обусловлена возможностью образования солей (Льюиса) между пикрат-анионом и молекулой **206** (что было подтверждено данными РСА для комплекса «**206а**-2ПК»), а также π-π-взаимодействием между нитроароматическим ядром ПК и антраценом. Данные DFT-расчетов в основном состоянии показали возможность межмолекулярного переноса заряда от ПК к **206** [67].

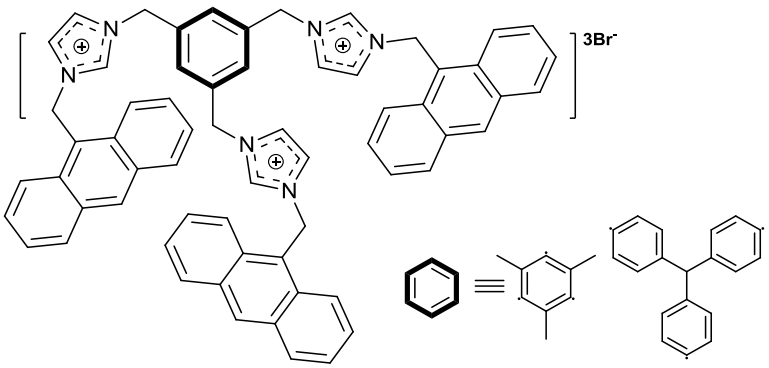


Рисунок 3 – Соединение **206** **(а)** **(б)**

Аналогичный принцип действия используется флуоресцентными красителями **207** (Рисунок 4), полученных на основе производных ксантена и введенные в сенсорные матрицы. Добавление ТНТ и его производных (1,3,5-ТНБ) в растворах ДМФА приводило к тушению флуоресценции сенсоров за счет PET-процесса и эффекта «внутреннего фильтра». Авторы заявляют, что уникальность обнаружения заключается в том, что донорами электронов выступают нитроароматические соединения, а акцепторами – молекулы красителя [68].

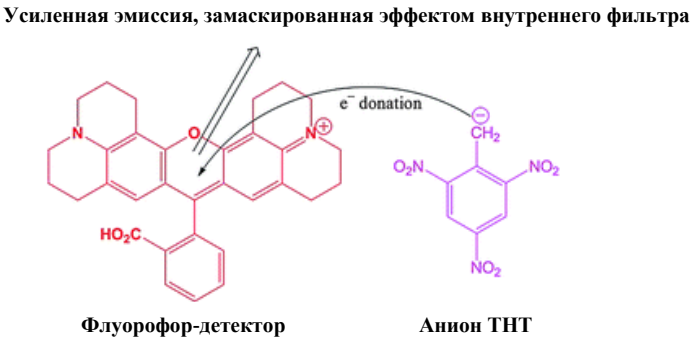


Рисунок 4 – Принцип работы сенсора **207** для обнаружения ТНТ

Группа К.Жанга синтезировала соединения **208** (Рисунок 5) на основе различных олигофенотиазинов (n = 3-5) с целью получения хемосенсоров для фотолюминесцентного обнарудения нитроароматических соединений.

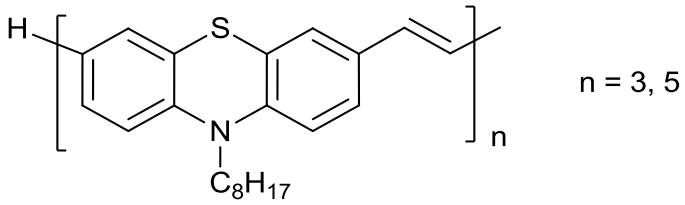


Рисунок 5 – Соединение **208**

Авторы выбрали такие соединения из-за их низкого значения потенциалов восстановления и исходя из их электронизбыточности [69,70], что обусловливает способность к донорно-акцепторному взаимодействию с нитроароматическими соединиями с образованием молекулярных комплексов. В итоге наблюдалось интенсивное тушение зеленой фотолюминесценции [71] за счет PET-процесса. Флуоресцентное титрование **208** в растворах действием нитроароматических соединений привело к статическому тушению флуоресценции, что определяется высоким значением констант тушения (K_{sv} = 4-5x10^3 M^{-1} (ТНТ), K_{sv} = 3.2–3.6x10^3 M^{-1} (ДНТ), K_{sv} = 3.0–3.5x10^3 M^{-1} (*n*-нитротолуол, НТ)), изменениями профилей спектрлв поглощения соединений **208** (образование молекулярного комплекса с нитроароматическими соединениями), а также постоянностью значений времени жизни флуоресценции **208** при увеличении концентрации нитроароматических соединений.

Кроме того, наличие длинных алкильных фрагментов у хемосенсоров **208** привело к их способности образовывать пленочные структуры на твердых поверхностях. Полученные таким образом материалы обнаруживают ТНТ (4 ppb) и ДНТ (40 ppb) в воздухе. Использование других нитроароматических соединений, включая типичные органические растворители (*n*-нитрофенол, 2,4-динитрофенилгидразин), не оказало существенного влияния на тушение флуоресценции **208** [72].

Выводы на основе анализа литературных данных

Анализ литературных данных продемонстрировал возможность применения разнообразных методов для получения азагетероциклов-аналогов 2,2’-бипиридина, структура которых включает фрагменты пиридил(изо)хинолинов, фрагменты

полиароматических соединений, а также азааналогов полиароматических соединений (таких как азатрифенилены) и др. Кроме того, большое внимание в литературе уделено взаимодействию литиевых интермедиатов с гетероциклами различного типа как эффективному методу функционализации широкого спектра соединений, в частности, производных 1,2,4-триазина.

Большую часть представленных взаимодействий осуществляют с использованием дорогостоящих и труднодоступных реагентов и/или катализаторов, либо же реакции проводят в жестких условиях – это примеры различных реакций кросс-сочетания, гетероциклизации, циклоприсоединения и др. В тоже время методы получения подобных соединений из легкодоступных реагентов или с применением простых процедур описаны в недостаточной степени.

Одной из многочисленных областей применения гетероциклических соединений является их использование в качестве сенсоров для обнаружения нитроароматических соединений. Метод основан на явлении тушения флуоресценции гетероциклического флуорофора при увеличении концентрации нитроароматических соединений в растворе. Приведены примеры подобных сенсоров и описаны их фотофизические свойства.

Обзор не претендует на полный охват всех имеющихсялитературных данных; его целью является именно рассмотрение основных путей синтеза рассматриваемых структур и представление основных примеров гетероциклических фотолюминесцентных хемосенсоров.

2. Синтез 2,2’-бипиридинов и их аннелированных аналогов

Работа посвящена методам синтеза и исследованию фотофизических и координационно-химических свойств таких соединений, как:

- 1-(пиридин-2-ил)изохинолины и 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолины;
- функционализированные 2,2’-бипиридины с остатками полиароматических аренов (пирен, фенантрен, трифенилен);
- функционализированные 2,2’-бипиридины с остатками арилацетиленов и арилвинилов
- 2-гетарил-5-фенилпиридины;
- пиридилмоноазатрифенилены (2-(пиридин-2-ил)дибензо[*f,h*]хинолины) с расширенной системой сопряжения и (бензо)хинолинмоноазатрифенилены (2-((бензо)хинолин-2-ил)дибензо[*f,h*]хинолины

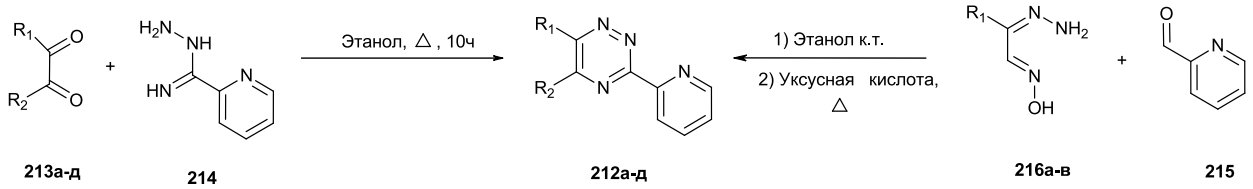
В рамках работы приводятся результаты исследования способности моноазатрифениленов выступать в качестве сенсоров на нитроароматические соединения (пикриновая кислота, 2,4-ДНТ, ТНТ) и в качестве индикатора на катионы Zn^{2+}.

2.1. Синтез 1-(пиридин-2-ил)изохинолинов

Изохинолины и тетрагидроизохинолины являются важным классом гетероциклов из-за их широкого распространения в соединениях природного происхождения. Производные изохинолина обладают различной биологической активностью [73], в том числе анти-ВИЧ [74] и противомалярийной [75], используются для блокировки ионных каналов [76], действуют как агонисты дофамина [77] и присутствуют в некоторых алкалоидах [78]. Пиридилзамещенные изохинолины широко используются в качестве лигандов для катионов меди [79], как хиральные катализаторы [80] и фосфоресцирующие излучатели для OLED [81].

Удобными прекурсорами для получения (3),4-(ди)арил-1-(пиридин-2-ил)изохинолинов **211** являются (5),6-(ди)арил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазины **212**, которые были синтезированы по известной реакции циклоконденсации между диарил-1,2-дионом **213а-д** и амидразоном **214**, а также в результате взаимодействия пиридин-2-карбоксальдегида **215** с гидразонами изонитрозоацетофенона **216а-в** с последующей циклизацией при кипении в уксусной кислоте (Схема 64).

Схема 64.



213а-д **214** **212а-д** **216а-в** **215**

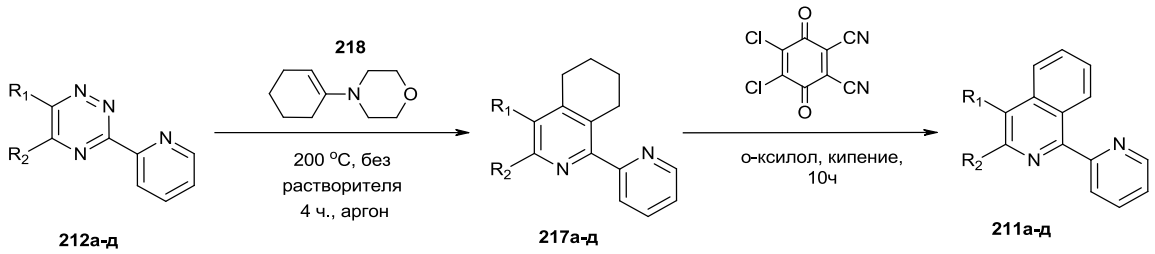
212а R_1 = 4-Tol R_2 = H
212б R_1 = 4-ClC_6H_4 R_2 = H
212в R_1 = 4-BrC_6H_4 R_2 = H
212г R_1 = H R_2 = Ph
212д R_1 = Ph R_2 = Ph

Данное исследование по получению 1-(пиридин-2-ил)изохинолинов началось с изучения условий реакции получения тетрагидроизохинолинов **217**. Из литературных источников известно, что для получения производных пиридина из соответствующих 1,2,4-триазинов могут быть эффективно использованы различные диены. Для большинства примеров описано взаимодействие 1,2,4-триазинов и енаминов пирролидина [82, 83] как метод получения соответствующих продуктов. И лишь в очень немногих случаях для аналогичных целей использовался 1-морфолиноциклогексен [84, 85].

При использовании 1-морфолинциклогексена **218** в качестве диенофила выход продукта **217** зависит от соотношения реагентов и температуры реакции. Так, кипячение соответствующих 1,2,4-триазинов **212** и 1-морфолиноциклогексена (1-5 экв.) в ароматических растворителях (толуол, *о*-ксилол) дают соответствующие тетрагидроизохинолины **217** с выходами менее 25%. Процедура [86], осуществляемая без участия растворителя, но при том же соотношении реагентов в инертной атмосфере и температуре 195-200°С, оказалась гораздо более эффективной: целевые тетрагидроизохинолины **217** были выделены с выходами 37-54%. При этом, продукты были очищены перекристаллизацией без использования колоночной хроматографии.

Последующая ароматизация соединений **217** с помощью 10% палладия на углероде в условиях отсутствия растворителя привела к изохинолинам **211** только с выходами 10-15%. При этом, процесс сопровождается значительным осмолением реакционной массы. Гораздо более эффективной оказалась ароматизация с помощью DDQ в ароматических растворителях. Например, кипячение соединений **217** в *о*-ксилоле привело к образованию изохинолинов **211** с выходом до 68% (Схема 65).

Схема 65.



			Выход **217**, %	Выход **211**, %
212а	R_1 = 4-Tol	R_2 = H	40	63
212б	R_1 = 4-ClC_6H_4	R_2 = H	44	67
212в	R_1 = 4-BrC_6H_4	R_2 = H	38	59
212г	R_1 = H	R_2 = Ph	37	51
212д	R_1 = Ph	R_2 = Ph	54	68

Структуры полученных тетрагидроизохинолинов **217а-д** и изохинолинов **211а-д** были подтверждены методами ЯМР и масс-спектрометрии. В частности, в спектрах ЯМР ^{1}H изохинолинов **211** отсутствуют сигналы протонов алифатического фрагмента циклогексена (Рисунок 8), так же как и сигналы sp^3-гибридных атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C. Кроме того, строение соединений **217в,д** (Рисунок 6) и кадмиевых комплексов лигандов **211г,д** (Рисунок 7) подтверждено данными РСА

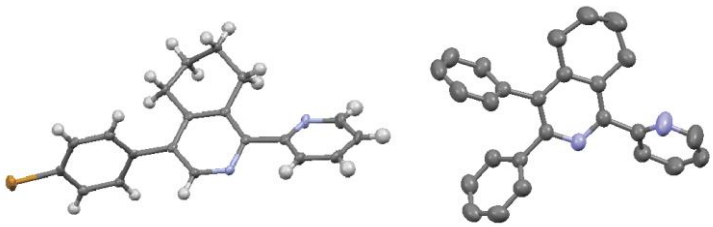


Рисунок 6 – Структуры соединений **217в** (слева) и **217д** (справа) по данным РСА

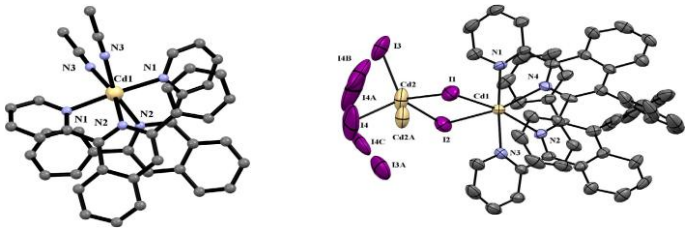


Рисунок 7 – Структуры кадмиевых комплексов лигандов **211г** (слева) и **211д** (справа) по данным РСА

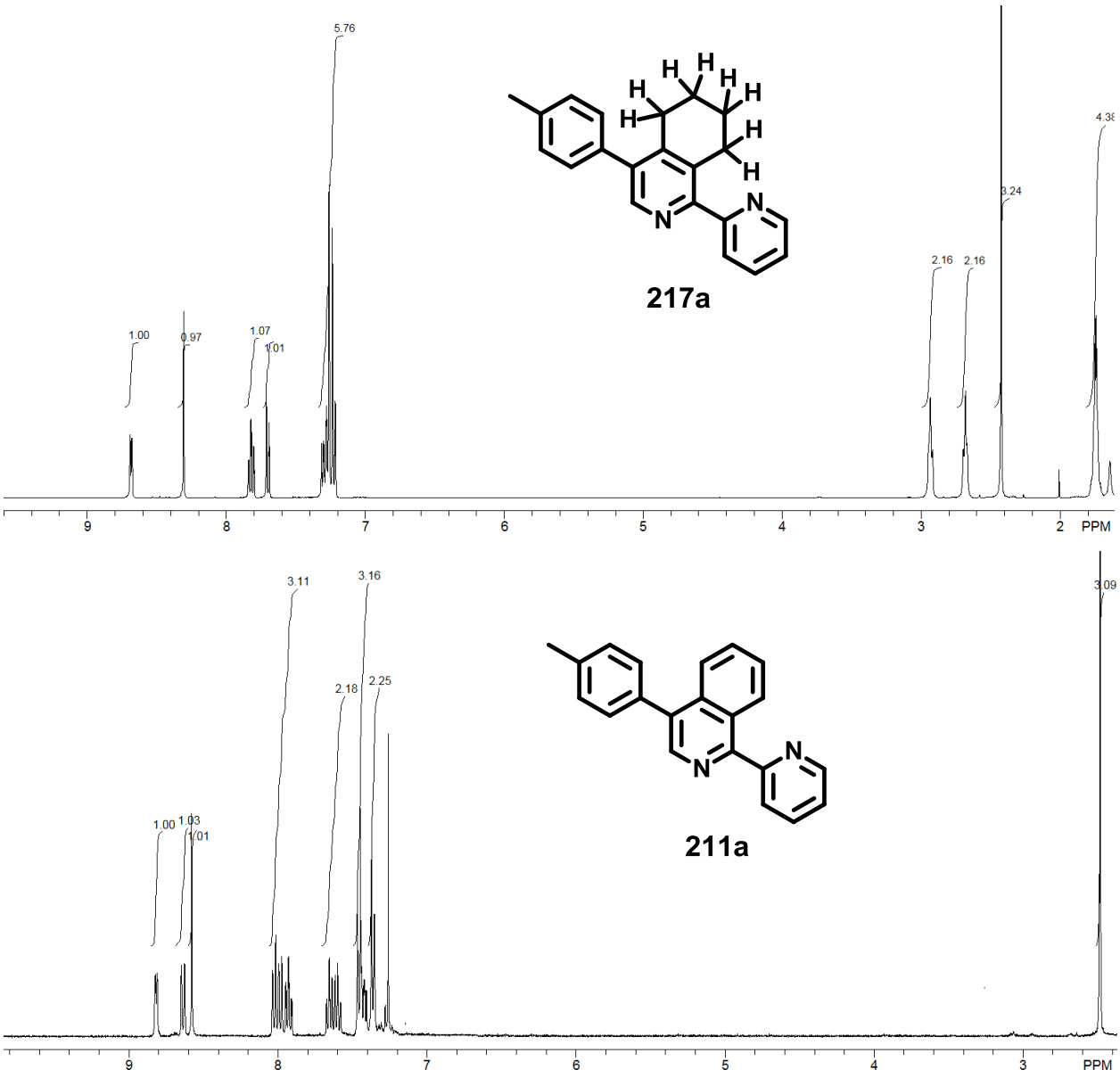


Рисунок 8 – Спектры ЯМР ^{1}H соединений **217а** и **211а**

Несмотря на то, что синтез соединения **217д** ранее сообщался R. Ziessel и соавторами [87], их спектральные данные отличаются от полученных нами. В частности, в спектре ^{13}C ЯМР соединения **217д** были обнаружены сигналы всех 18 ароматических атомов углерода в сравнении с 15 атомами углерода, о которых сообщил R. Ziessel и соавторы. Кроме того, ^{1}H ЯМР спектр продукта **217д**, полученного нами, содержал характерный синглет протона у атома С4 изохинолиновой системы в области 8.15 м.д. и несколько мультиплетов для других протонов, в то время как R. Ziessel и соавторы сообщили о широком мультиплете этого соединения.

Таким образом, проведенное нами исследование предоставило более достоверные результаты на примере соединения **217д,** нежели результаты группы R. Ziessel.

2.2. Синтез 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолинов

В настоящее время фторорганические соединения представляют значительный интерес из-за их перспективных свойств. В частности, ранее было обнаружено, что введение атомов фтора в состав разных хромофоров, как правило, улучшает их фотофизические характеристики. Например, наблюдается увеличение квантового выхода и времени жизни фотолюминесценции, а также имеет место длинноволновый сдвиг максимумов поглощения и испускания [88,89]. В связи с этим фторсодержащие лиганды используются в ряде фосфоресцирующих эмиттеров для органических светоизлучающих диодов (OLED) [90], а введение фторсодержащих поли(гетеро)ароматических систем [91], в том числе и хинолинов, в состав компонентов OLED, значительно повышает эффективность последних. Кроме того, было показано, что введение атомов фтора в структуру фотолюминесцентных хемосенсоров улучшает их способность обнаруживать нитроароматические соединения [92]. Также следует отметить, что хинолиновое кольцо часто присутствует как в биологически-активных соединениях природного происхождения, так и и в большом количестве синтетических физиологически активных препаратах [93-94]. Зачастую введение атомов фтора в структуру хинолинового фрагмента значительно увеличивает биоактивность терапевтического препарата [95]. Наиболее известными фторхинолиновыми антибиотиками являются ципрофлоксацин и фторпримахин.

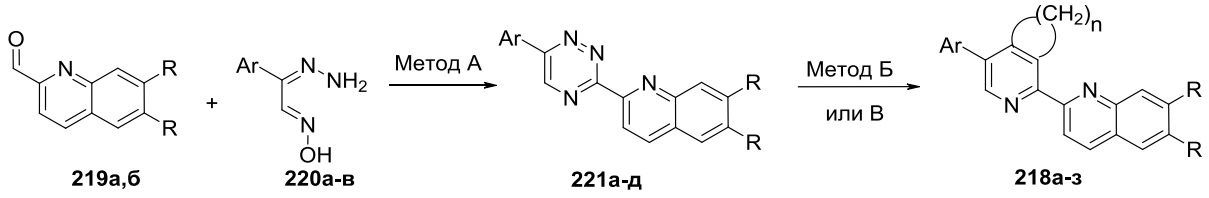
Особый интерес для координационной химии и фотохимии представляют производные 2-(пиридин-2-ил)хинолинов, поскольку они являются лигандами 2,2'-бипиридинового типа с расширенной системой сопряжения [96]. Аннелирование дополнительных колец, как правило, приводит к улучшению фотофизических характеристик соединений, а именно к длинноволновому смещению максимумов поглощения и испускания в сравнении с аналогичными 2,2'-бипиридинами.

Описанный в предыдущей главе подход, заключающийся в первоначальном получении 1,2,4-триазиновых прекурсоров и последующем их превращении в целевые соединения, был использован и для получения 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолинов **218а-з** (Схема 66).

В качестве исходных соединений были использованы незамещенный хинолин-2-карбальдегид **219а**, его 6,7-дифторсодержащий аналог **219б**, а также производные гидразонов изонитрозоацетофенона **220а-в** (Схема 66). 1,2,4-Триазиновые прекурсоры **221** целевых соединений были получены с использованием оптимизированной процедуры

(Метод А) [17]. Наличие атомов фтора в исходных субстратах не оказало влияния на ход реакций, а выходы продуктов **221** составили 52-60% (для альдегида **219а**) и 50-72% (для альдегида **219б**). Последующее взаимодействие с 2,5-норборнадиеном **222** или 1-морфолинциклопентеном **223**, выступающими в качестве дифенофилов при осуществлении реакции аза-Дильса-Альдера, привело к трансформации 1,2,4-триазиновых прекурсоров **221** в 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолины (соединения **218а-з**). При этом взаимодействие протекает одинаково эффективно для 1,2,4-триазинов, несущих как незамещенный, так и дифторзамещенный хинолиновый заместитель – в обоих случаях изменения направления реакции или образование побочных продуктов отсутствуют. В зависимости от диенофила применялись различные условия реакции. Так, взаимодействие с 2,5-норборнадиеном **222** проводили в среде высококипящего *о*-ксилола (Метод Б), тогда как взаимодействие с 1-морфолинциклопентеном **223** протекало при 200°С, в условиях отсутствия растворителя и в инертной атмосфере (Метод В).

Схема 66.



219а,б **220а-в** **221а-д** **218а-з**

219а R = H
219б R = F

220а Ar = Ph
220б Ar = 4-FPh
220в Ar = 4-MeOPh

221а Ar = Ph	R = H	60%	
221б Ar = 4-FPh	R = H	63%	
221в Ar = 4-MeOPh	R = F	50%	
221г Ar = Ph	R = F	52%	
221д Ar = 4-FPh	R = F	74%	

218а Ar = Ph	R = H	n = 3	70%	
218б Ar = 4-FPh	R = H	n = 3	73%	
218в Ar = 4-MeOPh	R = F	n = 0	75%	
218г Ar = Ph	R = F	n = 0	90%	
218д Ar = 4-FPh	R = F	n = 0	78%	
218е Ar = 4-MeOPh	R = F	n = 3	80%	
218ж Ar = Ph	R = F	n = 3	76%	
218з Ar = 4-FPh	R = F	n = 3	75%	

Реагенты и условия:
А. 1) Этанол, 20°С, 10ч; 2) уксусная кислота, 118°С, 5 мин;
Б. 2,5-норборнадиен, о-ксилол, 143°С, 18ч;
В. 1) 1-морфолинциклопентен, без растворителя, 200°С, 3ч; 2) Ацетонитрил, 20°С, 2ч

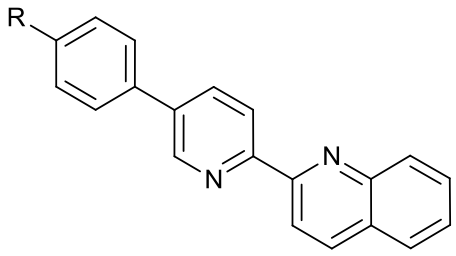
Структуры соединений **221** и **218** были подтверждена на основе данных спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, спектры ЯМР ^{1}H соединений **221а,б** и **218а,б** демонстрируют характерные сигналы хинолинового фрагмента: мультиплеты для протонов в положениях 5 и 8 (вследствие спинового взаимодействия ядер ^{1}H и ^{19}F) и два дублета протонов в положениях С3 и С4. Наблюдаются также сигналы протонов ароматического заместителя и пиридинового кольца. Кроме того, в случае продуктов **218а,б и 218е-з** наблюдаются сигналы протонов циклопентенового фрагмента в области резонанса алифатических протонов. Спектры ЯМР ^{19}F соединений **221в-д** и **218в-з** содержат два дублета атомов фтора хинолинового фрагмента, а синглеты атомов фтора ароматического заместителя присутствуют в

спектрах соединений **221б** и **218б,д**. Спектры ЯМР ^{13}C фторсодержащих соединений, характеризуются расщеплением ряда сигналов вследствие спинового взаимодействия ядер ^{13}C и ^{19}F, в результате чего они представляют собой дублет или дублет дублетов.

2.3. Фотофизические свойства хинолинов

Были проанализированы результаты фотофизических измерений полученных лигандов (Рисунок 10, таблица 6).

Согласно литературным данным [17] фенилпиридинхинолин **224а** (Рисунок 11), не содержащий заместителей, показывает чрезвычайно слабую флуоресценцию, которую можно объяснить значительным вкладом n-π-перехода в его возбужденном состоянии.



224а R = H
224б R = MeO

Рисунок 9 – Соединение **224а,б**

Введение атомов фтора в хинолиновый фрагмент и в ароматический заместитель привело к увеличению квантового выхода флуоресценции с 1.2% у **224** до 4.1-4.6% у **218г,д**. Наоборот, в случае соединений **224б** и **218в**, содержащих метоксифенильный заместитель, введение атомов фтора привело к понижению квантового выхода у **218в** по сравнению с **224б** (с 65% до 55%). Во всех случаях максимумы спектров поглощения остались практически без изменений, в то время как для максимумов испускания после введения атомов фтора наблюдался небольшой (менее 6 нм) длинноволновый сдвиг. Стоит также отметить, что аннелирование к пиридиновому кольцу циклопентенового фрагмента (соединения **218а-б** и **218е-з)** привело к существенному увеличение квантовых выходов флуоресценции. Кроме того, наряду с увеличением квантовых выходов флуоресценции, для соединений **218а,б,е-з** наблюдался большой батохромный сдвиг максимумов испускания в сравнении с ранее описанными пиридилхинолинами **224а,б**. Введение атомов фтора, наоборот, приводит к понижению квантового выхода флуоресценции, например с 49.1% (соединение **218а**) до 20.9% (соединение **218г**) или 13.5% (соединение **218з**).

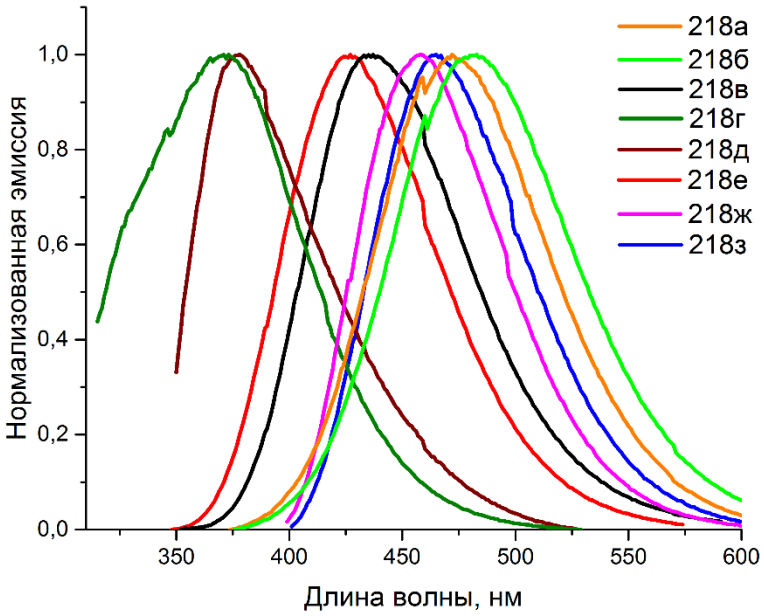


Рисунок 10 – Спектры эмиссии соединений **218а-з**

Таблица 6 – Фотофизические свойства соединений **218а-з**

Соед	λ_{max} абс	λ_{max} э	Ф, %
218а	202, 259, 282^{пл}, 340, 351^{пл}	472	49.1
218б	202, 259, 283^{пл}, 340, 352^{пл}	483	43.4
218в	195, 220^{пл},247, 320^{пл}, 341	437	55
218г	197, 219^{пл},262, 303пл, 310, 326, 340	372	4.1
218д	196, 203пл, 216пл, 261, 306пл, 310, 340	376	4.6
218е	195, 217, 244, 312, 331	426	33.5
218ж	198, 220, 258, 302^{пл}, 309, 324, 337	458	20.9
218з	199, 219, 258, 308, 324, 337	464	13.5

2.4. Получение замещенных 2,2’-бипиридинов комбинацией S_N^H-процессов и реакций аза-Дильса-Альдера в 6-фенил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазине

2,2'-Бипиридины, содержащие фрагмент полиароматических аренов (пирен, антрацен, нафталин и т.д.), благодаря своим фотофизическим свойствам [97], а также способности связывать катионы металлов и ДНК, широко используются в качестве перспективных компонентов для фотохимиотерапевтических препаратов [98], компонентов для солнечных элементов [99], хемосенсоров для различных аналитов,

например, кислорода [100] или катионов металлов [101, 102]. Кроме того, представляют интерес и электрохимические свойства полиароматических олигопиридинов [103].

Благодаря своей π-дефицитности 1,2,4-триазины способны вступать в реакции нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) с широким кругом нуклеофилов через образование стабильных σ-аддуктов с их с последующей ароматизацией [17]

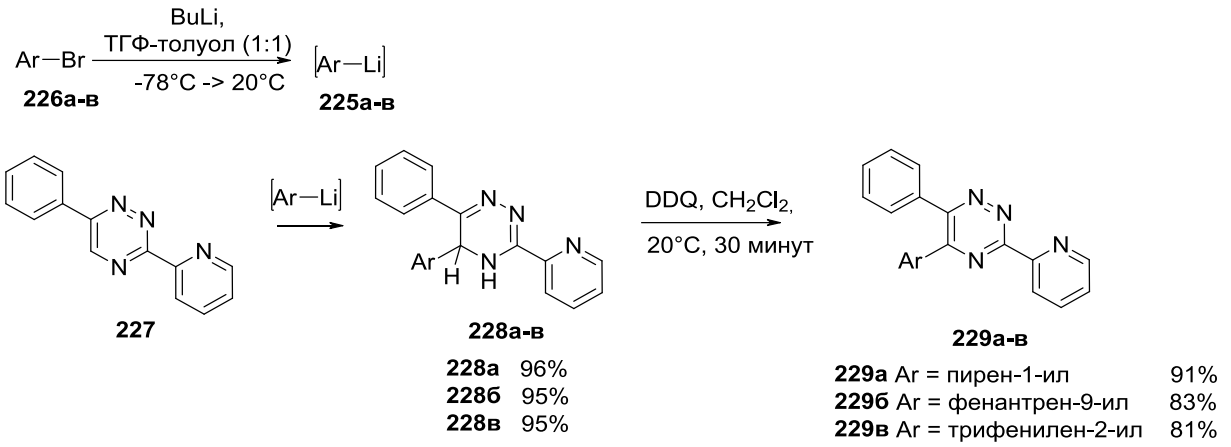
В рамках работы данный тип взаимодействия был использован для получения 1,2,4-триазиновых прекурсоров 2,2'-бипиридинов, содержащих полиароматические фрагменты (пирен, фенантрен и трифенилен) в положении C5 (Схема 67). В качестве нуклеофилов выступали литиевые соли аренов **225а-в**, полученные *in situ* из соответствующих монобромаренов **226а-в**.

1-Бромпирен **226а** [104] и 9-бромфенантрен **226б** [105] были получены путем бромирования соответствующих аренов. Процедура синтеза 2-бромтрифенилена **226в** [106] была модифицирована: продукт монобромирования был получен только после продолжительного перемешивания трифенилена с бромом в 1,2-дихлорметане при комнатной температуре. Взаимодействие триазина **227** с ариллитиевыми солями **225а-в** привело к образованию стабильных σ-аддуктов **228** с выходами до 96% (Схема 67). Наиболее практичное соотношение для **227**:ArLi составило 1:1.25, приводящее к полной конверсии триазина **227**, в то время как непрореагировавший избыток ArLi после обработки метанолом превращался обратно в соответствующий арен, легко отделяемый от продукта флеш-хроматографией. Использование sec-BuLi при этом оказалось более эффективным по сравнению с BuLi, который приводил к образованию примесей N-бутилированных 1,2,4-триазинов, что было подтверждено данными масс-спектрометрии (электроспрей).

Структура соединений **228** была подтверждена данными ЯМР ^{1}H и ^{13}C, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Наличие в спектрах ЯМР ^{1}H соединений **228** сигнала NH-протона в виде однопротонного синглета в области 11-12 м.д., сигнала C5-H фрагмента у sp^3-гибридизованного атома углерода в виде однопротонного синглета в области 6.22-7.00 м.д. и наличие в спектрах ЯМР ^{13}C сигнала sp^3-гибридизованного атома углерода в области 54.9-57.7 м.д. однозначно подтверждает образование аддуктов с приписываемой структурой.

Ароматизация аддуктов **228** была успешно реализована кипячением с DDQ. Продукты **229** легко разделились при помощи колоночной хроматографии с использованием окиси алюминия с выходами до 91%. Структуры продуктов **229** были подтверждены данными ^{1}H и ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрии и элементарного анализа.

Схема 67.



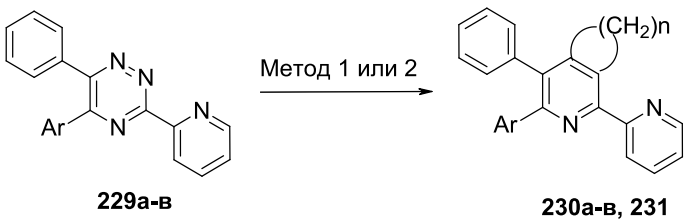
Продукты **229а-с** были выделены с использованием колоночной хроматографии.

Целевые 2,2'-бипиридины **230а-в** и **231** с остатками полиаренов были получены в ходе реакции аза-Дильса-Альдера образованных триазинов **229а-в** с диенофилами (кипячение с 2,5-норборнадиеном **222** в *о*-ксилоле или взаимодействие с морфолинциклопентененом **223** в отсутствие растворителя при 200°C) (Схема 68). Продукты **230а-в** были выделены колоночной хроматографией, тогда как для очистки соединения **231** оказалась весьма эффективна перекристаллизация.

Структура полученных соединений подтверждена методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Следует отметить, что из-за относительно низкой растворимости полиарензамещенных бипиридинов использование циклопентенаннелированных аналогов выглядит привлекательнее по причине повышения растворимости целевых лигандов и их металлокомплексов.

Схема 68.



Реагенты и условия:
Метод 1: 2,5-норборнадиен, о-ксилол, 143°C, 18 часов (для **230а-в**);
Метод 2: 1-морфолиноциклопентен, о-ксилол, 143°C, 10 ч (для **231**)

2.5. Получение арилэтинил- и арилвинил-1,2,4-триазинов

Гетероциклические производные ацетиленов представляют значительный практический интерес при решении различных задач. В частности, они могут быть использованы в различных вариантах реакций гетероциклизации [107]; фрагмент ацетилена может участвовать во внутримолекулярных реакциях аза-Дильса-Альдера при получении конденсированных структур [108], они применяются в области клик-химии [109]. Также через ацетиленовый фрагмент могут быть присоединены различные (поли)ароматические структуры с целью расширения системы сопряжения хромофоров [110]. Кроме этого, производные ацетиленов могут использоваться для получения полимеров различного назначения [111, 112].

В отличие от ариллитевых солей **225а-в** литийарилацетилены, получаемые *in situ* из соответствующих арилацетиленов **232**, при взаимодействии с 6-фенил-3-(пиридил-2-ил)-1,2,4-триазинами **227а,б** в результате реакции S_N^H, ведут себя несколько иначе. Так при проведении реакции в условиях, используемых для полиаренов (см. раздел 2.4), вместо ожидаемых продуктов присоединения ацетиленов по положению С5 триазина (σ-аддукты **233)** в качестве основных продуктов были получены 6-арил-5-арилвинил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазины **234а-г** (Схема 69), структуры которых были подтверждены данными ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В частности, в спектре ЯМР ^{1}H продуктов **234** в области резонанса ароматических протонов присутствуют два однопротонных дублета с константами J = 15.6 Гц, что соответствует сигналам *транс*-стильбенов **234** (Рисунок 11). Дополнительным фактором, свидетельствующим об образовании продуктов строения **234** вместо ожидаемых **233**, является отсутствие в спектрах ЯМР ^{13}C сигналов sp-гибридных атомов углерода в области 90-100 м.д.

Тем не менее, образование σ^H-аддукта **234** все же наблюдалось по ходу реакции триазина **227а** с фенилацетиленом **232а**, хоть и в следовых количествах, о чем свидетельствует наличие второго сигнала протонов пиридин-2-ила и сигналов ароматической части в спектре ЯМР ^{1}H, а также сигналов протонов С-Н у углерода С5 (5.89 м.д.) и NH-протона (10.45 м.д). Для доказательства образования аддукта **233** смесь соединений **234а** и **233** без разделения подвергали действию окислителя (DDQ) при комнатной температуре и полученные продукты **234а** и **235** были выделены в виде отдельных соединений с помощью колоночной хроматографии.

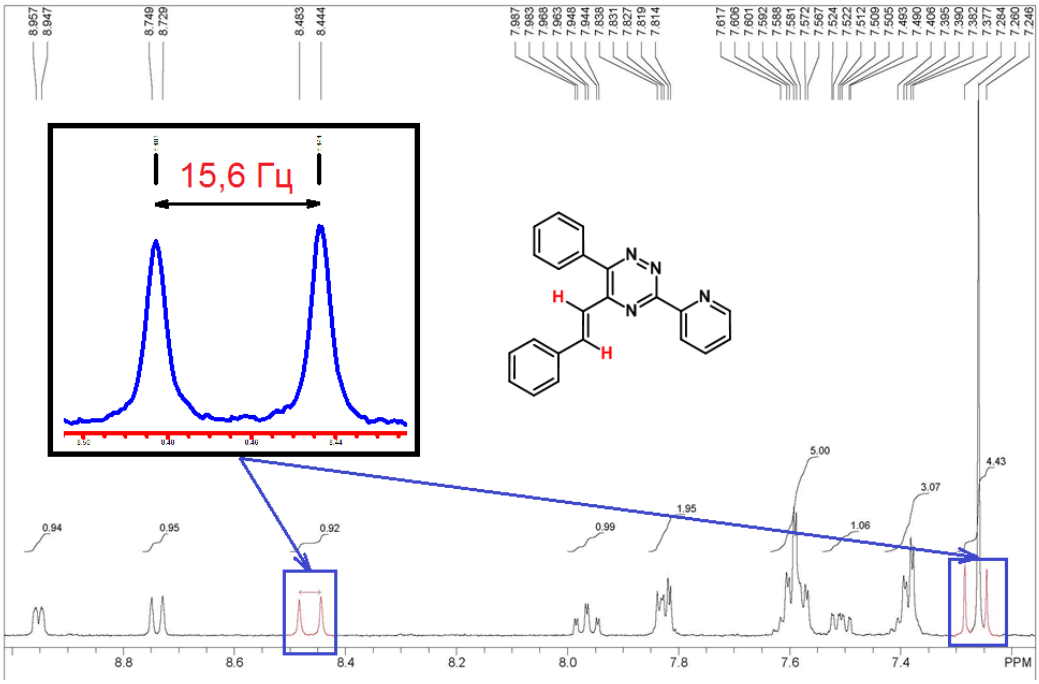
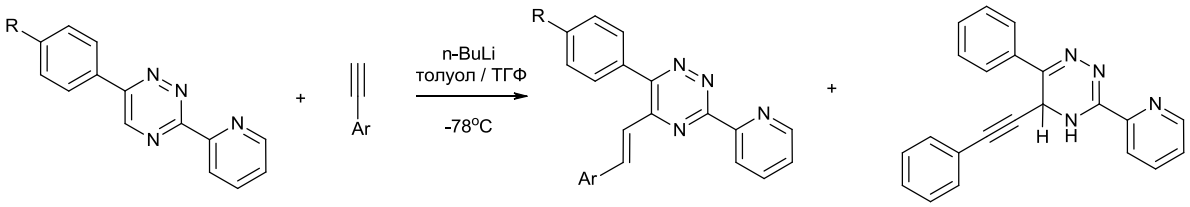


Рисунок 11 – ^{1}H ЯМР спектр соединения **234a**

Схема 69.



227а,б | **232а-г** | **234а-е** | **233 (следы)**

227а R = H
227б R = MeO

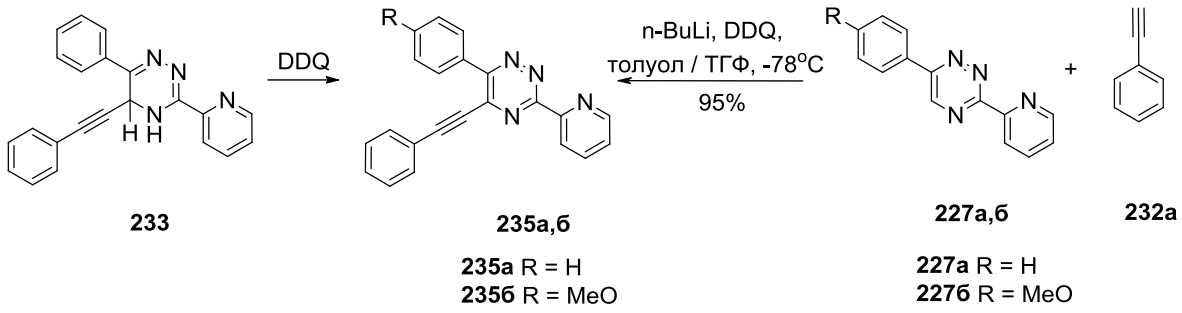
232а Ar = Ph
232б Ar = 4-MeOPh
232в Ar = 4-C_8H_{15}Ph
232г Ar = Пирен-2-ил

234а	R = H	Ar = Ph	90%
234б	R = H	Ar = 4-MeOPh	96%
234в	R = H	Ar = 4-C_8H_{15}Ph	40%
234г	R = H	Ar = Пирен-2-ил	80%
234д	R = MeO	Ar = Ph	89%
234е	R = MeO	Ar = MeOPh	86%

Структуры соединений **235а,б** были подтверждены методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В частности, в спектрах ^{13}C ЯМР-спектроскопии соединений **25** наблюдались сигналы sp-гибридных атомов углерода в области 90-100 м.д., подтверждающих наличие именно тройной C≡C связи.

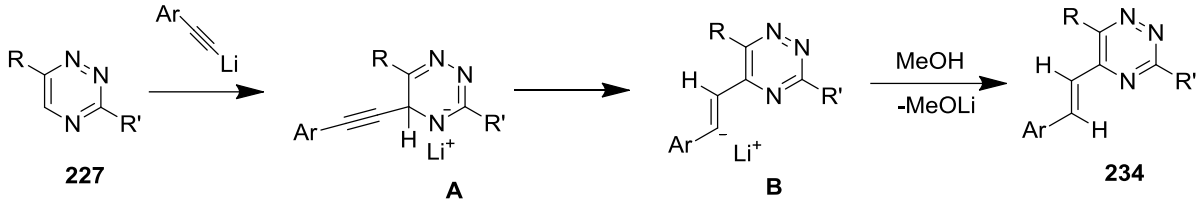
Более того, количественное образование продуктов **235а,б** наблюдается при добавлении раствора DDQ в толуоле непосредственно в реакционную смесь сразу после смешения литий арилацетилена и триазина **227а,б** (Схема 70).

Схема 70.



Для описанного взаимодействия был предложен предполагаемый механизм реакции (Схема 71).

Схема 71.

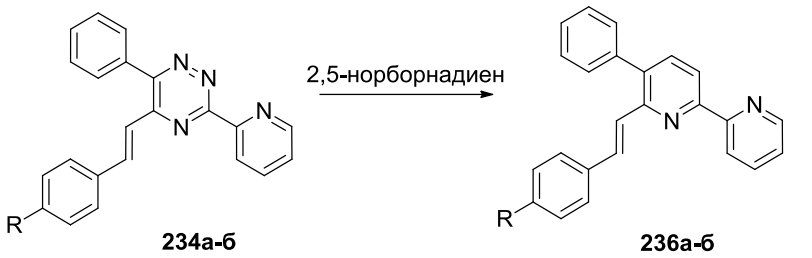


Поскольку взаимодействие осуществляется в безводных условиях (в противном случае стабильное существование литиевой соли ацетилена и, как следствие, его дальнейшая нуклеофильная атака невозможны), было сделано предположение об образовании аддукта **A**, в котором происходит миграция протона в результате 1,2-гидридного сдвига с образованием аддукта **B**. При дальнейшей обработки реакционной смеси метанолом атом лития заменяется водородом с образованием продукта реакции **234.**

В разделе 1.5 было показано, что 1,2,4-триазин с фрагментом стильбена уже был ранее описан [36], однако авторы не привели какого-либо обоснования неожиданного образования продукта. Нами же ряд подобных соединений был расширен и было сделано предположение о возможном механизме реакции.

Аналогично описанному выше методу получения 2,2’-бипиридинов стильбены **234а,б** в результате реакции аза-Дильса-Альдера при взаимодействии с 2,5-норборнадиеном **222** в *о*-ксилоле с выходами 65-70% привели к образованию соответствующих бипиридинов **236а,б** (Схема 72)

Схема 72.



234а-б

234а R = H
234б R = MeO

236а-б

236а R = H 65%
236б R = MeO 70%

2.6. Прямое получение 2-гетарил-5-фенил-пиридинов

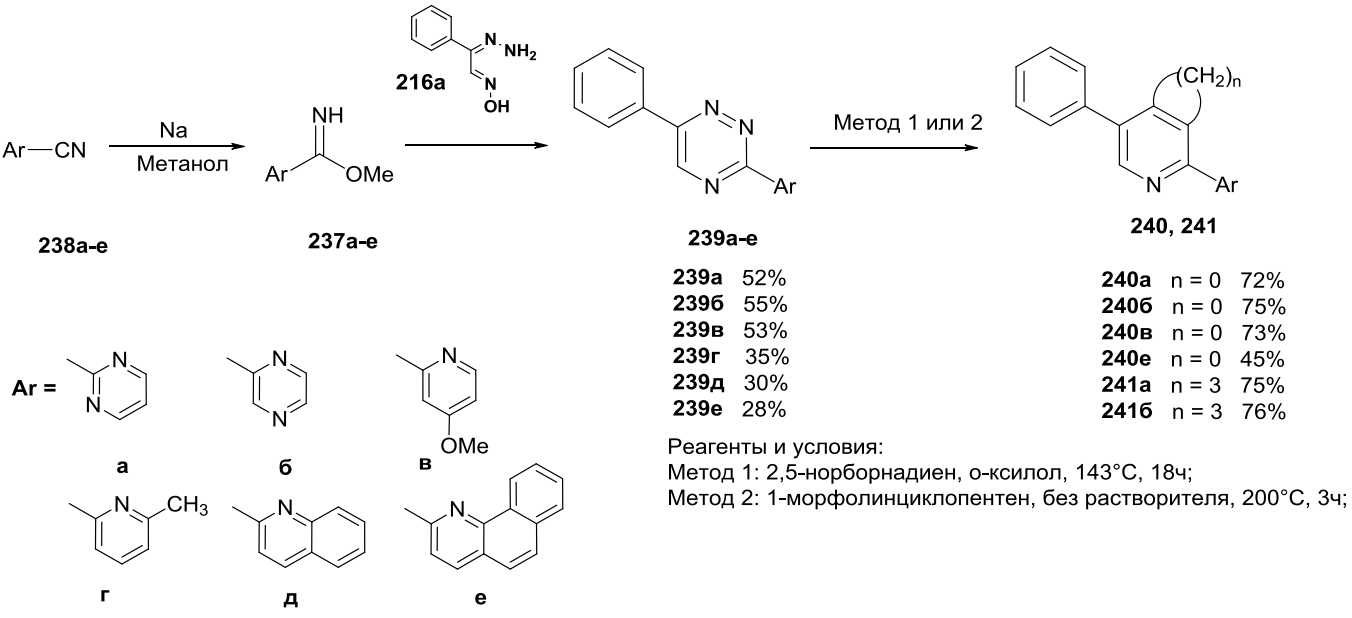
2,2’-Бипиридины на сегодняшний день являются наиболее распространенными лигандами для катионов переходных металлов [113]. Кроме того, фотофизические свойства 2,2’-бипиридинов, а также их металлокомплексов, представляют значительный практический интерес [114]. Азааналоги 2,2’-бипиридинов, такие как пиразинил- и пиримидинил-пиридины представляют особый интерес благодаря своей биологической активности. В частности, сообщают, что производные пиримидина могут выступать как ингибиторы индуцируемых гипоксией факторов (HIF-1α) [115], ингибиторы клеточных белков человека MetAP1 (HsMetAP1, ответственный за пролиферацию) и MetAP2 (HsMetAP2, ответственный за ангиогенез), а также как антидиабетические средства. 2,2’-Бипиридиновый фрагмент также является фрагментом некоторых антибиотиков, в частности Caerulomycin [116], противоопухолевый антибиотик Streptonigrin [117] и многие другие. Пиридины, содержащие в структуре фрагмент пиразина, часто представлены в лекарственных препаратах, включая некоторые лекарства природного происхождения [118]. Рутениевые комплексы 2,2’-бипиридинов показывают уникальные фотофизические свойства [119] и широко используются в качестве металлоинтеркаляторов (металлоинсерторов) для изучения ДНК [120].

В сравнении непосредственно с 2,2'-бипиридином арилзамещенные 2,2'-бипиридины обладают более развитой системой сопряжения, а их максимумы поглощения и испускания значительно сдвинуты в длинноволновую область. Кроме того, существует возможность настройки фотофизических свойств таких соединений путем простого изменения природы и положения ароматических заместителей, например, как описано в работе [121]. Кроме того, арилзамещенные лиганды 2,2'-бипиридинового типа, незамещенные в α-положениях пиридиновых колец, представляют дополнительный практический интерес, поскольку их комплексообразование с катионами металлов не затруднено.

Основываясь на критическом анализе литературы, гетероциклизация генерируемых *in situ* иминоэфиров **237a-e** из гетарилнитрилов **238a-e** с легко доступным гидразоном изонитрозоацетофенона **216** [20] была выбрана в качестве наиболее удобного синтетического подхода к 3,6-дизамещенным-1,2,4-триазинам **239.** Следует отметить, что лишь несколько примеров были представлены ранее для синтеза 1,2,4-триазинов на основе этого метода [21,23]. Кроме того, значительным преимуществом метода также является относительная доступность применяемых в качестве исходных соединений гетарилнитрилов **238** по отношению к аналогичным альдегидам.

Для синтеза 1,2,4-триазиновых предшественников **239a-e** использовался ранее описанный «one-pot» метод, заключающийся в образовании *in situ* иминоэфиров **237a-e** из соответствующих нитрилов **238** под действием метилата натрия, их дальнейшем взаимодействии с гидразоном **216** и последующей ароматизации промежуточных продуктов в кипящей уксусной кислоте (Схема 73). За исключением иминоэфира **237e**, во всех случаях взаимодействие осуществлялось согласно принципам «one-pot», приводя к 1,2,4-триазинам **239a-д** с выходами 28-51% в течение нескольких часов. Для иминоэфира **237e** была использована двухстадийная процедура, включающая его выделение в отдельной форме и последующую гетероциклизацию с гидразоном **216** с получением триазина **239e**. Причина в изменении процедуры лежит в невозможности получить такой триазин по «one-pot» методу, что, по-видимому, связано с низкой реакционной способностью цианобензохинолина в данной реакции.

Схема 73.



Стоит отметить, что эта методология может быть хорошей альтернативой существующим методам в литературе для синтеза 1,2,4-триазина. Например, 1,2,4-триазин **239г** был получен с выходом 35%, а в качестве исходного соединения выступил доступный 2-циано-6-метилпиридин **238г**. Альтернативный же метод получения соединения **239г** подразумевает использование реакции гетероциклизации с применением труднодоступного и дорогого 6-метилпиридин-2-карбальдегида.

Структура 1,2,4-триазинов **239а-е** была подтверждена на основе данных спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, масс-спектрометрии и элементного анализа. Анализ ^{1}H ЯМР спектров полученных соединений показал наличие ожидаемого однопротонного синглета в области 9.02-9.53 м.д. отвечающего резонансу протона фрагмента С5-Н образованных 1,2,4-триазинов при наличии сигналов других заместителей. В случае пиразинового производного **239б** присутствие сигналов ABX-системы наблюдается в виде двух дублетов и одного дублета дублетов. В случае соединений **239г** [27] и **239д** [21] спектральные данные полностью соответствуют описанным ранее. Кроме того, структура продукта **239а** была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа [29] (Рисунок 12).

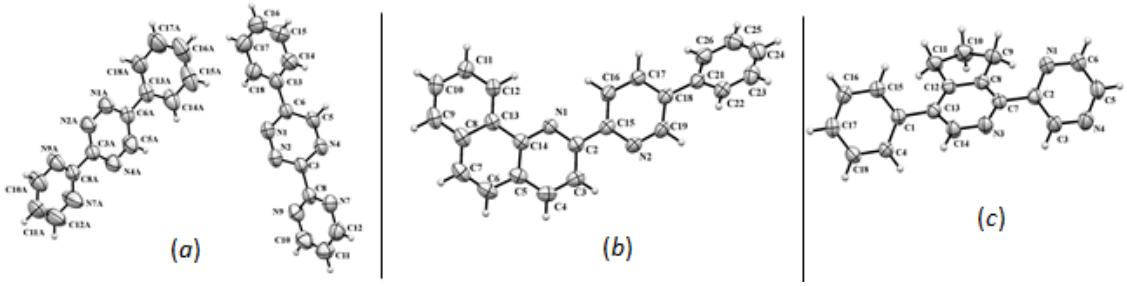
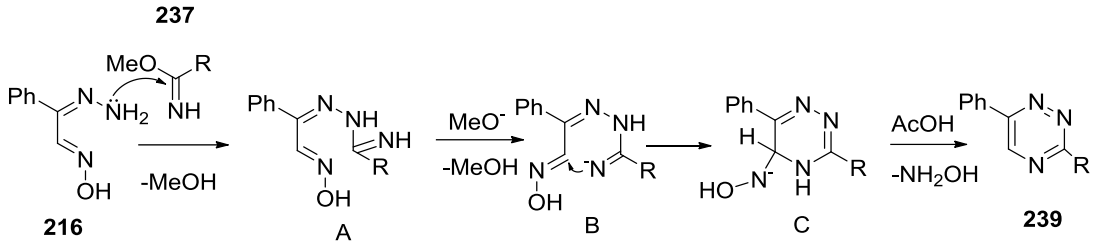


Рисунок 12 – Структуры соединений **26а**, **29е** и **30б** по данным РСА

Описанный ранее в литературе [23] механизм данного взаимодействия изображен на Схеме 74. Согласно данным источника существует два возможных пути реакции: образование либо 1,2,4-триазинов в результате отщепления молекулы гидроксиламина (как показано на схеме 74), либо образование соответствующих триазин-4-оксидов в результате отщепления молекулы аммиака. При этом образование 1,2,4-триазин-4-оксидов не наблюдалось нами во время проведения экспериментов; этот путь не представлен на схеме 74. Стоит отметить, что образование 1,2,4-триазин-4-оксидов описывается только в случае моно- и дихлорацетонитрилов, и в последнем случае имела место смесь 1,2,4-триазина и 1,2,4-триазин-4-оксида.

Схема 74.



На следующем этапе для получения гетарилпиридинов **240а-в,е** и **241а,б** соответствующие 1,2,4-триазины били подвергнуты реакции аза-Дильса-Альдера (Схема 73). В качестве диенофилов традиционно выступили 2,5-норборнадиен **222** и 1-морфолинциклопентен **223**. Взаимодействие с 2,5-норборнадиеном проводили в кипящем *о*-ксилоле в качестве растворителя в течение 3 дней, тогда как взаимодействие с пятикратным избытком енамина **233** проводилось в условиях отсутствия растворителя при 200°С в инертной атмосфере в течение нескольких часов. Стоит упомянуть, что в большинстве случаев продукты **240а-в,е** и **241а,б** были получены достаточно чистыми после обработки реакционной массы этанолом.

Получить конечные лиганды **240а,б** и **241а,б** из исходных арилнитрилов **238а,б** и гидразона изонитрозоацетофенона **216а** также удалось и с помощью однореакторного ("one-pot") синтеза. Благодаря меньшему количеству стадий синтеза и операций очистки продуктов такой подход позволил нам получить конечные соединения с более высоким общим выходом (Таблица 7).

Таблица 7 – Сравнение общих выходов продуктов **240** и **241**

Продукт	Стандартный метод, %	One-pot метод, %
240а	37	54
240б	41	48
241а	39	57
241б	41	46

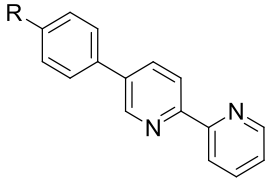
Исследование фотофизических свойств

Были изучены фотофизические свойства полученных соединений **240а-в,е** и **241а,б**.

Наибольший максимум абсорбции ожидаемо наблюдался для бензо[*h*]хинолинил- и 5-(4-метоксифенил)-пиридинзамещенных производных **240е** и **240в** соответственно. Замена фрагмента пиридина на азааналог, а именно на фрагменты пиримидина или пиразина, также привело к значительному батохромному сдвигу максимумов абсорбции; в отсутствие конденсированного циклопентенового фрагмента эти сдвиги были несколько больше.

В растворах ацетонитрила все соединения демонстрируют люминесценцию, но квантовый выход, а также положения максимумов эмиссии и абсорбции существенно зависят от природы заместителя в положении С2 пиридинового кольца. Фотофизические характеристики описанного ранее [27] 5-фенил-2,2'-бипиридина **242** (Рисунок 13) и полученных гетарилпиридинов **240а-в,е** и **241а,б** представлены в Таблице 8. Кроме того, представлены спектры эмиссий неописанных ранее соединений **240в,е** (Рисунок 14) и **240а,б** и **241а,б** (Рисунок 15). Полученные соединения продемонстрировали значительное батохромное смещение максимумов как абсорбции, так и эмиссии. Например, введение метокси-группы в положение С4 пиридинового кольца привело к батохромному сдвигу с 357 до 411 нм, а замена пиридинового кольца на бензо[*h*]хинолин привела к еще более значительному батохромному сдвигу вплоть до 494 нм.

Незамещенный бипиридин **242а** демонстрирует низкий квантовый выход люминесценции, что объясняется большим вкладом n-π-переходов в возбужденном состоянии. Замена фрагмента пиридила на его аналоги для большинства случаев (соединения **240а,б,д**) привело к снижению квантовых выходов. Исключение составили соединения с 4-метокси-пиридилом и бензо[*h*]хинолином.



242а R = H
242б R = MeO

Рисунок 13 – Структура бипиридинов **242а,б**

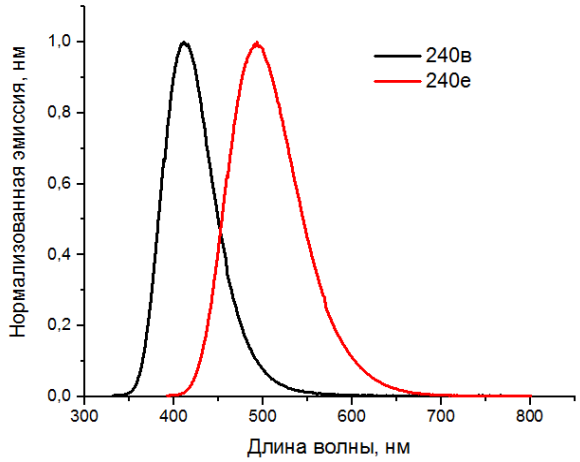


Рисунок 14 – Нормализованные спектры эмиссии соединений **240в** и **240е**

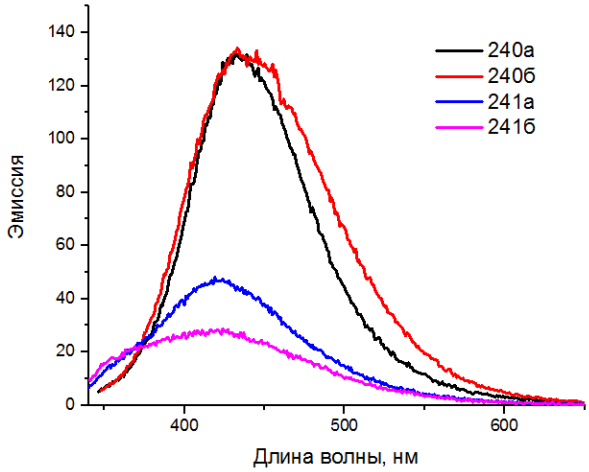
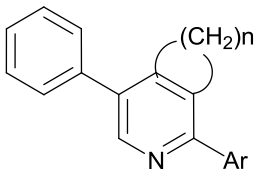
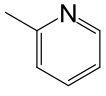
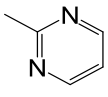


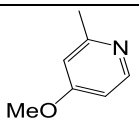
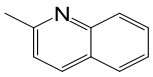
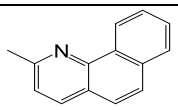
Рисунок 15 – Спектры эмиссии соединений **240а,б** и **241а,б**

Таблица 8 – Фотофизические характеристики полученных соединений



Продукт	Ar	n	$\lambda_{абс}$	$\lambda_{эм}$	Ф, %
1	2	3	4	5	6
[27]		-	298	357	3.2
240а		0	260, 322	431	1.2
241а		3	217, 253, 311	425	0.6

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6
240б		0	214, 254, 276, 331	433	1.6
241б		3	218br, 242, 270пл, 318	424	0.5
240в		0	216, 246пл, 320	411	64.7
240д		0	315пл, 324, 340	370	1.2
240е		0	242, 297, 315, 325пл, 346, 363	494	64.0

Квантовые выходы измерены относительно хининсульфата (Ф = 54.6 % в 0.1н водном растворе H_2SO_4).

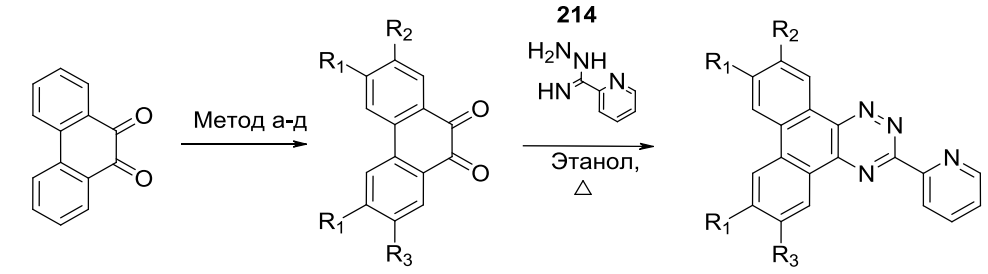
2.7. Получение пиридил-замещенных моноазатрифениленов

Производные азатрифенилена (дибензо[*f,h*]хинолина) представляют значительный интерес за счет своих перспективных фотофизических и координационных свойств [122]. Они представлены в ряде природных соединений [123, 124]. В неорганической биохимии азатрифенилены и их аннелированные производные представляют интерес в качестве интеркалирующих лигандов – компонентов люминесцентных металлокомплексов, применяемых для изучения структуры ДНК, а также ее дефрагментации [125, 126]. Также азатрифенилены показали свою перспективность в качестве люминесцентных сенсоров органических анионов и нитроароматических соединений [127].

Особый интерес представляют пиридил-замещенные азатрифенилены, поскольку они являются полиядерными лигандами 2,2’-бипиридинового типа с широкими возможностями для их дальнейшей функционализации. Ранее в ряду 2,2’-бипиридинов [128, 129], 1,10-фенантролинов [130, 131] и 2,2’:6’,2’’-терпиридинов [132, 133] было показано, что расширение системы сопряжения данных ароматических систем может быть использовано как инструмент настройки фотофизических характеристик соединений. В частности, при этом может быть достигнуто длинноволновое смещение максимумов поглощения и люминесценции, а также увеличение квантового выхода люминесценции, что делает их более приемлемыми с точки зрения практического использования. В ряду пиридилмоноазатрифениленов таких исследований к настоящему времени проведено не было, поскольку количество полученных подобных структур крайне мало.

Поскольку триазатрифенилен **242а** также является и фенантро[9,10-e][1,2,4]триазином - структурным аналогом 5,6-дифенил-1,2,4-триазина, то реакция гетероциклизации, используемая для образования 1,2,4-триазинов из 1,2-дионов является удобной и для получения триазатрифенилена **242а.** Амидразон **214** и фенантренхинон **243а**, а также дибромо- (**243б-в)** и иодо **(243г-д)** фенантренхиноны, были использованы в качестве исходных соединений, взаимодействие которых в результате реакции гетероциклизации привело к образованию соединений **242** с высокими выходами. Следует отметить, что гетероциклизация монойод фенантренхинона **243д** ожидаемо приводит к образованию смеси монойодизомеров в соотношении 1:1. Достоинством метода является возможность выделения продуктов реакции с выходами до 64% с использованием дробной кристаллизации с последующим фильтрованием, благодаря более низкой растворимости продуктов по сравнению с исходными реагентами (Схема 76).

Схема 75.

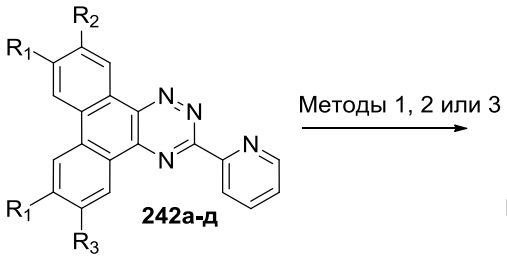


Метод:
а -
б NBS, H_2SO_4, 20°C, 3 ч
в Br_2, бензоил пероксид, 110°C, 16 ч
г *N*-йодсукцинимид, H_2SO_4, 0-20°C, 24 ч
д I_2, $KMnO_4$, Ac_2O, AcOH, H_2SO_4, 35°C, 1 час

242а	$R_1 = R_2 = R_3 = H$	56%
242б	$R_1 = H$, $R_2 = R_3 = Br$	60%
242в	$R_1 = Br$, $R_2 = R_3 = H$	64%
242г	$R_1 = H$, $R_2 = R_3 = I$	45%
242д	$R_1 = R_3 = H$, $R_2 = I$	55%

Для получения соответствующих лигандов моноазатрифениленов **244** аналогично описанному выше возможно эффективно использовать реакцию аза-Дильса-Альдера с использованием в качестве диенофилов соответствующих морфолинциклоалкенов **223а,б** при 200°C в атмосфере аргона в отсутствии растворителя (для получения соединений **244а-г**) или путем взаимодействия с 2,5-норборнадиеном **222** (для **244д,е**) с заменой *о*-ксилола на более высококипящий 1,2-дихлорбензол (Схема 76).

Схема 76.



242а $R_1 = R_2 = R_3 = H$
242б $R_1 = H, R_2 = R_3 = Br$
242в $R_1 = Br, R_2 = R_3 = H$
242г $R_1 = H, R_2 = R_3 = I$

244а	$R_1 = R_2 = R_3 = H$	n = 4	68%
244б	$R_1 = R_2 = R_3 = H$	n = 3	78%
244в	$R_1 = H, R_2 = R_3 = Br$	n = 3	80%
244г	$R_1 = Br, R_2 = R_3 = H$	n = 3	82%
244д	$R_1 = H, R_2 = R_3 = I$	n = 0	40%
244е	$R_1 = R_2 = R_3 = H$	n = 0	78%

Реагенты и условия:
Метод 1: 1-морфолинциклогексен, без растворителя, 200°С (для **244а**)
Метод 2: 1-морфолинциклопентен, без растворителя, 200°С (для **244б-г**)
Метод 3: 2,5-норборнадиен, 1,2-дихлорбензол (для **244д,е**)

В результате азатрифенилены **244а-г** были получены с выходами до 82%. Исключение составил случай получения дийодзамещенного азатрифенилена **244д** из прекурсора **242г**. Так, во всех приведенных выше условиях получения ожидаемого продукта оказалось невозможным, поскольку в результате взаимодействия в среде енаминов **223а,б** образовывались неидентифицируемые смеси продуктов. Причина этого может заключаться в частичной замене лабильных атомов йода на фрагменты енамина. Образование **244д** с более низким выходом наблюдалось лишь в ходе реакции **242г** с 2,5-норборнадиеном **222**, которая протекает при кипячении в 1,2-дихлорбензоле и не приводит к каким-либо побочным продуктам. Таким образов, получение азатрифениленов **244д,е**, не содержащих циклоалкеновый аннелированный фрагмент возможно**,** но вследствие меньшей растворимости конечных продуктов, представляет гораздо меньший интерес с практической точки зрения.

Структуры полученных соединений подтверждены данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и РСА. В частности, в случае лиганда **244б** был выполнен РСА его комплекса с иодидом кадмия (Рисунок 16).

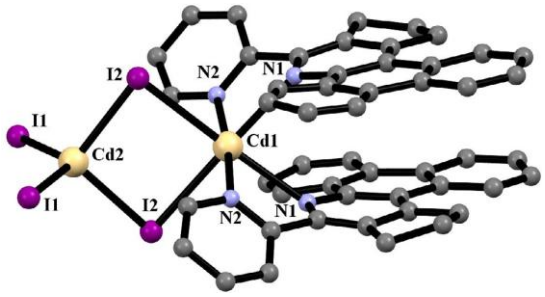


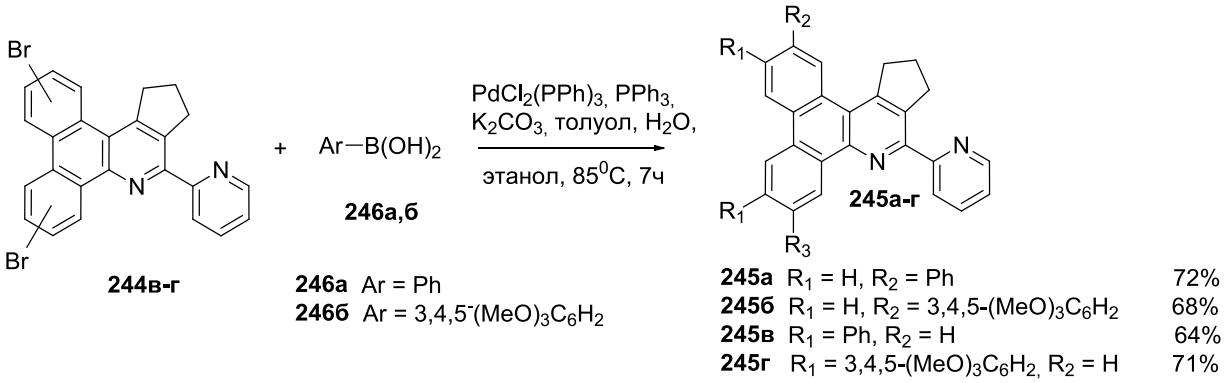
Рисунок 16 – Структура кадмиевого комплекса соединения **244б** по данным РСА

2.8. Получение пиридил моноазатрифениленов с расширенной системой сопряжения

Одним из преимуществ соединений 2,2'-бипиридинового ряда и соответствующих аналогов является возможность тонкой настройки фотофизических характеристик благодаря возможностям функционализации их структур. Поэтому, следующим этапом исследования стало получение пиридилмоноазатрифениленов с расширенной системой сопряжения и сравнение их фотофизических характеристик с ранее полученными моноазатрифениленами **244б,е**.

Одним из вариантов получения продуктов с расширенной системой сопряжения является получение диарилпиридилмоноазатрифениленов **245а-г**. В качестве исходных соединений для этого были использованы дибромсодержащие моноазатрифенилены **244в-г** (Схема 77).

Схема 77.



246а Ar = Ph

246б Ar = 3,4,5-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$

245а	R_1 = H, R_2 = Ph	72%
245б	R_1 = H, R_2 = 3,4,5-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$	68%
245в	R_1 = Ph, R_2 = H	64%
245г	R_1 = 3,4,5-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$, R_2 = H	71%

Синтез был выполнен в результате реакции кросс-сочетания по методу Сузуки с арилборными кислотами **246а,б** в смеси воды, толуола и этанола в присутствии основания (карбонат калия). Достоинством подхода является приемлемый выход продуктов **245а-г** (64-72%), а также возможность очистки с использованием перекристаллизации из толуола. Структура продуктов **245а-г** была подтверждена данными масс-спектрометрии (электроспрей), элементного анализа, а также ЯМР-спектроскопии. В частности, в спектрах ЯМР ^{1}H для соединений **245б,г** могут быть отмечены сигналы протонов триметоксифенильного заместителя в виде четырех синглетов протонов метоксигрупп и двух синглетов протонов бензольного кольца.

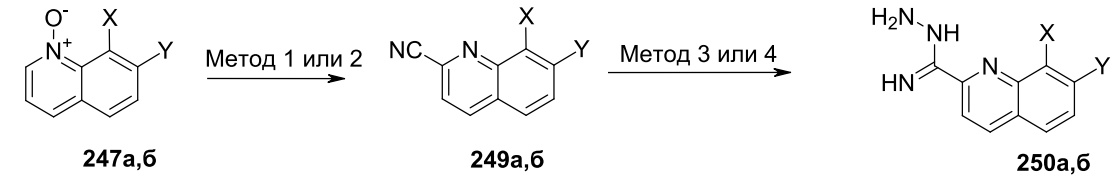
2.9. Получение (бензо)хинолиназатрифениленов

Другим подходом к расширению системы сопряжения данных соединений является использование заместителей, содержащих аннелированные к пиридин-2-илу ароматические фрагменты.

Аннелированные аналоги пиридина, а именно хинолин- и бензохинолин-N-оксиды **247а,б** были использованы в качестве исходных соединений для синтеза (бензо)хинолин-замещенных азатрифениленов **248а,б** (Схема 78). На начальном этапе путем цианирования N-оксидов **247а,б** непосредственно триметилсилилцианидом в присутствии диметилкарбомоил хлорида в 1,2-дихлорэтане, либо путем получения триметилсилилцианида *in situ* из цианистого калия и триметилсилил хлорида в ДМФА в присутствие триэтиламина с выходами 85-91% были получены цианопроизводные **249**.

Амидразоны **250** были получены путем взаимодействия хинолин-2-карбонитрила **249а** или бензо[*h*]хинолин-2-карбонитрила **249б** и гидразин гидрата в течение 10 часов в случае соединения **250а** или 7 суток в случае соединения **250б** при комнатной температуре (Схема 78).

Схема 78.



247а,б

247а: X = Y = H
247б: X = Y = C_6H_4

249а,б

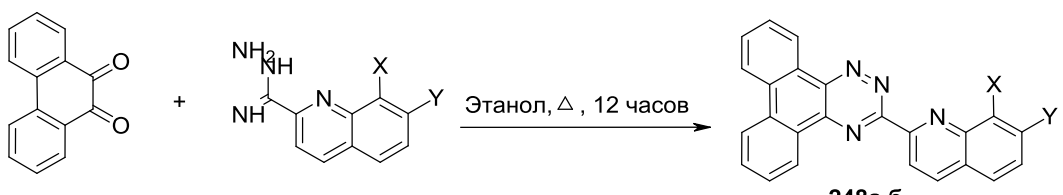
Реагенты и условия:
Метод 1: Me_3SiCN, Me_2NCOCl, дихлорэтан, 60°C, 15 ч
Метод 2: KCN, Me_3SiCl, Et_3N, DMF, 50°C, 16 ч

250а,б

Реагенты и условия:
Метод 3: $N_2H_4*H_2O$, этанол, 20°C, 10 ч
Метод 4: $N_2H_4*H_2O$, этанол-ТГФ, 20°C, 1 неделя

Последующая реакция гетероциклизации амидразонов **250а,б** с фенантренхиноном **243а** в этаноле привело к образованию триазатрифениленов **248а,б**, которые были выделены после перекристаллизации с выходами 58-66% (Схема 79).

Схема 79.



243а

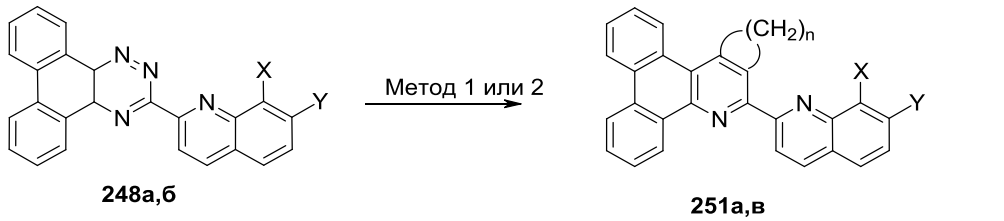
250а,б

248а,б

248а: X = Y = H 58%
248б: X = Y = C_6H_4 66%

Моноазатрифенилены **251а-в** были получены в результате реакции аза-Дильса-Альдера полученных триазатрифениленов **248а,б** с 1-морфолинциклопентеном (для **251а,б**) при 200°С в отсутствие растворителя в течение 2 часов, а также с 2,5-норборнадиеном (для **40в**) при кипении в 1,2.-дихлорбензоле в течение 20 часов (Схема 80).

Схема 80.



248а,б **251а,в**

Реагенты и условия:
Метод 1: 1-морфолинциклопентен, 200°С, аргон, 3 ч (для **251а,б**)
Метод 2: 2,5-норборнадиен, 1,2-дихлорбензол, кипение, 20 ч (для **251в**)

251а: X = Y = H, n=3 87%
251б: X = Y = C_6H_4, n=3 85%
251в: X = Y = C_6H_4, n=0 85%

2.10. Исследование фотофизических свойств пиридилмоноазатрифениленов

С целью оценки возможного практического использования полученных соединений в рамках работы нами были произведены исследования фотофизических характеристик новых азатрифениленов.

Так, было показано, что для большинства производных азатрифенилена расширение системы сопряжения, как правило, приводит к значительному длинноволновому смещению максимумов поглощения, так и испускания в сравнении с незамещенным моноазатрифениленом **244е** (Рисунок 17).

Аннелирование дополнительных ароматических колец к фрагменту пиридина (соединения **251а-в**) привело к незначительному длинноволновому сдвигу спектров как поглощения, так и испускания (Рисунок 17). В то же время такие изменения в структуре стали причиной значительного изменения квантовых выходов люминесценции, причем наличие фрагмента хинолин-2-ила привело к его уменьшению до 3.1%, а фрагмент бензо[*h*]хинолин-2-ила наоборот, привел к серьезному увеличению квантового выхода до 55% (для **251б**) и 39% (для **251в**).

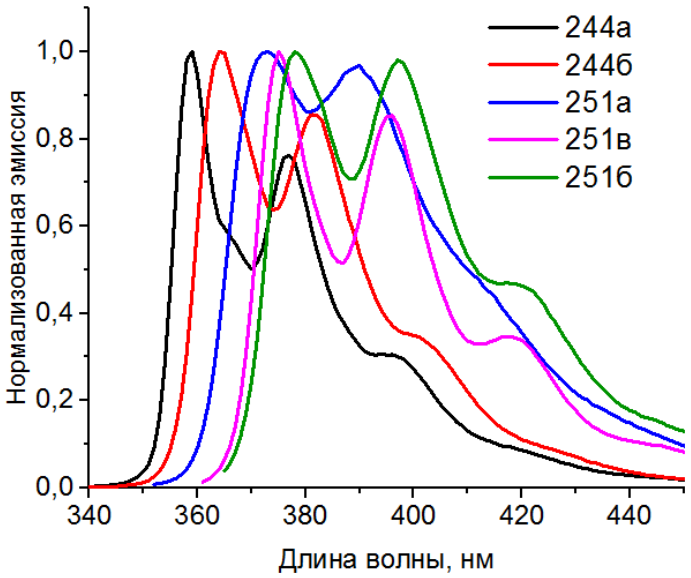


Рисунок 17 – Спектры эмиссии соединений **244а,б** и **251а-в**

Введение фенильных заместителей в азатрифениленовый фрагмент (соединения **245а,в)** незначительно изменило профиль спектра люминесценции; имеет место лишь батохромное смещение максимумов испускания. Введение же триметиоксифенильных остатков (соединения **245б,г)** привело к значительному изменению характера спектра люминесценции и к еще более значительному батохромному смещению максимумов испускания, что, вероятно, объясняется более значительными изменениями в структуре хромофора. Наблюдалось некоторое снижение квантовых выходов в случае соединений **245б,в,** но для двух остальных новых моноазатрифениленов **245а,г** значения квантовых выходах практически не изменилось (Рисунок 18).

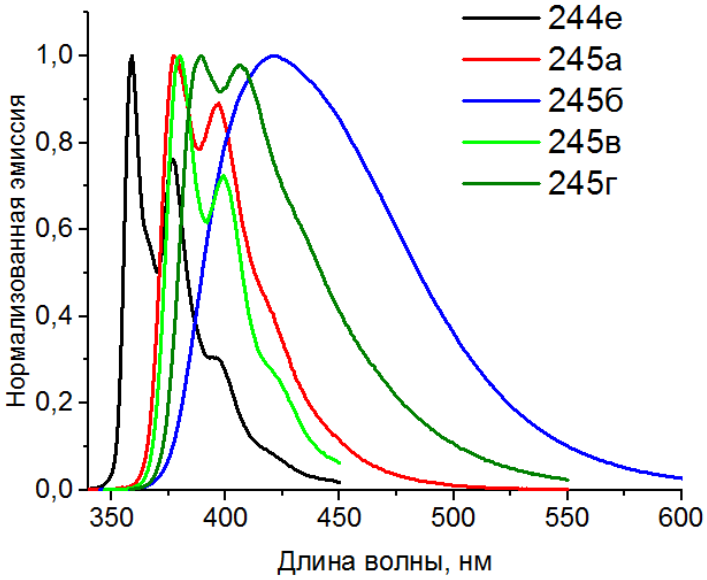


Рисунок 18 – Спектры эмиссии соединений **244е** и **245а-г**

Результаты фотофизических измерений обобщены в Таблице 9.

Таблица 9 – Фотофизические свойства моноазатрифениленов

Соед.	$\lambda_{max}^{АБС}$, нм	$\lambda_{max}^{ЭМ}$, нм	$\lambda_{max}^{ВОЗ}$, нм	Φ, %
244б	263, 313пл, 339, 357	364, 381, 403^{пл}	328, 342, 359	21.3
244е	258, 302, 340, 356	359, 377, 394^{пл}	326, 340, 356	21.3
245а	289, 318пл	379, 398	325, 368	20.7
245б	200, 294, 323	475	332	13.9
245в	193, 281, 325пл, 368	379, 396, 423^{пл}	332, 370	14.6
245г	207, 284, 328, 370	481	340, 372	21.6
251а	263, 330, 343, 361	389	280, 346, 363	3.1
251б	253, 329, 348, 368	381, 397, 421^{пл}	333, 352, 370	55.3
251в	251, 332, 348, 368	377, 396, 418^{пл}	334, 352, 370	39.0

Квантовые выходы были измерены относительно хининсульфата (Φ = 54.6 % в 0.1н водном растворе H_2SO_4).

2.11. Визуальное обнаружение нитроароматических соединений с использованием некоторых из синтезированных соединений

Молекула (аза)трифенилена представляет собой изоэлектронный аналог молекулы 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) и его производных – компонентов взрывчатых веществ. В наиболее типичном случае между трифениленом и данными аналитами происходит образование устойчивых донорно-акцепторных комплексов за счет межмолекулярного π-π переноса заряда, что подтверждается большим массивом опубликованных в литературе данных об образовании кристаллических комплексов трифенилена с полинитроароматическими соединениями. Аналогичные комплексы характерны и для азатрифениленов. Образование молекулярного комплекса (аза)трифенилен–нитроароматическое соединение (т.е. донор-акцептор) сопровождается тушением фотолюминесценции (аза)трифенилена вследствие реализации различных механизмов. Соответственно, азатрифенилены могут быть использованы для визуального обнаружения нитроароматических ВВ в различных фазах.

В рамках работы нами было проведено исследование тушения флуоресценции азатрифениленов в присутствии нитроароматических соединений. На рисунках 6-7 показаны графики тушения флуоресценции соединений **244е** и **245б** в присутствии 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) и 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты, ПК). Очевидно, что во всех случаях зависимости Штерна-Фольмера для всех азатрифениленов носят

линейный характер с высокими значениями констант K_{sv} для всех сенсоров при использовании всех нитроароматических тушителей (Таблица 10). Это говорит о высокой перспективности поиска хемосенсоров для обнаружения нитроароматических ВВ в ряду данных соединений.

Для соединений **244е** (Рисунки 19-21) и **245б** (Рисунки 19, 22 и 23) было изучено изменение их флуоресценции при увеличении концентраций пикриновой кислоты и ТНТ. Измерение эмиссии проводилось при концентрации сенсоров $1 \cdot 10^{-5}$ М и последовательном увеличении концентрации тушителя в растворе сенсора от 0 М до $5 \cdot 10^{-3}$ М.

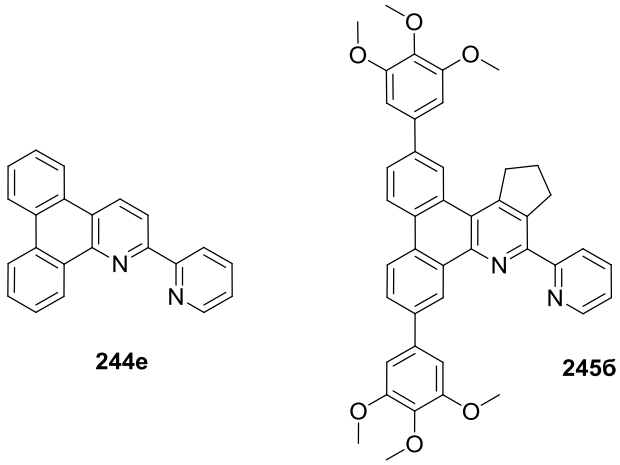


Рисунок 19 – Структуры соединений **244е** и **245б**.

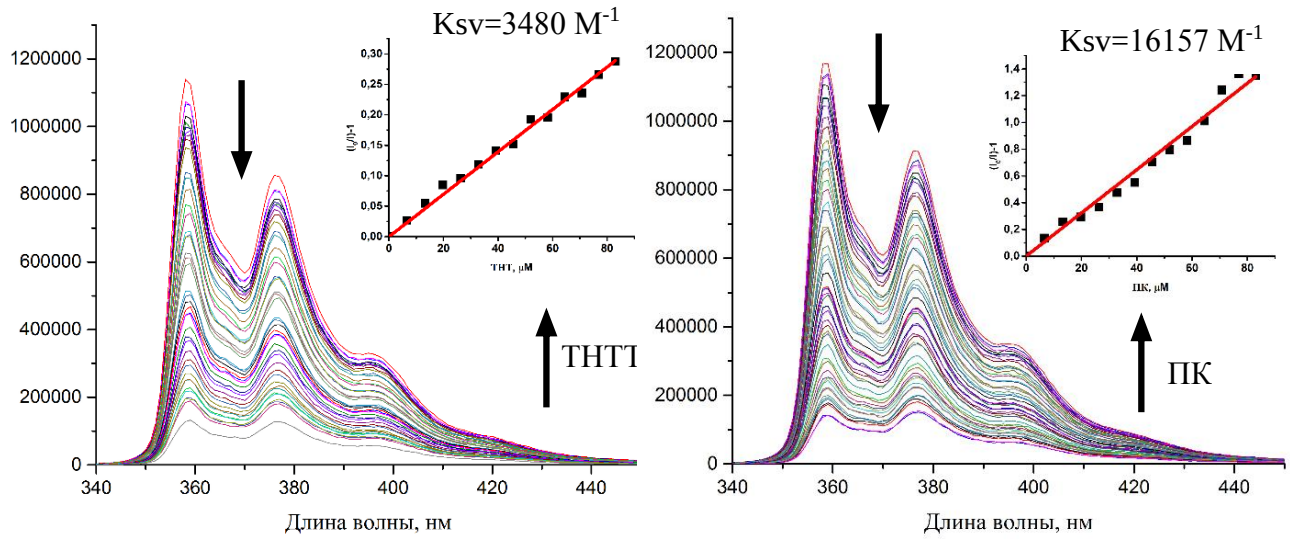


Рисунок 20 –Тушение флуоресценции **244е** при увеличении концентрации ТНТ (слева) и пикриновой кислоты (справа).

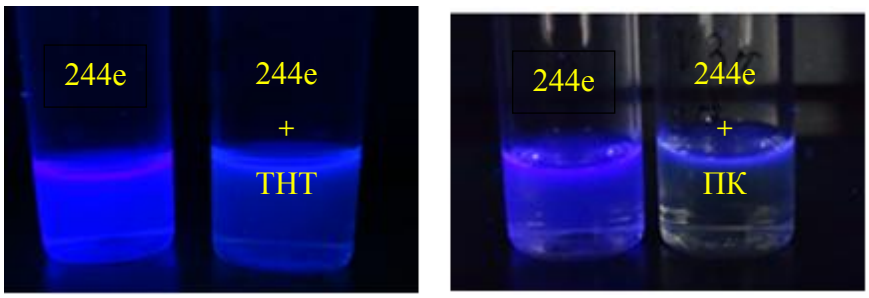


Рисунок 21 – Изменение флуоресценции соединения **244е** при добавлении нитроароматического соединения

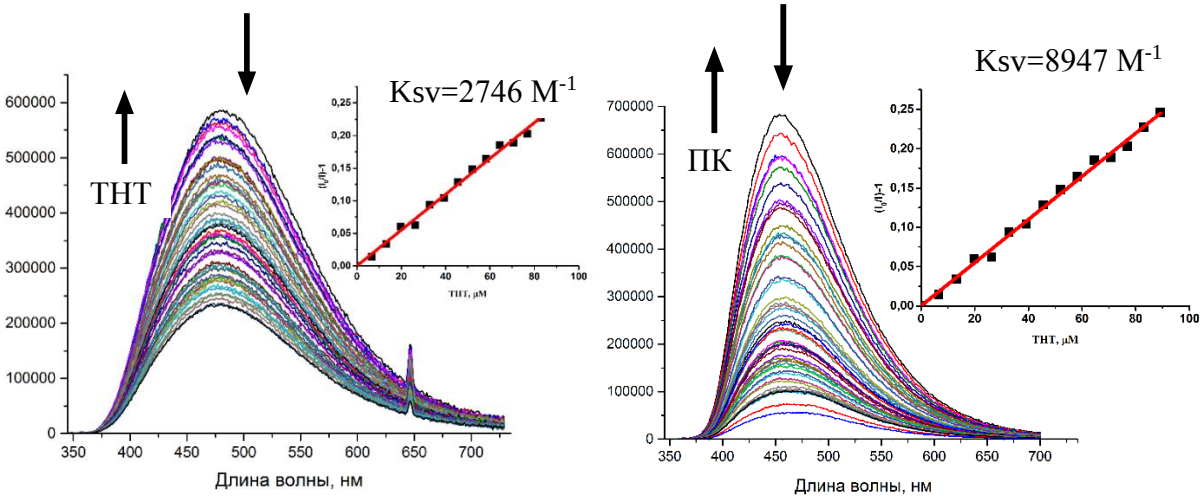


Рисунок 22 – Тушение флуоресценции **245б** при увеличении концентрации ТНТ (слева) и пикриновой кислоты (справа).

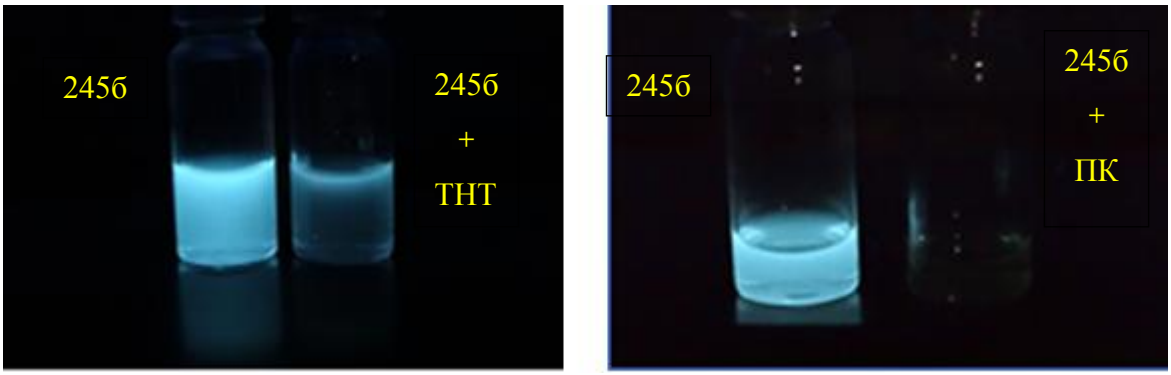


Рисунок 23 – Изменение флуоресценции соединения **245б** при добавлении нитроароматического соединения

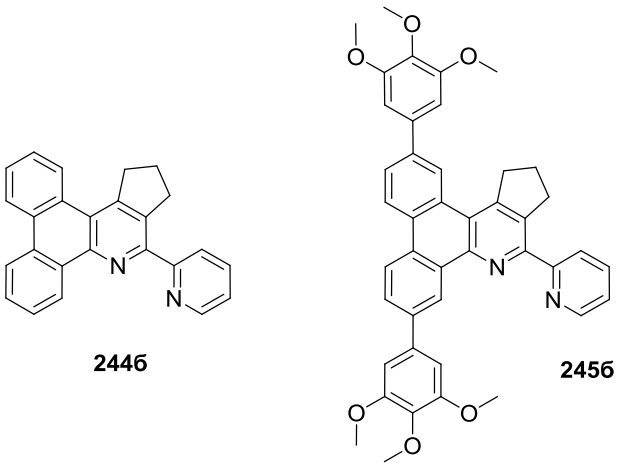
Таблица 10 – Значения констант Штерна-Фольмера Ksv моноазатрифениленов

Соед.	$\lambda_{max}^{\text{ЭМ}}$, нм	$K_{SV}^{\text{ПК}}$, М$^{-1}$	$K_{SV}^{\text{ДНТ}}$, М$^{-1}$	$K_{SV}^{\text{ТНТ}}$, М$^{-1}$
244б	364, 381, 403$^{\text{пл}}$	6025	1502	1757
244е	359, 377, 394$^{\text{пл}}$	16157	2829	3480
245а	379, 398	14461	2733	1994
245б	475	8947	4039	2746
245в	379, 396, 423$^{\text{пл}}$	10787	1368	1739
245г	481	12130	2123	2560
251а	389	12621	1560	1944
251б	381, 397, 421$^{\text{пл}}$	13452	1074	1438
251в	377, 396, 418$^{\text{пл}}$	2924	407	440

2.12 Координационные свойства лигандов

В рамках исследования были изучены координационные свойства полученных пиридилмоноазатрифениленов на примере соединений 10-(пиридин-2-ил)-11,12,13,14-тетрагидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклогекса[*c*]хинолина **244б** и 2,7-бис(3,4,5-триметоксифенил)-10-(пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолина **245б** (Рисунок 24). Так, были установлены константы Штерна-Фольмера данных соединений в растворе ацетонитрила при добавлении катионов металлов (Zn^{2+}, Cd^{2+} и Eu^{2+}), отображенные в Таблице 11.

Соединение **244б**, структура котого не содержит каких-либо заместителей, за исключением аннелированного фрагмента циклопентена, не показало существенных результатов при определении катинов указанных металлов: тушение флуоресценции наблюдалось лишь для Zn^{2+} с Ksv = 2809 М$^{-1}$. Введение же в структуру триметоксифенильных заместителей привело не только к способности определять катионы Cd^{2+} и Eu^{2+}, но и существенно повысило константу Штерна-Фольмера Ksv = 525830 М$^{-1}$. Рисунок 27 показывает эффективность тушения флуоресценции сенсора катионами цинка.



244б **245б**

Рисунок 24 – Структуры соединений **244б** и **245б**.

Таблица 11 – Константы Штерна-Фольмера для соединений **244б** и **245б**

Соед	Ksv(Zn^{2+}), M^{-1}	Ksv(Cd^{2+}), M^{-1}	Ksv(Eu^{2+}), M^{-1}
244б	2809	-	-
245б	525830	2820	3742

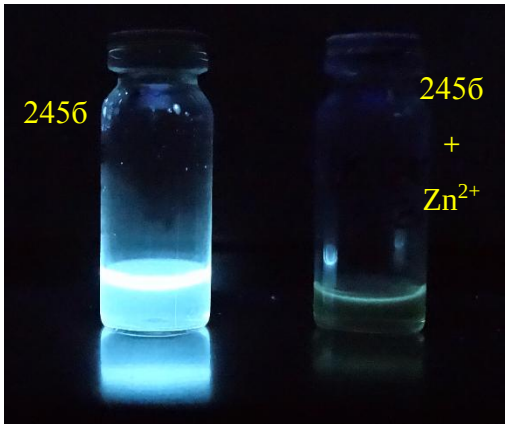


Рисунок 25 – Изменение флуоресценции **245б** при добавлении Zn^{2+}

3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-d_6 или $CDCl_3$, стандарт – ТМС. Масс-спектры (ESI и APCI) получены на масс-спектрометре серии MicrOTOF-Q II, Bruker Daltonics. Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе модели PE 2400, серия II фирмы Perkin Elmer. Температуры плавления измерены на приборе Boetius. ТСХ анализ выполнен на пластинах Merck silica gel 60F254, проявление в УФ-свете. Спектры поглощения записаны на спектрофотометре «Shimadzu UV-2401PC». Спектры люминесценции записаны на флуориметре «Varian Cary Eclipse».

Исходные соединения **212а-в** [36], **212г** [134], **212д** и **214** [135], **216** [136], **219б** [137], **226а** [104], **226б** [105], **227а,б** [36], **238в** [138], **238г** [139], **242б** [140], **247б** [141] и **250а** [135] получены согласно литературным данным.

Получение 2-пиридилтетрагидроизохинолинов 217а-д (общая методика). Смесь соответствующего триазина **212а-д** (2 ммоль) и 1-морфолинциклогексена (1,68 мл, 10 ммоль) перемешивали при 200 °С в течение 2ч в атмосфере аргона. Затем добавили дополнительную порцию 1-морфолинциклогексена (0,84 мл, 5 ммоль) и смесь перемешивали еще 2 ч. Полученный раствор охладили до комнатной температуры. Добавили ацетонитрил (20 мл) и реакционную смесь выдерживали при -18 ° С в течение 15ч. Образовавшийся мелкодисперсный кристаллический осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом и сушили. Аналитически чистый образец получили перекристаллизацией из ацетонитрила.

2-(Пиридин-2-ил)-5-(4-толил)циклогексено[*c*]пиридин (217а). Выход 40%. $T_{пл}$ 104-106 °С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.74 (м, 4Н, $ArCH_2\underline{CH_2CH_2}$), 2.42 (с, 3Н, Me), 2.68 (м, 2Н, CH_2C3), 2.93 (м, 2Н, CH_2C4), 7.20-7.33 (м, 5Н, C-H_{arom}, Н-5’), 7.70 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 0.8 Гц, Н-3’), 7.82 (ддд, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 2.0 Гц, Н-4’), 8.31 (с, 1Н, Н-6), 8.67 (дд, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 2.0 Гц, Н-6’). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 21.2, 22.2, 22.6, 27.1, 28.2, 122.5, 124.3, 129.1, 129.3, 131.4, 135.2, 136.6, 137.0, 137.3, 145.1, 146.3, 148.6, 155.6, 159.4. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 301.17. Найдено, %: С83.72, Н6.49, N9.21. $C_{21}H_{20}N_2$. Вычислено, %: С83.96, Н6.71, N9.33.

5-(4-Хлорфенил)-2-(пиридин-2-ил)циклогексено[с]пиридин (217б). Выход 44%. $T_{пл}$ 132-134 °С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.75 (м, 4Н, $ArCH_2\underline{CH_2CH_2}$), 2.64 (м, 2Н, CH_2C3), 2.93 (м, 2Н, CH_2C4), 7.27 (м, 2Н, C-H_{arom}), 7.31 (ддд, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{3}J = 7.7 Гц, ^{4}J = 1.0 Гц, Н-5’), 7.43 (м, 2Н, C-H_{arom}), 7.70 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.7 Гц, ^{4}J = 1.0 Гц, Н-3’), 7.83 (ддд, 1Н, ^{3}J =

7.7 Гц, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-4'), 8.28 (с, 1H, H-6), 8.69 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6'). Масс-спектр (электроспрей), m/z: 321.11. Найдено, %: C 74.59, H 5.22, N 8.51. $C_{20}H_{17}N_2Cl$. Вычислено, %: C 74.88, H 5.34, N 8.73.

5-(4-Бромфенил)-2-(пиридин-2-ил)циклогексено[c]пиридин (217в). Выход 38%. $T_{пл}$ 145-147 °C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.75 (м, 4H, $ArCH_2\underline{CH_2CH_2}$), 2.64 (м, 2H, CH_2C3), 2.94 (м, 2H, CH_2C4), 7.21 (м, 2H, $C\text{-}H_{arom}$), 7.31 (ддд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 1.0 Гц, H-5'), 7.59 (м, 2H, $C\text{-}H_{arom}$), 7.70 (дд, 1H, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 1.0 Гц, H-3'), 7.83 (ддд, 1H, ^3J = 7.7 Гц, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-4'), 8.28 (с, 1H, H-6), 8.69 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6'). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 22.1, 22.5, 27.1, 28.1, 121.9, 122.6, 124.3, 131.0, 131.6, 131.7, 135.9, 136.6, 137.1, 145.0, 145.9, 148.6, 156.1, 159.2. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 367.06. Найдено, %: C 65.48, H 4.60, N 7.43. $C_{20}H_{17}N_2Br$. Вычислено, %: C 65.76, H 4.69, N 7.67.

6-Фенил-2-(пиридин-2-ил)циклогексено[c]пиридин (217г). Выход 37%. Желтое масло. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.72-1.92 (м, 4H, $ArCH_2\underline{CH_2CH_2}$), 2.87-2.97 (м, 4H, $Ar\underline{CH_2}CH_2$), 7.30 (ддд, 1H, ^3J = 4.8, ^3J =7.7 Гц, ^4J = 1.0 Гц, H-5'), 7.37 (м, 1H, Ph), 7.44 (м, 2H, Ph), 7.48 (с, 1H, H-5), 7.84 (м, 2H, Ph), 8.02 (м, 2H, H-3',4'), 8.67 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6'). Масс-спектр (электроспрей), m/z: 287.16.

5,6-Дифенил-2-(пиридин-2-ил)циклогексено[c]пиридин (217д). Выход 54%. $T_{пл}$ 201-203 °C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.74 (м, 4H, $ArCH_2\underline{CH_2CH_2}$), 2.53 (м, 2H, $ArCH_2C3$), 2.98 (м, 2H, CH_2C4), 7.07-7.18 (м, 5H), 7.23-7.37 (м, 6H), 7.82 (м, 2H), 8.68 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-6'). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 22.4, 22.5, 27.2, 28.9, 122.5, 124.6, 126.9, 127.4, 128.2, 129.9, 130.3, 130.4, 135.4, 136.7, 138.6, 140.9, 146.4, 148.3, 153.7, 155.4, 159.6. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 363.19. Вычислено 363.19. Найдено, %: C 85.92, H 5.94, N 7.65. $C_{26}H_{22}N_2$. Вычислено, %: C 86.15, H 6.12, N 7.73.

Получение пиридилизохинолинов 211а-д (общая процедура). Смесь соответствующего соединения 2 (0,5 ммоль), DDQ (114 мг, 0,5 ммоль) и о-ксилола (40 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. Добавляли дополнительную порцию DDQ (114 мг, 0,5 ммоль) и реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение дополнительных 3 часов. Затем добавляли конечную часть DDQ (114 мг, 0,5 ммоль) и полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток

1-(Пиридин-2-ил)-4-(4-толил)изохинолин (211а). Выход 63%. $T_{пл}$ 110-112°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.48 (с, 3H, Me), 7.36 (м, 2H, $C\text{-}H_{arom}$), 7.39-7.48 (м, 3H, $C\text{-}H_{arom}$, H-5'), 7.56-7.69 (м, 2H, изохин.), 7.93 (ддд, 1H, ^3J = 7.8, ^3J = 7.8 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-4'), 7.96-

8.05 (м, 2H, изохин.), 8.58 (с, 1H, H-3), 8.64 (дд, 1H, ^3J = 7.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-3'), 8.82 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-6'). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 21.3, 123.8, 125.5, 125.7, 126.4, 128.0, 128.4, 129.2, 129.5, 130.1, 131.1, 133.5, 134.7, 136.2, 137.3, 138.3, 139.8, 145.0, 155.8. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 297.15. Найдено, %: C 84.79, H 5.21, N 9.22. $C_{21}H_{16}N_2$. Вычислено, %: C 85.11, H 5.44, N 9.45.

4-(4-Хлорфенил)-1-(пиридин-2-ил)изохинолин (211б). Выход 67%. $T_{пл}$ 141-143 °C. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.44 (ддд, 1H, ^3J = 4.8, ^3J = 8.4 Гц, ^4J =1.6 Гц, H-5'), 7.47-7.57 (м, 4H, C-H_{arom}), 7.62 (м, 1H, изохин.), 7.69 (м, 1H, изохин.), 7.88-7.97 (м, 2H, изохин., H-4'), 8.02 (м, 1H, изохин.), 8.55 (с, 1H, H-3), 8.65 (дд, 1H, ^3J = 8.4 Гц, ^4J =1.6 Гц, H-3'), 8.82 (дд, 1H, ^3J = 4.8Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-6'). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 123.5, 125.0, 125.4, 126.5, 127.8, 128.2, 129.0, 130.6, 131.6, 132.8, 134.4, 135.5, 135.7, 137.2, 141.7, 148.9, 157.5, 158.3. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 317.08. Найдено, %: C 75.68, H 3.99, N 8.71. $C_{20}H_{13}N_2Cl$. Вычислено, %: C 75.83, H 4.14, N 8.84.

4-(4-Бромфенил)-1-(пиридин-2-ил)изохинолин (211в). Выход 59%. $T_{пл}$ 152-154 °C. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.36 (м, 3H, H-5', C-H_{arom}), 7.51-7.65 (м, 4H, C-H_{arom}, H-5'), 7.56-7.69 (м, 4H, C-H_{arom}, изохин.), 7.80-7.89 (м, 2H, H-4', изохин.), 7.95 (м, 1H, изохин.), 8.48 (с, 1H, H-3), 8.58 (дд, 1H, ^3J = 7.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-3'), 8.74 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-6'). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 122.4, 123.3, 124.8, 125.3, 126.4, 127.6, 128.1, 130.1, 130.4, 131.9, 132.6, 135.3, 136.1, 137.0, 141.7, 148.8, 157.5, 158.3. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 363.04, Вычислено 363.04. Найдено, %: C 66.34, H 3.44, N 7.56. $C_{20}H_{13}N_2Br$. Вычислено, %: C 66.50, H 3.63, N 7.75.

3-Фенил-1-(пиридин-2-ил)изохинолин (211г). Выход 51%. $T_{пл}$ 107-109 °C. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.43 (м, 3H, Ph), 7.52 (м, 2H, изохин.), 7.58 (м, 1H, изохин.), 7.69 (м, 1H, изохин.), 7.94 (м, 2H, Ph), 8.15 (с, 1H, H-4), 8.22 (м, 2H, Py), 8.75 (д, 1H, ^3J = 8.4 Гц, Py), 8.81 (д, 1H, ^3J = 4.8 Гц, H-6'). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 117.0, 123.2, 125.6, 127.0, 127.4, 127.5, 128.0, 128.5, 128.6, 128.8, 130.1, 137.0, 138.2, 139.5, 148.3, 149.8, 157.0, 158.8. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 283.12. Вычислено 283.12. Найдено, %: C 84.81, H 4.80, N 9.61. $C_{20}H_{14}N_2$. Вычислено, %: C 85.08, H 5.00, N 9.92.

3,4-Дифенил-1-(пиридин-2-ил)изохинолин (211д). Выход 68%. $T_{пл}$ 182-184 °C. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.07-7.24 (м, 3H), 7.26-7.34 (м, 2H), 7.35-7.51 (м, 6H), 7.59 (м, 2H), 7.71 (м, 1H), 7.91 (ддд, 1H, ^3J = 7.8, ^3J = 7.8, ^4J = 1.8 Гц, H-4'), 8.16 (д, 1H, ^3J = 7.8 Гц), 8.72 (м, 1H), 8.81 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-6'). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 123.2, 125.4, 125.6, 126.0, 127.1, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 128.3, 130.1, 130.5, 131.1, 131.3, 137.0, 137.3, 137.5, 140.9, 148.5, 149.4, 156.7, 158.7. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 359.15.

Вычислено 359.15. Найдено, %: C 86.92, H 4.88, N 7.51. $C_{26}H_{18}N_2$. Вычислено, %: C 87.12, H 5.06, N 7.82.

Получение соединений 221а-д (общая методика). К раствору соответствующего гидразона **220а-д** (2.5 ммоль) в этаноле (30 мл) добавили раствор соответствующего хинолин-2-карбальдегида **219а,б** (2 ммоль) и перемешивали полученный раствор при комнатной температуре в течение 10 ч. После этого отогнали растворитель при пониженном давлении. Полученный остаток растворили в уксусной кислоте (20 мл) и 5 раз доводили раствор до кипения с последующим охлаждением до комнатной температуры. Отогнали растворитель при пониженном давлении и обработали остаток этанолом. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом и высушили. 1,2,4-Триазины **221а-д** использовались далее без дополнительной очистки. Аналитические образцы были получены путем перекристаллизации из этанола.

6-Фенил-3-(хинолин-2-ил)-1,2,4-триазин (221а). Выход 0.43 г (60%), $T_{пл}$ 222-224 °C. Желтые кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 7.59-7.72 (м, 4H, Ph, 1H хинолин); 7.84 (м, 1H хинолин); 8.05 (м, 1H хинолин); 8.23 (м, 1H хинолин); 8.33 (м, 2H, Ph); 8.55 (д, ^3J = 8.6 Гц, 1H, H(3)-хинолин); 8.66 (д, ^3J = 8.6 Гц, 1 H, H(4)-хинолин); 9.56 (с, 1H, H(5)). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 285.11 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 76.00; H, 4.21; N, 19.62. $C_{18}H_{12}N_4$. Вычислено (%): C, 76.04; H, 4.25; N, 19.71.

6-(4-Фторфенил)-3-(хинолин-2-ил)-1,2,4-триазин (221б) Выход 0.43 г (60%), $T_{пл}$ 241-243 °C. Желтые кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 7.40 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 7.68 (м, 1H хинолин); 7.84 (м, 1H хинолин); 8.05 (м, 1H хинолин); 8.22 (м, 1H хинолин); 8.41 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 8.55 (д, 1H, H(3)-хинолин, ^3J = 8.6 Гц); 8.64 (д, 1H, H(4)-хинолин, ^3J = 8.6 Гц); 9.58 (с, 1H, H(5)). **ЯМР ^{19}F** (DMSO-d_6, δ, м.д.): –109.18 (с, 1F). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 303.10 $[M + H]^+$ (100). Найдено (%): C, 71.34; H, 3.55; N, 18.31. $C_{18}H_{11}FN_4$. Вычислено (%): C, 71.52; H, 3.67; N, 18.53.

3-(6,7-Дифторхинолин-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазин (221в). Выход 0.44 г (50%), $T_{пл}$ 236-238 °C. Желтые кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 3.91 (с, 3H, OMe); 7.13 (м, 2H, 4-$MeOC_6H_4$); 8.02-8.18 (м, 2H, H(5) и H(8) хинолина); 8.29 (м, 2H, 4-$MeOC_6H_4$); 8.57 (д, 1H, H(3) хинолина, J = 8.5 Гц); 8.64 (д, 1H, H(4) хинолина, J = 8.5 Гц); 9.49 (с, 1H, H(5)). **ЯМР ^{19}F** (DMSO-d_6, δ, м.д.): –134.38 (д, 1F, J = 21.8 Гц); –131.55 (д, 1F, J = 21.8 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 351.11 $[M +H]^+$ (100). Найдено (%): C, 63.75; H, 2.62; N, 16.38. $C_{19}H_{12}F_2N_4O$. Вычислено (%): C, 65.14; H, 3.45; N, 15.99.

3-(6,7-Дифторхинолин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (221г). Выход 0.42 г (52%), $T_{пл}$ 227-229 °C. Желтые кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 7.59-7.66 (м, 3H, Ph); 8.03-

8.14 (м, 2H, H(5) и H(8) хинолин); 8.33 (м, 2H, Ph); 8.60 (д, ^3J = 8.7 Гц,1H, H(3) хинолин); 8.68 (д, ^3J = 8.7 Гц, 1H, H(4) хинолин); 9.56 (с, 1H, H(5)). **ЯМР ^{19}F** (DMSO-d_6, δ, м.д.): –133.98 (д, 1F, J = 21.6 Гц); –131.33 (д, 1F, J = 21.6 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 321.10 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 67.31; H, 2.99; N, 17.15. $C_{18}H_{10}F_2N_4$. Вычислено (%): C, 67.50; H, 3.15; N, 17.49.

3-(6,7-Дифторхинолин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (221д). Выход 0.63 г (74%), $T_{пл}$ > 250 °C. Желтые кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 7.45 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 8.11-8.23 (м, 2H, H(5) и H(8) хинолин); 8.40 (м, 2H, 4FC6H4); 8.61-8.68 (м, 2 H, H(3) и H(4) хинолин); 9.60 (с, 1H, H(5)). **ЯМР ^{19}F** (DMSO-d_6, δ, м.д.): –129.36 (д, 1F, J = 21.8 Гц); –126.65 (д, 1F, J = 21.8 Гц); –104.42 (с, 1F, 4-FC_6H_4). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 339.09 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 63.75; H, 2.62; N, 16.38. $C_{18}H_9F_3N_4$. Вычислено (%): C, 63.91; H, 2.68; N, 16.56.

Получение соединений 218а-д (общая методика). Соответствующий триазин 3а-с (1 ммоль) суспендировали в *о*-ксилоле (25 мл) и затем добавили 2,5-норборнадиен (0.4 мл, 4 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 18 часов, добавляя новую порцию 2,5-норборнадиена (0.4 мл, 4 ммоль) каждые 6 часов. После этого растворитель отогнали при пониженном давлении и обработали остаток метанолом. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли метанолом и высушили. Аналитические образцы были получены путем перекристаллизации из этанола.

6,7-Дифтор-2-(5-фенилпирид-2-ил)хинолин (218г). Выход 0.29 г (90%), $T_{пл}$ 164-166 °C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 7.43 (м, 1H, Ph); 7.52 (м, 2H, Ph); 7.76 (м, 2H, Ph); 7.91-8.00 (м, 2H, H(5) и H(8) хинолин); 8.20 (дд, 1H, H(4), пиридин, ^3J = 8.3 Гц, ^4J = 2.0 Гц); 8.46 (д, 1H, H(3)-хинолин, ^3J = 8.7 Гц); 8.64 (д, 1H, H(4)-хинолин, ^3J = 8.7 Гц); 8.68 (д, 1H, H(3) пиридин, ^3J = 8.3 Гц); 8.98 (д, 1H, H(6) пиридин, ^3J = 2.0 Гц). **ЯМР ^{19}F** (DMSO-d_6, δ, м.д.): –135.79 (д, 1F, ^3J = 22.2 Гц); –132.29 (д, 1F, ^3J = 22.2 Гц). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 112.8 (д, J = 17.5 Гц); 116.0 (д, J = 16.3 Гц); 119.2 (д, J = 2.4 Гц); 121.7, 125.1 (д, J = 7.5 Гц); 127.2, 128.4, 129.2, 135.3, 136.0 (дд, J = 5.0 Гц, J = 1.0 Гц); 137.1, 137.5, 145.1 (д, J = 11.0 Гц); 147.7, 150.3 (дд, J = 253.2 Гц, J = 15.5 Гц); 152.5 (дд, J = 254.1 Гц, J = 15.5 Гц); 154.5, 156.3 (д, J = 2.9 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 319.10 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 75.33; H, 3.59; N, 8.65. $C_{20}H_{12}F_2N_2$. Вычислено (%): C, 75.46; H, 3.80; N, 8.80.

2-(5-(4-Фторфенил)пирид-2-ил)-6,7-фторхинолин (218д). Выход 0.26 г (78%), $T_{пл}$ 171-173 °C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 7.29 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 7.82 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 7.92-8.02 (м, 2H, H(5) и H(8) хинолин); 8.20 (дд, 1H, H(4) пиридин, ^3J =

8.2 Гц, ^4J = 2.2 Гц); 8.47 (д, 1H, H(3)-хинолин, ^3J = 8.5 Гц); 8.63 (д, 1H, H(4)-хинолин, ^3J = 8.5 Гц); 8.66 (д, 1H, H(3) пиридин, ^3J = 8.2 Гц); 8.97 (д, 1H, H(6) пиридин, ^3J = 2.2 Гц). **ЯМР ^{19}F** (DMSO-d_6, δ, м.д.): –135.79 (д, 1F, J = 21.7 Гц); –132.29 (д, 1F, J = 21.7 Гц); –113.67 (с, 1F, 4-FC_6H_4). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 112.8 (дд, J = 17.5, J = 1.5 Гц); 115.9 (д, J = 15.6 Гц); 116.2 (д, J = 21.2 Гц); 119.1 (д, J = 2.2 Гц); 121.7, 125.2 (д, J = 7.4 Гц); 128.8 (д, J = 8.4 Гц); 133.6 (д, J = 3.7 Гц); 135.1, 136.0 (дд, J = 5.2 Гц, J = 2.2 Гц); 136.1, 145.1 (дд, J = 10.6 Гц, J = 1.5 Гц); 147.5, 150.3 (дд, J = 253.2 Гц, J = 16.2 Гц); 152.5 (дд, J = 254.7 Гц, J = 16.2 Гц); 154.6, 156.2 (д, J = 3.0 Гц); 163.1 (д, J = 249.1 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 337.10 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 71.23; H, 3.11; N, 8.24. $C_{20}H_{11}F_3N_2$. Вычислено (%): C, 71.43; H, 3.30; N, 8.33.

6,7-Дифтор-2-(5-(4-метоксифенил)пирид-2-ил)хинолин (218в). Выход 0.26 г (75%), $T_{пл}$ 195-197 °C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.):3.85 (с, 3H, OMe); 7.05 (м, 2H, 4-$MeOC_6H_4$); 7.70 (м, 2H, 4-$MeOC_6H_4$); 7.90-7.99 (м, 2H, H(5) и H(8) хинолин); 8.14 (дд, 1H, H(4) пиридин, ^3J = 8.3 Гц, ^4J = 2.3 Гц); 8.44 (д, 1H, H(3) пиридин, ^3J = 8.3 Гц); 8.63 (м, 2H, H(3) и H(4) хинолин); 8.94 (д, 1H, H(6), пиридин, ^3J = 2.3 Гц). **ЯМР ^{19}F** (DMSO-d_6, δ, м.д.): –135.97 (д, 1F, J = 22.1 Гц); –132.40 (д, 1F, J = 22.1 Гц). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 55.4, 112.8 (дд, J = 17.6 Гц, J = 1.7 Гц); 114.7, 115.9 (д, J = 17.0 Гц); 119.1 (д, J = 2.3 Гц); 121.6, 125.1 (д, J = 8.0 Гц); 128.2, 129.9, 134.7, 135.9 (дд, J = 5.1 Гц, J = 1.6 Гц); 136.7, 145.1 (д, J = 11.0 Гц); 147.3, 150.3 (дд, J = 253.2 Гц, J = 16.2 Гц); 152.5 (дд, J = 254.2 Гц, J = 16.2 Гц); 153.9, 156.4, 160.1. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 349.12 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 72.23; H, 3.87; N, 7.78. $C_{21}H_{14}F_2N_2O$. Вычислено (%): C, 72.41; H, 4.05; N, 8.04.

Получение соединений 5а-е (общая методика). Смесь соответствующего триазина 3а-е (1 ммоль) и 1-морфолинциклопентена (0.8 мл, 5 ммоль) перемешивали в теение 2 ч. при 200 °C в атмосфере аргона. После этого добавили дополнительную порцию 1-морфолинциклопентена (0.4 мл, 2.5 ммоль) и смесь перемешивали в тех же условиях еще 1 ч. После этого охладили реакционную смесь до комнатной температуры, добавили ацетонитрил (20 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили. Аналитические образцы были получены путем перекристаллизации из ацетонитрила.

4-Фенил-1-(хинолин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридин (218а). Выход 0.23 г (70%), $T_{пл}$ 155-157 °C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.15 (м, 2H, C(6)-H_2); 3.10 (т, 2H, C(7)-H_2, J = 7.6 Гц); 3.68 (т, 2H, C(5)-H_2, J = 7.6 Гц); 7.40-7.45 (м, 1H, Ph); 7.47-7.60 (м, 5 H, Ph); 7.74 (м, 1H хинолин); 7.87 (м, 1H хинолин); 8.18 (м, 1H

хинолин); 8.30 (д, 1H, H(3)-хинолин, ^3J = 8.7 Гц); 8.44 (д, 1H, H(4)-хинолин, ^3J = 8.7 Гц); 8.62 (с, 1H, H(3)). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.5, 32.7, 33.8, 120.8, 126.6, 127.5, 127.6, 127.8, 128.6, 128.7, 129.3, 129.8, 133.9, 136.2, 137.9, 140.2, 146.7, 147.7, 150.9, 153.4, 158.2. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 323.15 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 85.53; H, 5.60; N, 8.63. $C_{23}H_{18}N_2$. Вычислено (%): C, 85.68; H, 5.63; N, 8.69.

4-(4-Фторфенил)-1-(хинолин-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[c]пиридин (218б) Выход 0.23 г. (75%), $T_{пл}$ 176-178 °C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.15 (м, 2H, C(6)-H_2); 3.05 (т, 2H, C(7)-H_2, J = 7.6 Гц); 3.67 (т, 2H, C(5)-H_2, J = 7.6 Гц); 7.19 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 7.49 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 7.57 (м, 1H хинолин); 7.74 (м, 1H хинолин); 7.87 (м, 1H хинолин); 8.17 (м, 1H хинолин); 8.29 (д, 1H, H(3)-хинолин, J = 8.7 Гц); 8.42 (д, 1H, H(4)-хинолин, ^3J = 8.7 Гц); 8.57 (с, 1H, H(3)). **ЯМР ^{19}F** ($CDCl_3$, δ, м.д.): –114.19 (с, 1F). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.4, 32.6, 33.8, 115.6 (д, J = 21.0 Гц), 120.7, 126.7, 127.5, 127.6, 129.3, 129.8, 130.2 (д, J = 8.0 Гц); 133.0, 133.9 (д, J = 3.6 Гц); 136.2, 140.3, 146.6, 147.7, 151.0, 153.2, 158.1, 162.5 (д, J = 246.7 Гц).

1-(6,7-Дифторхинолин-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента-[*c*]пиридин (218е). Выход 0.28 г (80%), $T_{пл}$ 159-161 °C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.13 (м, 2H, C(6)-H_2); 3.07 (т, 2H, C(7)-H_2, J = 7.4 Гц); 3.62 (т, 2H, C(5)-H_2, J = 7.4 Гц); 3.88 (с, 3H, OMe); 7.03 (м, 2H, 4-$MeOC_6H_4$); 7.46 (м, 2H, 4-$MeOC_6H_4$); 7.57 (м, 1H хинолин); 7.90 (м, 1H хинолин); 8.19 (д, 1H, H(3)-хинолин, ^{3}J = 8.6 Гц); 8.45 (д, 1H, H(4)-хинолин, ^{3}J = 8.6 Гц); 8.57 (с, 1H, H(3)). **ЯМР ^{19}F** ($CDCl_3$, δ, м.д.): –135.56 (д, 1F, J = 20.5 Гц); –132.40 (д, 1F, J = 20.5 Гц). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.4, 32.7, 33.8, 55.4, 112.7 (дд, J = 17.7 Гц, J = 1.8 Гц); 114.2, 115.9 (д, J = 15.0 Гц); 120.9, 124.3 (д, J = 7.5 Гц); 129.7, 130.1, 133.9, 135.4 (дд, J = 5.9 Гц, J = 1.4 Гц); 140.3, 144.7 (д, J = 10.6 Гц); 146.6, 149.7, 150.2 (дд, J = 252.7 Гц, J = 15.9 Гц); 152.3 (дд, J = 253.8 Гц, J = 16.5 Гц); 153.2, 158.6 (д, J = 2.7 Гц); 159.4. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 389.15 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 74.05; H, 4.62; N, 7.27. $C_{24}H_{18}F_2N_2O$. Вычислено (%): C, 74.22; H, 4.67; N, 7.21.

1-(6,7-Дифторхинолин-2-ил)-4-(4-фторфенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[c]пиридин (218з). Выход 0.28 мг (75%), $T_{пл}$ 144-146°C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.15 (м, 2H, C(6)-H_2); 3.04 (т, 2H, C(7)-H_2, *J* = 7.4 Гц); 3.63 (т, 2H, C(5)-H_2, *J* = 7.4 Гц); 7.19 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 7.48 (м, 2H, 4-FC_6H_4); 7.58 (м, 1H хинолин); 7.90 (м, 1H хинолин); 8.21 (д, 1H, H(3)-хинолин, J = 8.6 Гц); 8.45 (д, 1H, H(4)-хинолин, *J* = 8.6 Гц); 8.55 (с, 1H, H(3)). **ЯМР ^{19}F** ($CDCl_3$, δ, м.д.): –135.35 (д, 1F, *J* = 20.5 Гц); –132.25 (д, 1F, *J* = 20.5 Гц); –114.13 (с, 1F, 4-FC_6H_4). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.3, 32.5, 33.8, 112.7 (д, J = 18.2 Гц); 115.7 (д, J = 20.9 Гц); 115.9 (д, J = 17.7 Гц); 120.9 (д, J = 7.6 Гц); 124.3 (д, J = 7.6 Гц); 130.2 (д, J = 8.1 Гц); 133.3, 133.8 (д, J = 3.7 Гц); 135.4 (дд, J = 5.8 Гц, J = 1.9 Гц); 140.3,

144.7 (д, J = 10.6 Гц); 146.6, 150.3 (дд, J = 252.4 Гц, J = 15.9 Гц); 152.4 (дд, J = 253.7 Гц, J = 15.9 Гц); 153.4, 158.5 (д, J = 2.8 Гц); 162.6 (д, J = 248.4 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 377.13 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): C, 73.23; H, 3.89; N, 7.37. $C_{23}H_{15}F_3N_2$. Вычислено (%): C, 73.40; H, 4.02; N, 7.44.

1-(6,7-Дифторхинолин-2-ил)-4-фенил-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[c]пиридин (218ж). Выход 0.27 г (76%), $T_{пл}$ 140-142 °C. Бесцветные кристаллы. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.):2.14 (м, 2H, C(6)-H_2); 3.08 (т, 2H, C(7)-H_2, *J* = 7.4 Гц); 3.64 (т, 2H, C(5)-H_2, *J* = 7.4 Гц); 7.39-7.45 (м, 1H, Ph); 7.47-7.55 (м, 4 H, Ph); 7.58 (м, 1H хинолин); 7.90 (м, 1H хинолин); 8.20 (д, 1H, H(3)-хинолин, *J* = 8.6 Гц); 8.47 (д, 1H, H(4)-хинолин, *J* = 8.6 Гц); 8.59 (с, 1H, H(3)). **ЯМР ^{19}F** ($CDCl_3$, δ, м.д.): –135.50 (д, 1F, *J* = 20.7 Гц); –132.38 (д, 1F, *J* = 20.7 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 359.14 [M+H]+ (100). Найдено (%): C, 76.91; H, 4.31; N, 7.53. $C_{23}H_{16}F_2N_2$. Вычислено (%): C, 77.08; H, 4.50; N, 7.82.

2-Бромтрифенилен (226в). Получение было осуществлено по модифицированной процедуре[142] Трифенилен (2 г, 8.76 ммоль) растворили в дихлорметане (30 мл) и по каплям добавили бром (0.5 мл, 9.64 ммоль). Перемешивали при комнатной температуре в течение недели. Затем промыли реакционную смесь водным раствором дитионита натрия и потом водой, высушили над Na_2SO_4. Отогнали органический слой при пониженной давлении. Полученный продукт использовали далее без дополнительной очистки. Выход 2.15 г (7 ммоль, 80%). **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.63-7.70 (м, 4H), 7.73 (дд, 1H, ^3J = 8.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-3), 8.48 (д, 1H, ^3J = 8.8 Гц, H-4), 8.53-8.59 (м, 2H), 8.61-8.68 (м, 2H), 8.75 (д, 1H, ^4J = 2.0 Гц, H-1).

Получение σ-аддуктов 228а-в (общая методика)

Соответствующий бромзамещенный полиядерный арен **226а-в** (2.19 ммоль) растворили в сухом ТГФ (20 мл) и перенесли в колбу Шленка. К раствору **226** в атмосфере аргона и при -78°C добавили раствор *sec*-BuLi в бутане (1.3 M, 1.85 мл) и перемешивали реакционную смесь в течение 5 минут при -78°C. К полученной реакционной смеси добавили раствор 1,2,4-триазина **227** (0.41 г, 1.75 ммоль) в сухом толуоле (20 мл) и полученную смесь перемешивали 6 часов при комнатной температуре. После этого промыли реакционную смесь водой и сушили над Na_2SO_4. Затем отогнали растворители при пониженном давлении. Продукты были получены после очистки колоночной хроматографией (элюент: гексан, затем этилацетат). Все соединения **228а-в** были использованы далее без дополнительной очистки.

6-Фенил-5-(пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (228а). Выход 0.73 г (1.68 ммоль, 96%). $T_{пл}$ 117-119 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.00 (с, 1Н, Н(С-sp^3)), 7.26-7.33 (м, 4Н, Ph, Н-5 Ру), 7.62 (ддд, 1Н, ^{3}J = 7.8, 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-4 Ру), 7.75 (м, 2Н, Ph), 7.86 (д, ^{3}J = 8.0 Гц, пирен), 7.96-8.05 (м, 4Н, пирен), 8.09 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-3 Ру), 8.17 (д, ^{3}J = 7.6 Гц, пирен), 8.25 (д, ^{3}J = 7.6 Гц, пирен), 8.31 (д, 1Н, ^{3}J = 9.6 Гц, Н-3 пирен), 8.50 (дд, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-6 Ру), 9.15 (д, 1Н, ^{3}J = 9.6 Гц, Н-2 пирен), 10.28 (с, 1Н, NH). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 54.9 (С-sp^3), 121.4, 124.5, 124.9, 125.0, 125.1, 125.2, 125.3, 125.4, 125.7, 126.0, 126.6, 127.4, 127.5, 128.0, 128.5, 129.1, 129.5, 130.9, 131.2, 131.3, 132.3, 135.0, 136.8, 143.4, 148.0, 149.4, 149.5. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 437.18, Вычислено 437.18 (M+H)+.

5-(Фенантрен-9-ил)-6-фенил-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (228б). Выход 0.68 г (1.66 ммоль, 95%). $T_{пл}$ 104-106 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 6.75 (с, 1Н, Н(С-sp^3)), 7.27-7.36 (м, 4Н, Ph, Н-5 Ру), 7.50 (м, 1Н, фенантрен), 7.54 (с, 1Н, Н-10 фенантрен), 7.59 (м, 1Н, фенантрен), 7.66 (ддд, 1Н, ^{3}J = 7.8, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-4 Ру), 7.70-7.85 (м, 5Н, Ph, фенантрен), 8.08 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-3 Ру), 8.51 (дд, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-6 Ру), 8.64 (м, 1Н, фенантрен), 8.76 (м, 1Н, фенантрен), 9.05 (м, 1Н, фенантрен), 10.28 (с, 1Н, NH). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 55.1 (С-sp^3), 121.4, 122.4, 123.1, 125.4, 125.8, 126.2, 126.4, 126.6, 126.6, 126.7, 126.8, 128.5, 129.1, 129.6, 130.4, 130.5, 131.4, 131.5, 131.5, 134.9, 136.9, 142.8, 148.0, 149.5, 149.7. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 413.18, Вычислено 413.18 $(M+H)^+$.

6-Фенил-3-(пиридин-2-ил)-5-(трифенилен-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (228в). Выход 0.77 г (1.66 ммоль, 95%). $T_{пл}$ 147-149 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 6.22 (с, 1Н, Н(С-sp^3)), 7.37 (м, 4Н, Ph, Н-5 Ру), 7.62 (м, 4Н, Ph, трифенилен), 7.71-7.82 (м, 2Н, Н-4 Ру, Н-3 трифенилен), 7.85 (м, 2Н, трифенилен), 8.25 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-3 Ру), 8.54-8.64 (м, 6Н, Н-6 Ру, трифенилен), 8.73 (д, 1Н, ^{4}J = 1.2 Гц, Н-1 трифенилен), 10.32 (с, 1Н, NH). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 57.7 (С-sp^3), 121.3, 122.3, 123.2, 123.2, 123.3, 123.5, 124.1, 125.6, 126.7, 126.8, 127.2, 127.3, 128.6, 129.4, 129.5, 129.6, 129.7, 129.8, 129.8, 129.9, 130.2, 135.1, 137.1, 139.0, 143.9, 148.2, 149.5, 149.8. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 463.19, Вычислено 463.19 (M+H)+.

Получение триазинов 229а-в (общая методика)

К раствору соответствующего аддукта **228а-в** (1 ммоль) в дихлорметане (25 мл) добавили DDQ (0.25 г, 1.1 ммоль) и перемешивали реакционную массу в течение 30 минут при комнатной температуре. После этого отогнали растворитель при пониженном давлении. Полученный остаток почистили колоночной хроматографией (Al_2O_3, элюент –

этилацетат). Аналитически чистые образцы были получены путем перекристаллизации из ацетонитрила.

6-Фенил-5-(пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (228а). Выход 0.39 г (0.91 ммоль, 91%). $T_{пл}$ 196-198 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.10 (м, 2Н, Ph), 7.18 (м, 1Н, Ph), 7.50 (м, 3Н, Ph, Н-5 Ру), 7.92-8.11 (м, 6Н, Н-4 Ру, пирен), 8.12-8.20 (м, 3Н, пирен), 8.24 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-3 Ру), 8.78 (д, 1Н, ^{3}J = 8.0 Гц, Н-2 пирен), 8.91 (дд, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-6 Ру). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 123.7, 124.3, 124.4, 124.7, 124.8, 125.6, 125.9, 126.0, 126.4, 127.3, 127.9, 128.4, 128.6, 128.9, 128.9, 129.3, 129.7, 130.3, 130.7, 131.2, 132.5, 134.8, 137.3, 150.3, 152.7, 157.8, 158.2, 160.7. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 435.16, Вычислено 435.16 $(M+H)^+$. Найдено, %: С 82.77, Н 3.97, N 12.67. $C_{30}H_{18}N_4$. Вычислено, %: С 82.93, Н 4.18, N 12.89.

5-(Фенантрен-9-ил)-6-фенил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (228б). Выход 0.34 г (0.83 ммоль, 83%). $T_{пл}$ 219-221 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.14 (м, 2Н, фенантрен), 7.21 (м, 1Н, фенантрен), 7.42 (м, 1Н, фенантрен), 7.50 (м, 1Н, Н-5 Ру), 7.57-7.66 (м, 5Н, Ph), 7.73 (м, 1Н, фенантрен), 7.87 (м, 1Н, фенантрен), 7.91-7.98 (м, 2Н, Н-10 фенантрен, Н-4 Ру), 8.71 (м, 2Н, фенантрен), 8.77 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-3 Ру), 8.93 (дд, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-6 Ру). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 122.7, 123.1, 124.3, 125.5, 125.8, 127.0, 127.1, 128.0, 128..4, 128.9, 129.0, 129.3, 129.4, 129.8, 130.4, 130.5, 130.8, 131.0, 132.8, 134.7, 137.1, 150.6, 152.8, 157.5, 157.9, 161.1. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 411.16, Вычислено 411.16 $(M+H)^+$. Найдено, %: С 81.71, Н 4.26, N 13.54. $C_{28}H_{18}N_4$. Вычислено, %: С 81.93, Н 4.42, N 13.65.

6-Фенил-3-(пиридин-2-ил)-5-(трифенилен-2-ил)-1,2,4-триазин (228в). Выход 0.37 г (0.81 ммоль, 81%). $T_{пл}$ 171-173 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.36-7.49 (м, 3Н, Ph), 7.52 (м, 1Н, Н-5 Ру), 7.60 (м, 1Н, трифенилен), 7.63-7.77 (м, 5Н, Ph, трифенилен, Н-4 Ру), 7.97 (м, 2Н, трифенилен), 8.29 (дд, 1Н, ^{3}J = 8.0 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-3 Ру), 8.57-8.69 (м, 4Н, трифенилен), 8.79 (д, 1Н, ^{3}J = 8.0 Гц, Н-4 трифенилен), 8.96 (дд, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, Н-6 Ру), 9.02 (д, 1Н, ^{4}J = 1.2 Гц, Н-1 трифенилен). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 123.3, 123.4, 123.6, 123.8, 124.0, 124.3, 125.5, 125.9, 127.5, 127.7, 128.0, 128.2, 128.9, 129.0, 129.3, 129.6, 129.7, 129.8, 129.9, 130.5, 131.6, 133.8, 134.4, 135.7, 137.2, 150.5, 153.0, 156.1, 156.8, 160.9. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 461.17, Вычислено 461.18 $(M+H)^+$. Найдено, %: С 83.33, Н 4.14, N 11.93. $C_{32}H_{20}N_4$. Вычислено, %: С 83.46, Н 4.38, N 12.17.

Получение бипиридинов 230а-в (общая методика)

К раствору соответствующего 1,2,4-триазина **229а-в** (0.8 ммоль) в *о*-ксилоле (25 мл) добавили 2,5-норборнадиен (0.4 мл, 4 ммоль) и реакционную смесь кипятили в

течение 18 часов, добавляя дополнительную порцию 2,5-норборнадиена (0.4 мл, 4 ммоль) каждые 6 часов. Затем отогнали растворитель при пониженном давлении и остаток почистили колоночной хроматографией (силика-гель, элюент – этилацетат). Аналитически чистые образцы были получены перекристаллизацией из ацетонитрила.

5-Фенил-6-(пирен-1-ил)-2,2'-бипиридин (230а). Выход 0.27 г (0.63 ммоль, 79%). $T_{пл}$ 214-216 ºС. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.02 (м, 3H, Ph), 7.09-7.14 (м, 2H, Ph), 7.31 (м, 1H, H-5 Py), 7.75 (ддд, 1H, ^{3}J = 7.8, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, H-4 Py), 7.82 (д, 1H, ^{3}J = 8.0 Гц, H-3 пирен), 7.96-8.10 (м, 6H, H-3 (Py, центр.), пирен), 8.12-8.17 (м, 2H, пирен), 8.19 (д, ^{3}J = 7.8 Гц, H-4 Py, центр.), 8.49 (дд, 1H, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, H-3 Py), 8.62 (д, 1H, ^{3}J = 8.0 Гц, H-2 пирен), 8.74 (дд, 1H, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, H-6 Py). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 119.7, 121.7, 123.8, 124.4, 124.8, 125.0, 125.2, 125.5, 125.9, 127.1, 127.4, 127.5, 127.6, 128.1, 128.5, 129.3, 129.4, 131.0, 131.1, 131.3, 135.8, 136.9, 138.1, 139.2, 139.3, 139.4, 149.2, 154.6, 156.1, 156.8. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 433.17, Вычислено 433.17 $(M+H)^{+}$. Найдено, %: C 88.58, H 4.41, N 6.27. $C_{32}H_{20}N_2$. Вычислено, %: C 88.86, H 4.66, N 6.48.

6-(Фенантрен-9-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (230б). Выход 0.260 г (0.65 ммоль, 81%). $T_{пл}$ 237-239 ºС. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.05 (м, 3H, Ph), 7.19 (м, 2H, Ph), 7.30 (м, 1H, H-5 Py), 7.47 (м, 1H, фенантрен), 7.54 (м, 1H, фенантрен), 7.58-7.67 (м, 3H, фенантрен), 7.73 (м, 2H, фенантрен, H-4 Py), 7.83 (м, 1H, фенантрен), 8.03 (д, ^{3}J = 8.0 Гц, H-3 (Py, центр.)), 8.45 (дд, 1H, ^{3}J = 7.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, H-3 Py), 8.59 (д, 1H, ^{3}J = 8.0 Гц, H-4 (Py, центр.)), 8.66-8.75 (м, 3H, фенантрен, H-6 Py). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 119.9, 121.7, 122.5, 122.8, 123.8, 126.3, 126.5, 126.6, 126.8, 127.0, 127.2, 128.0, 128.1, 128.9, 129.3, 130.3, 130.6, 131.2, 131.3, 136.9, 137.1, 137.9, 139.2, 139.3, 149.1, 154.6, 156.1, 156.4. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 409.17, Вычислено 409.17 (M+H)+. Найдено, %: C 88.01, H 4.76, N 6.65. $C_{30}H_{20}N_2$. Вычислено, %: C 88.21, H 4.93, N 6.86.

5-Фенил-6-(трифенилен-2-ил)-2,2'-бипиридин (230в). Выход 0.27 г (0.59 ммоль, 77%). $T_{пл}$ 202-204 ºС. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.28-7.39 (м, 5H, Ph), 7.51-7.74 (м, 5H, H-5 Py, трифенилен), 7.83 (дд, 1H, ^{3}J = 8.0 Гц, ^{4}J = 1.2 Гц, H-3 трифенилен), 7.88 (ддд, 1H, ^{3}J = 7.8, ^{3}J = 7.8 Гц, 4*J* 1.6 Гц, H-4 Py), 7.96 (д, 1H, ^{3}J = 8.0 Гц, H-3 (Py, центр.)), 8.29 (дд, 1H, 3*J* 7.8 Гц, 4*J* 1.6 Гц, H-3 Py), 8.54 (м, 2H, H-4 (Py, центр.), трифенилен), 8.60-8.68 (м, 3H, трифенилен), 8.70 (д, 1H, ^{3}J = 8.0 Гц, H-4 трифенилен), 8.75 (дд, 1H, ^{3}J = 4.8 Гц, ^{4}J = 1.6 Гц, H-6 Py), 8.82 (д, 1H, ^{4}J = 1.2 Гц, H-1 трифенилен). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 119.4, 121.5, 122.9, 123.2, 123.3, 123.4, 123.5, 123.8, 125.7, 127.1, 127.2, 127.2, 127.3, 127.4, 128.6, 129.0, 129.3, 129.6, 129.8, 130.0, 130.1, 130.9, 132.5, 136.4, 136.9, 138.8, 139.8, 140.2, 149.2, 154.9, 155.8, 156.1. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 459.19, Вычислено 459.19 (M+H)+. Найдено, %: C 88.89, H 4.64, N 5.97. $C_{34}H_{22}N_2$. Вычислено, %: C 89.06, H 4.84, N 6.11.

4-Фенил-3-(пирен-1-ил)-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридин (231). К раствору 1,2,4-триазина **229a** (0.3 г, 0.69 ммоль) в *о*-ксилоле (20 мл) добавили 1-морфолинциклопентен (0.22 мл, 1.38 ммоль) и реакционную смесь кипятили в течение 5 часов в атмосфере аргона. Затем добавили дополнительную порцию 1-морфолинциклопентена (0.11 мл, 0.69 ммоль) и реакционную смесь кипятили 5 часов в тех же условиях. После этого отогнали растворитель при пониженном давлении. После перекристаллизации полученного остатка из ацетонитрила был получен чистый продукт. Выход 0.24 г (0.52 ммоль, 75%). $T_{пл}$ 205-207 ºС. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.19 (м, 2H, 6-CH_2), 2.97 (т, 2H, ^3J = 7.6 Гц, 7-CH_2), 3.64 (т, 2H, ^3J = 7.6 Гц, 5-CH_2), 6.97-7.03 (м, 3H, Ph), 7.04-7.10 (м, 2H, Ph), 7.24 (м, 1H, H-5 Py), 7.69-7.77 (м, 2H, H-4 Py), H-3 пирен), 7.95-8.05 (м, 5H, пирен), 8.12-8.18 (м, 3H, пирен), 8.31 (дд, 1H, ^3J = 7.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-3 Py), 8.72 (дд, 1H, ^3J = 4.8 Гц, 4J = 1.6 Гц, H-6 Py). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.5, 33.1, 33.8, 122.7, 123.5, 124.1, 124.8, 124.9, 125.0, 125.8, 126.7, 126.8, 127.2, 127.3, 127.5, 127.8, 128.5, 129.5, 129.7, 130.6, 131.0, 131.3, 134.7, 136.2, 136.5, 138.1, 138.3, 146.3, 148.5, 150.3, 155.0, 155.6, 158.5. Масс-спектр (электроспрей), m/z: 473.20, Вычислено 473.20 $(M+H)^+$. Найдено, %: C 88.78, H 4.95, N 5.69. $C_{35}H_{24}N_2$. Вычислено, %: C 88.95, H 5.12, N 5.93.

Получение арилвинилтриазинов 234 (общая методика)

К раствору соответствующего арилацетилена **232a-г** (2 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) в колбе Шленка при температуре -78°C и в атмосфере аргона добавили раствор *n*-BuLi в гексане (2.5 М, 0.8 мл) и полученную смесь перемешивали в течение 5 минут при температуре - 78°C. Затем добавили раствор соответствующего 1,2,4-триазина **1** (1.6 ммоль) в сухом толуоле (35 мл) и полученную смесь перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре. После этого добавили метанол (10 мл), перемешивали 5 минут и отогнали растворители при пониженном давлении. Полученный остаток почистили с помощью колоночной хроматографии (силика гель, элюент: этилацетат:дихлорметан = 4:1).

(*E*)-6-Фенил-3-(пиридин-2-ил)-5-стирил-1,2,4-триазин (234a). Выход 0.48 г (1.44 ммоль, 90%). R_f = 0.1. $T_{пл}$ 154−156 ºС. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.26 (1H, д, ^3J = 16.0 Гц, Ph<u>CH</u>CH), 7.37-7.41 (3H, м, Ph), 7.53-7.55 (1H, м, H-5 Py), 7.58-7.62 (5H, м, <u>Ph</u>CHCH), 7.82-7.84 (2H, м, Ph), 8.00 (1H, ддд, ^3J = 7.7 Гц, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-4 Py), 8.54 (1H, д, ^3J = 16.0 Гц, PhCH<u>CH</u>), 8.77 (1H, дд, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 1.0 Гц, H-3 Py), 8.99 (1H, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6 Py). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 121.5, 124.3, 125.4, 128.3, 128.9, 128.9, 129.7, 130.0, 130.1, 134.6, 135.5, 137.2, 142.1, 150.4, 152.1, 153.2, 156.6, 160.7. Масс-спектр

(электроспрей), m/z: Найдено 337.14, Вычислено 337.15 $(M+H)^+$. Найдено, %: C 78.43, H 4.65, N 16.42. $C_{22}H_{16}N_4$. Вычислено, %: C 78.55, H 4.79, N 16.65.

(*E*)-5-(4-Метоксистирил)-6-фенил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (234б). Выход 0.56 г (1.53 ммоль, 96%). $T_{пл}$ 118−120 ºC. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 3.84 (3H, с, MeO), 6.91 (2H, м, 4-MeOPh), 7.12 (1H, д, ^3J = 15.5 Гц, 4-MeOPhCH), 7.46-7.56 (3H, м, 4-MeOPh, H-5 Py), 7.59 (3H, м, Ph), 7.82 (2H, м, Ph), 7.95 (1H, ддд, ^3J = 7.7 Гц, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-4 Py), 8.44 (1H, д, ^3J = 15.5 Гц, 4-MeOPhCHCH), 8.73 (1H, дд, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 1.0 Гц, H-3 Py), 8.94 (1H, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6 Py). **ЯМР ^{13}C** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 55.4, 99.5, 114.7, 118.5, 124.6, 127.8, 128.5, 129.5, 130.0, 130.1, 130.2, 134.3, 142.0, 148.2, 150.7, 152.0, 156.5, 158.7, 161.3. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 367.16, Вычислено 367.16 $(M+H)^+$. Найдено, %: C 75.27, H 4.77, N 15.11. $C_{23}H_{18}N_4O$. Вычислено, %: C 75.39, H 4.95, N 15.29.

(*E*)-5-(4-Октилстирил)-6-фенил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (234в). Выход 0.29 г (0.64 ммоль, 40%). $T_{пл}$ 70−72 ºC. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 0.88 (3H, т, ^3J = 7.2 Гц, CH_3), 1.16-1.38 (12H, м, $ArCH_2(CH_2)_6$), 2.62 (2H, т, ^3J = 7.2 Гц, $ArCH_2$), 7.17-7.24 (3H, м, 4-OctPhCHCH, 4- OctPh), 7.50 (3H, м, 4-OctPh, H-5 Py), 7.56-7.62 (3H, м, Ph), 7.82 (1H, м, Ph), 7.97 (1H, ддд, ^3J = 7.7 Гц, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-4 Py), 8.47 (1H, д, ^3J = 16.0 Гц, PhCHCH), 8.74 (1H, дд, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 1.0 Гц, H-3 Py), 8.96 (1H, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6 Py). Масс-спектр (электроспрей), m/z: 449.27, Вычислено 449.27 $(M+H)^+$. Найдено, %: C 80.07, H 6.98, N 12.24. $C_{30}H_{32}N_4$. Вычислено, %: C 80.32, H 7.19, N 12.49.

(E)-6-Фенил-5-(2-(пирен-1-ил)винил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (234г). Выход 0.35 г (0.75 ммоль, 80%). **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.53 (1H, д, ^3J = 15.6 Гц, пирен-CH=CH), 7.54-7.57 (1H, м, Ph), 7.61-7.63 (2H, м, пирен), 7.99-8.08 (4H, м, Ph), 8.11-8.16 (2H, м, пирен), 8.21-8.27 (3H, м, пирен), 8.64 (1H, д, ^3J = 9.6 Гц, H-5 Py), 8.80 (1H, д, ^3J = 8.0 Гц, H-4 Py), 8.99 (1H, д, ^3J = 4.8 Гц, H-5 Py), 9.56 (1H, д, ^3J = 15.6 Гц, пирен-CH=CH)

(*E*)-6-(4-Метоксифенил)-5-(4-метоксистирил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (234е). Выход 0.55 г (1.38 ммоль, 86%). $T_{пл}$ 109-111 ºC. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 3.84 (3H, с, MeO), 3.92 (3H, с, MeO), 6.91 (2H, м, 4-MeOPh), 7.10 (2H, м, 4-MeOPh), 7.14 (1H, д, ^3J = 15.5 Гц, 4- MeOPhCHCH), 7.48 (1H, м, H-5 Py), 7.54 (2H, м, 4-MeOPh), 7.79 (2H, м, 4-MeOPh), 7.94 (1H, ддд, ^3J = 7.7 Гц, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-4 Py), 8.14 (1H, д, ^3J = 15.5 Гц, 4-MeOPhCHCH), 8.71 (1H, дд, ^3J = 7.7 Гц, ^4J = 1.0 Гц, H-3 Py), 8.94 (1H, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6 Py). Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 397.17, Вычислено 397.17 $(M+H)^+$. Найдено, %: C 72.53, H 4.88, N 13.97. $C_{24}H_{20}N_4O_2$. Вычислено , %: C 72.71, H 5.08, N 14.13.

Получение арилэтинилтриазинов 235а,б (общая методика). К раствору соответствующего арилацетилена **232** (2 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) в колбе Шленка при температуре -78°С и в атмосфере аргона добавили раствор *n*-BuLi в гексане (2.5 М, 0.8 мл) и полученную смесь перемешивали в течение 5 минут при температуре - 78°С. Затем добавили раствор соответствующего 1,2,4-триазина **1** (1.6 ммоль) в сухом толуоле (35 мл), после чего спустя минуту добавили раствор DDQ (1.34 ммоль) в толуоле, после чего перемешивали 3 ч. при комнатной температуре. После этого добавили метанол (10 мл), перемешивали 5 минут и отогнали растворители при пониженном давлении. Полученный остаток почистили с помощью колоночной хроматографии (окись алюминия, элюент: дихлорметан).

6-(Фенил-5-фенилэтинил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (235а). Выход 0.40 г (1.21 ммоль, 95%). R_f = 0.6. $T_{пл}$ 142−144 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.37-7.41 (2Н, м, PhC≡C), 7.43-7.55 (4Н, м, PhC≡C, Н-5 Ру), 7.59-7.63 (3Н, м, Ph), 7.94-7.99 (1Н, ддд, ^3J = 8.0 Гц, ^3J = 8.0 Гц, ^4J = 2.0 Гц, Н-4 Ру), 8.19-8.22 (2Н, м, Ph), 8.75 (1Н, дд, ^3J = 8.0 Гц, ^4J = 1.0 Гц, Н-3 Ру), 8.96 (1Н, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, Н-6 Ру). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 86.5 (C-sp), 100.8 (C-sp), 120.8, 124.2, 125.7, 128.5, 128.7, 129.5, 130.7, 132.6, 133.9, 137.2, 142.6, 150.6, 152.4, 157.7, 160.7. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 335.13, Вычислено 335.13 (M+H)+. Найдено, %: С 78.82, Н 4.01, N 16.55. $C_{22}H_{14}N_4$. Вычислено, %: С 79.02, Н 4.22, N 16.76.

6-(4-Метоксифенил)-5-фенилэтинил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (235б). Выход 0.39 г (1.09 ммоль, 95%). R_f = 0.6. $T_{пл}$ 142−144 ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 3.39 (3Н, с, MeO), 7.41-7.45 (2Н, м, PhC≡C), 7.47-7.53 (4Н, м, PhC≡C, Н-5 Ру), 7.59-7.63 (3Н, м, Ph), 7.94-7.99 (1Н, ддд, ^3J = 8.0 Гц, ^3J = 8.0 Гц, ^4J = 2.0 Гц, Н-4 Ру), 8.19-8.22 (2Н, м, Ph), 8.75 (1Н, дд, ^3J = 8.0 Гц, ^4J = 1.0 Гц, Н-3 Ру), 8.96 (1Н, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, Н-6 Ру). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 86.5 (C-sp), 100.8 (C-sp), 120.8, 124.2, 125.7, 128.5, 128.7, 129.5, 130.7, 132.6, 133.9, 137.2, 142.6, 150.6, 152.4, 157.7, 160.7. Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 364.41, Вычислено 364.41 (M+H)+. Найдено, %: С 75.81, Н 4.43, N 15.37. $C_{23}H_{16}N_4O$. Вычислено, %: С 75.81, Н 4.43, N 15.37.

Получение 2,2'-бипиридинов с фрагментом стильбена (общая методика). К раствору соответствующего 1,2,4-триазина **234а,б** (0.5 ммоль) в *о*-ксилоле (25 мл) добавили 2,5-норборнадиен (0.4 мл, 4 ммоль) и реакционную смесь кипятили в течение 18 часов, добавляя дополнительную порцию 2,5-норборнадиена (0.4 мл, 4 ммоль) каждые 6 часов. Затем отогнали растворитель при пониженном давлении и остаток почистили

колоночной хроматографией (силика-гель, элюент – этилацетат). Аналитически чистые образцы были получены перекристаллизацией из ацетонитрила

(*E*)-5-Фенил-6-стирил-2,2'-бипиридин. Выход 65%. R_f=0.5. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.27-7.37 (м, 6H, Ph, PhCHCH), 7.43-7.53 (м, 6h, Ph, H-6 Py'), 7.75 (1H, д, ^3J = 8 Гц, H-3 Py), 7.89 (1H, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6 Py'), 8.03 (1H, д, ^3J = 15.6 Гц, PhCHCH), 7.36 (1H, д, ^3J = 8 Гц, H-4 Py), 8.64-8.73 (м, 2H, H-4'Py', H-5'Py'). Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 334.42, Вычислено 334.42 (M+H)+. Найдено, %: C 86.20, H 4.43, N 5.43. $C_{24}H_{18}N_2$. Вычислено, %: C 86.20, H 4.43, N 5.43.

(*E*)-6-(4-Метоксистирил)-5-фенил-2,2'-бипиридин. Выход 65%. R_f=0.7. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 3.80 (3H, с, MeO), 6.73-6.69 (1H, м, H-6'Py'), 6.84-6.90 (м, 6H, Ph, PhCHCH), 7.41-7.52 (м, 7h, Ph, H-6 Py'), 7.73 (1H, д, ^3J = 8 Гц, H-3 Py), 7.89 (1H, дд, ^3J = 4.8 Гц, ^4J = 2.0 Гц, H-6 Py'), 7.99 (1H, д, ^3J = 15.6 Гц, PhCHCH), 8.34 (1H, д, ^3J = 8 Гц, H-4 Py), 8.65-8.74 (м, 2H, H-5'Py', H-3'Py). Масс-спектр (электроспрей), m/z: Найдено 364.45, Вычислено 364.45 (M+H)+. Найдено, %: C 82.39, H 5.53, N 7.69, O 4.39. $C_{25}H_{20}N_2O$. Вычислено, %: C 82.39, H 5.53, N 7.69, O 4.39.

Метил бензо[*h*]хинолон-2-карбимидат (237e). 2-Цианобензо[*h*]хинолин **3f** (0.14 г, 0.69 ммоль) добавили к раствору натрия (32 мг, 1.37 ммоль) в метаноле (20 мл). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем отогнали растворитель при пониженном давлении. Полученное соединение использовалось далее без дополнительной очистки. Выход 100%. **ЯМР ^{1}H** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 4.03 (с, 3H, MeO), 7.74-7.79 (м, 2H), 7.86 (д, 1H, ^3J = 8.8 Hz), 7.95 (д, 1H, ^3J = 8.8 Hz), 7.98-8.02 (м, 1H), 8.07 (д, 1H, ^3J = 8.4 Hz), 8.48 (д, 1H, ^3J = 8.4 Hz), 9.33-9.37 (м, 1H), 9.54 (с, 1H, NH). Масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 237.10 $[M+H]^+$, вычислено 237.10.

Общая методика получения триазинов 239a-e

Соответствующий гетарилнитрил **238a-e**, избавленный от воды с помощью азеотропной сушки толуолом, растворили в 20 мл свежеприготовленного метилата натрия (40 мг). Полученный раствор перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем добавили соответствующий гидразон изонитрозоацетофенона **216a** (5 ммоль) и продолжили перемешивать реакционную смесь в течение 1 часа. Отогнали растворитель при пониженном давлении, к остатку добавили 20 мл уксусной кислоты и кипятили реакционную массу в течение 30 минут. После этого отогнали растворитель при

пониженном давлении. Остаток был почищен колоночной хроматографией (Силика-гель, этилацетат в качестве элюента)

3-(Пиримидин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (239а). Выход 0.6 г (2.55 ммоль, 51%), Тпл 171-173 °С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.52 (т, 1Н, ^{3}J = 4.8 Гц, Н-5 (Пиримидин), 7.57-7.67 (м, 3Н, Ph), 8.20-8.27 (м, 2Н, Ph), 9.09 (д, 2Н, ^{3}J = 4.8 Гц, Н-4,6 (Пиримидин)), 9.23 (с, 1Н, Н-5). **ЯМР ^{13}С** (DMSO-d_6, δ, м.д.): 122.3, 127.3, 129.3, 129.4, 131.3, 132.8, 147.9, 155.9, 158.2, 161.1. Масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 236.09 $[M+H]^+$, вычислено 236.09. Найдено, %: С 66.18, Н 3.75, N 29.48. $C_{13}H_9N_5$. Calculated, %: С 66.37, Н 3.86, N 29.77.

3-(Пиразин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (239б). Выход 623 mg (2.65 ммоль, 53%), Тпл 163-165 °С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.62 (м, 3Н, Ph), 8.22 (м, 2Н, Ph), 8.80 (д, 1Н, ^{3}J = 2.5 Гц, Н-6 (Пиразин)), 8.86 (dd, 1Н, ^{3}J = 2.5 Гц, ^{4}J = 1.5 Гц, Н-5 (Пиразин)), 9.23 (с, 1Н, Н-5), 9.94 (д, 1Н, ^{4}J = 1.5 Гц, Н-3 (Пиразин)). масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 236.09 $[M+H]^+$, вычислено 236.09. Найдено, %: С 66.36, Н 3.70, N 29.59. $C_{13}H_9N_5$. Вычислено, %: С 66.37, Н 3.86, N 29.77.

3-(4-Метоксипиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (239в). Выход 0.62 г (2.65 ммоль, 53%), Тпл 155-157 °С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 4.01 (с, 3Н, OMe), 7.03 (д, 1Н, ^{3}J = 5.6 Гц, ^{4}J = 2.4 Гц, Н-5 (Ру)), 7.31 (м, 3Н, Ph), 8.20 (м, 2Н, Ph), 8.33 (д, 1Н, ^{4}J = 2.4 Гц, Н-3 (Ру)), 8.73 (д, 1Н, ^{3}J = 5.6 Гц, Н-6 (Ру)), 9.22 (с, 1Н, Н-5). масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 265.11 $[M+H]^+$, вычислено 265.11. Найдено, %: С 67.99, Н 4.33, N 21.03. $C_{15}H_{12}N_4O$. Вычислено, %: С 68.17, Н 4.58, N 21.20.

3-(6-Метилпиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (239г). Выход 0.44 г (1.75 ммоль, 35%). Тпл 178-180 °С **ЯМР ^{1}Н** (DMSO-d6, δ, м.д.): 2.66 (с, 3Н, Me), 7.41 (д, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, Н-5 (Ру)), 7.57-7.64 (м, 3Н, Ph), 7.88 (дд, 1Н, ^{3}J = 7.8, 7.8 Гц, Н-4 (Ру)), 8.28 (м, 2Н, Ph), 8.32 (д, 1Н, ^{3}J = 7.8 Гц, Н-3 (Ру)), 9.45 (с, 1Н, Н-5). масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 249.11 $[M+H]^+$, вычислено 249.11. Найдено, %: С 72.36, Н 4.59, N 22.68. $C_{15}H_{12}N_4$. Вычислено, %: С 72.56, Н 4.87, N 22.57.

2-(6-Фенил-1,2,4-триазин-3-ил)хинолин (239д). Выход 0.43 г (1.5 ммоль, 30%), Тпл 222-224° С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.56-7.59 (м, 4Н, Ph, хинолин), 7.77-7.85 (м, 1Н, хинолин), 7.93 (м, 1Н, хинолин), 8.19-8.27 (м, 2Н, Ph), 8.40-8.46 (м, 2Н, хинолин), 8.86 (д, 1Н, ^{3}J = 8.8 Гц, хинолин), 9.29 (с, 1Н, Н-5 (триазин)). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 120.6, 127.0, 127.6, 128.0, 128.9, 129.4, 130.1, 130.7, 131.3, 133.0, 137.3, 147.2, 148.5, 152.4, 156.1, 161.9. масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 285.11 $[M+H]^+$, вычислено 285.11. Найдено, %: С 76.14, Н 4.29, N 20.09. $C_{18}H_{12}N_4$. Вычислено, %: С 76.04, Н 4.25, N 19.71.

2-(6-фенил-1,2,4-триазин-3-ил)бензо[*h*]хинолин (239е). Выход 0.47 г (1.4 ммоль, 28%). масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 335.13 $[M+H]^+$, вычислено 335.13. Данное соединение было использовано далее без дополнительной очистки.

Общий метод получения пиридинов 240а-в,е

К раствору соответствующего триазина **239а-в,е** (1 ммоль) в о-ксилоле (25 мл) добавили 2,5-норборнадиен (3 ммоль) и перемешивали полученную смесь в течение 8 часов при температуре 150°С. Затем добавили дополнительную порцию 2,5-норборнадиена (3 ммоль) и полученную смесь перемешивали в тех же условиях еще 8 часов. Отогнали растворитель при пониженном давлении. Полученный остаток почистили колоночной хроматографией (силика-гель, элюент дихлорметан:этилацетат = 10:1)

2-(5-Фенилпиридин-2-ил)пиримидин (240а). Выход 0.17 г (0.72 ммоль, 72%), Тпл 92-94 °С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.33 (т, 1Н, ^3J = 4.8 Гц, Н-5), 7.44 (м, 1Н, Ph), 7.53 (м, 2Н, Ph), 7.68 (м, 2Н, Ph), 8.08 (дд, 1Н, ^3J = 8.4 Гц, ^4J = 2.4 Гц, Н-4 (Ру)), 8.60 (д, 1Н, ^3J = 8.4 Гц, Н-3 (Ру)), 8.94 (д, 2Н, ^3J = 4.8 Гц, Н-4,6), 9.09 (д, 1Н, ^4J = 2.4 Гц, Н-6 (Ру)).)). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 120.3, 123.5, 127.3, 128.5, 129.2, 135.2, 137.3, 137.8, 148.6, 153.4, 157.7, 163.5. масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 234.10 $[M+H]^+$, вычислено 234.10. Найдено, %: С 77.05, Н 4.64, N 17.90. $C_{15}H_{11}N_3$. Вычислено, %: С 77.23, Н 4.75, N 18.01.

2-(5-Фенилпиридин-2-ил)пиразин (240б). Выход 0.18 г (0.75 ммоль, 75%), Тпл 119-121 °С. **ЯМР 1Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.44 (м, 1Н, Ph), 7.52 (м, 2Н, Ph), 7.66 (м, 2Н, Ph), 8.05 (дд, 1Н, ^3J = 8.0 Гц, ^4J = 2.4 Гц, Н-4 (Ру)), 8.43 (д, 1Н, ^3J = 8.0 Гц, Н-3 (Ру)), 8.62 (м, 2Н, Н-3,5), 8.96 (д, 1Н, ^4J = 2.4 Гц, Н-6 (Ру)), 9.68 (д, 1Н, ^4J = 1.2 Гц, Н-3). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 121.4, 127.1, 128.5, 129.2, 135.3, 137.2, 137.3, 143.4, 143.6, 144.4, 148.0, 151.0, 153.0. масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 234.10 $[M+H]^+$, вычислено 234.10. Найдено, %: С 77.01, Н 4.62, N 18.11. $C_{15}H_{11}N_3$. Вычислено, %: С 77.23, Н 4.75, N 18.01.

4-Метокси-5'-фенил-2,2'-бипиридин (240в). Выход 0.19 г (0.73 ммоль, 73%), Тпл 97-99 °С. **ЯМР 1Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 3.98 (с, 3Н, OMe), 6.86 (д, 1Н, ^3J = 5.5 Гц, ^4J = 2.8 Гц, Н-5), 7.42 (м, 1Н, Ph), 7.51 (м, 2Н, Ph), 7.66 (м, 2Н, Ph), 8.02 (м, 2Н, Н-3,4'), 8.47 (д, 1Н, ^3J = 8.2 Гц, Н-3'), 8.51 (д, 1Н, ^3J = 5.5 Гц, Н-6), 8.92 (д, 1Н, ^4J = 2.8 Гц, Н-6'). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 55.3, 106.2, 110.8, 121.3, 127.1, 128.2, 129.1, 135.2, 136.7, 137.6, 147.5, 150.3, 154.7, 157.8, 166.8. масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 263.12 $[M+H]^+$, вычислено 263.12. Найдено, %: С 77.67, Н 5.22, N 10.50. $C_{17}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 77.84, Н 5.38, N 10.68.

2-(5-Фенилпиридин-2-ил)бензо[*h*]хинолин (240е). Выход 015 г (0.45 ммоль, 45%), Тпл 139-141 °С. **ЯМР 1Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.42-7.48 (м, 1Н, Ph), 7.50-7.57 (м, 2Н, Ph), 7.68-7.82 (м, 5Н, Ph, бензо[*h*]хинолин), 7.84 (д, 1Н, ^3J = 9.2 Гц, бензо[*h*]хинолин), 7.93 (м, 1Н,

бензо[*h*]хинолин), 8.12 (дд, 1H, ^3J = 2.3 Гц, ^3J = 8.4 Гц, H-4 (Py)), 8.32 and 8.74 (оба d, 1H, ^3J = 8.4 Гц, бензо[*h*]хинолин), 8.95-9.00 (м, 2H, H-3,6 (Py), бензо[*h*]хинолин), 9.26 (м, 1H, бензо[*h*]хинолин). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 119.3, 121.7, 124.6, 125.3, 126.5, 126.9, 127.1, 127.9, 128.0, 128.2, 128.2, 129.1, 131.9, 133.9, 135.2, 136.6, 136.7, 137.8, 146.0, 147.6, 154.4, 155.5. масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 333.14 $[M+H]^+$, вычислено 333.14. Найдено, %: C 86.55, H 4.98, N 8.26. $C_{24}H_{16}N_2$. Вычислено, %: C 86.72, H 4.85, N 8.43.

Общая методика получения циклопента[c]пиридинов 241а,б

Смесь соответствующего триазина **239а,б** (1 ммоль) и 1-морфолинциклопентена (5 ммоль) перемешивали при 200°C в течение 2 часов в атмосфере аргона. Затем добавили дополнительную порцию 1-морфолинциклопентена (2.5 ммоль) и продолжили перемешивать в этих же условиях. Продукты **239а,б** были выделены с помощью колоночной хроматографии (силика-гель, элюент дихлорметан:этилацетат=10:1)

4-Фенил-1-(пиримидин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридин (241а). Выход 0.21 г (0.75 ммоль, 75%), Тпл 179-181 °C **ЯМР 1H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.06-2.15 (м, 2H, CH_2-6), 3.07 (т, 2H, ^3J = 7.6 Гц, CH_2-7), 3.49 (т, 2H, ^3J = 7.6, CH_2-5), 7.29 (т, 1H, ^3J =4.8 Гц, H-5 (Пиримидин)), 7.39-7.44 (м, 1H, Ph), 7.46-7.54 (м, 4H, Ph), 8.67 (с, 1H, H-3), 8.94 (д, 2H, ^3J = 5.2 Гц, H-4,6 (Пиримидин)). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.2, 32.6, 33.6, 119.4, 127.8, 128.6 (2C), 134.8, 137.7, 141.1, 147.5, 149.2, 153.3, 157.2, 165.3. масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 274.13 $[M+H]^+$, вычислено 274.13. Найдено, %: C 79.19, H 5.43, N 15.22. $C_{18}H_{15}N_3$. Вычислено, %: C 79.10, H 5.53, N 15.37.

4-Фенил-1-(пиразин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридин (241б). Выход 0.13 г (0.47 ммоль, 76%), Тпл 142-144 °C. **ЯМР 1H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.06-2.15 (м, 2H, CH_2-6), 3.05 (т, 2H, ^3J = 7.6 Гц, CH_2-7), 3.46 (т, 2H, ^3J = 7.6 Гц, CH_2-5), 7.39-7.46 (м, 1H, Ph), 7.47-7.53 (м, 4H, Ph), 8.55 (д, 2H, ^3J = 2.4 Гц, H-6 (Пиразин)), 8.58 (с, 1H, H-3), 8.63-6.65 (м, 1H, H-5 (Пиразин)), 9.53 (д, 1H, ^3J = 1.2 Гц, H-3 (Пиразин)). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.3, 32.5, 33.3, 127.9, 128.6, 128.6, 134.4, 137.6, 140.1, 142.9, 143.1, 145.0, 147.0, 148.4, 153.4, 153.5. масс-спектр (электроспрей), *m/z*: найдено 274.13 $[M+H]^+$, вычислено 274.13. Найдено, %: C 79.03, H 5.35, N 15.19. $C_{18}H_{15}N_3$. Вычислено, %: C 79.10, H 5.53, N 15.37.

Общий метод однореакторного “one-pot” синтеза циклопента[c]пиридинов 241а,б

Соответствующий гетарилнитрил **239а,б**, избавленный от воды с помощью азеотропной сушки толуолом, растворили в 20 мл свежеприготовленного метилата натрия

(40 мг). Полученный раствор перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем добавили соответствующий гидразон изонитрозоацетофенона (5 ммоль) и продолжили перемешивать реакционную смесь в течение 1 часа. Отогнали растворитель при пониженном давлении, к остатку добавили 20 мл уксусной кислоты и кипятили реакционную массу в течение 30 минут. После этого отогнали растворитель при пониженном давлении. К полученному остатку добавили 1-морфолинциклопентена (50 ммоль) и реакционную смесь при 200°С в течение 2 часов в атмосфере аргона. Затем добавили дополнительную порцию 1-морфолинциклопентена (25 ммоль) и продолжили перемешивать в этих же условиях. Продукты были выделены с помощью колоночной хроматографии (силика-гель, гексан, затем дихлорметан, затемэтилацетат в качестве элюентов)

4-Фенил-1-(пиримидин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридин (241а). Выход 1.5 г (5.67 ммоль, 57%).

4-Фенил-1-(пиразин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридин (241б). Выход 1.24 г (4.24 ммоль, 46%).

3-(Пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (242а). К раствору фенантренхинона (1 г, 4.81 ммоль) в этаноле (100 мл) добавили гидразонамид пиридин-2-карбоновой кислоты (0.65 г, 4.81 ммоль) и полученный раствор кипятили 10 часов. Затем образовавшийся осадок отфильтровали, промыли этанолом и высушили. Выход 0.83 г (56%).Желтые кристаллы; Тпл 202-204ºС. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.54 (1H, m, H-5 Py); 7.73-7.93 (4H, m, H-Ar); 8.01 (1H, td, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-4 Py); 8.59 (2H, m, H Ar); 8.89 (1H, дд, ^3J = 7.5, ^4J = 1.2, H-3 Py); 9.01 (1H, дд, ^3J = 4.9 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-6 Py); 9.47 (1H, дд, ^3J = 8.0 Гц, ^4J = 1.2 Гц, H-5); 9.53 (1H, дд, ^3J = 8.0 Гц, ^4J = 1.2 Гц, H-12). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 122.9 (2C); 124.3; 125.1; 125.2; 127.0; 127.4; 127.7; 128.0; 128.5; 130.9; 131.2; 132.4; 133.7; 137.1; 143.1; 145.4; 150.5; 153.7; 160.5. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 309.11 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 77.83; Н 3.79; N 18.02. $C_{20}H_{12}N_4$. Вычислено, %: С 77.91; Н 3.92; N 18.17.

2,7-Дийод-9,10-Фенантренхинон (243г). К 98% H_2SO_4 (90 мл) при 0°С добавили N-йодсукцинимид (6.48 г, 28.82 ммоль) и перемешивали в течение 25 мин. при 0°С, после чего добавили 9,10-фенантренхинон (**243а**) (1.50 г, 7.20 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. при комнатной температуре. После этого добавили ледяную воду (200 мл) и образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Получившийся продукт использовали далее без дополнительной очистки. Выход 2.94 г (89%), темно-красные кристаллы, Тпл >250°С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 8.03-8.06 (4H, м,

H-3,4,5,6); 8.26 (2H, д, ^{4}J = 1.2 Гц, H-1,8). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 461 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 36.83; H 1.03. $C_{14}H_6I_2O_2$. Вычислено, %: C 36.55; H 1.31.

2-Йод-9,10-Фенантренхинон (243д). К смеси $KMnO_4$ (1.45 г, 9.18 ммоль), уксусной кислоты (18 мл), уксусного ангидрида (10.5 мл) и молекулярного йода (2.33 г, 9.18 ммоль) при 5°C добавили по каплям 98% H_2SO_4 (12 мл). Затем добавили 9,10-фенантренхинон (1) (0.83 г, 3.99 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. при 35°C. После этого реакционную смесь обработали ледяным водным раствором Na_2SO_3 and K_2CO_3 (100 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход 0.73 г (55%), темно-красные кристаллы, Тпл 222-224°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.51-7.55 (1H, м); 7.74-7.78 (1H, м); 8.00-8.09 (3H, м); 8.22 (1H, д, ^3J = 8.0 Гц, H-4); 8.28 (1H, д, ^4J = 1.6 Гц, H 1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 335 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 50.08; H 2.02. $C_{14}H_7IO_2$. Вычислено, %: C 50.33; H 2.11.

Триазатрифенилены 242б-д (общая методика). К суспензии соответствующего фенантренхинона **243б-д** (5 ммоль) в этаноле (500 мл) добавили амидразон пиридин-2-карбоновой кислоты (**214**) (0.68 г, 5 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 10 ч, после его сразу провели горячее фильтрование. Полученный осадок промыли этанолом и высушили. Аналитический образец получили путем перекристаллизации из этанола.

6,11-Дибром-3-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (242б). Выход 1.40 г (60%), светло-желтые кристаллы, Тпл 279-281°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.63-7.67 (1H, м, H-5 Py); 8.07-8.13 (3H, м, H 7,10, H-4 Py); 8.77-8.83 (3H, м, H-8,9, H-3 Py); 8.94 (1H, дд, ^{3}J = 4.9 Гц, ^{4}J = 1.8 Гц, H-6 Py); 9.45 (1H, д, ^{4}J = 1.8 Гц, H-5); 9.51 (1H, д, ^{4}J = 1.8 Гц, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 467 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 51.22; H 2.01; N 11.73. $C_{20}H_{10}Br_2N_4$. Вычислено, %: C 51.53; H 2.16; N 12.02.

7,10-Дибром-3-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (242в). Выход 1.49 г (64%), светло-желтые кристаллы, Тпл >250°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.66-7.70 (1H, м, H-5 Py); 8.08-8.15 (3H, м, H-6,11, H-4 Py); 8.79 (1H, дд, ^{3}J = 7.5 Гц, ^{4}J = 1.2 Гц, H-3 Py); 8.93 (1H, дд, ^{3}J = 4.9 Гц, ^{4}J = 1.8 Гц, H-6 Py); 9.23 (1H, д, ^{4}J = 1.4 Гц, H-8); 9.24 (1H, д, ^{4}J = 1.4 Гц, H-9); 9.27 (1H, д, ^{3}J = 8.8 Гц, H-5); 9.31 (1H, д, ^{3}J = 8.6 Гц, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 467 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 51.19; H 1.98; N 11.81. $C_{20}H_{10}Br_2N_4$. Вычислено, %: C 51.53; H 2.16; N 12.02.

6,11-Дийод-3-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (242г). Выход 1.26 г (45%), светло-желтые кристаллы, Тпл >250°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.66-7.80 (1H, м, H-5 Py); 8.14 (1H, ддд, ^{3}J = 7.5 Гц, ^{3}J = 7.5 Гц, ^{4}J = 1.8 Гц, H-4 Py); 8.25 (1H, дд, ^{3}J = 8.8 Гц, ^{4}J = 1.7 Гц, H-7); 8.30 (1H, дд, ^{3}J = 8.8 Гц, ^{4}J = 1.7 Гц, H-10); 8.61-8.67 (2H, м, H-8,9); 8.79

(1H, дд, ^{3}J = 7.5 Гц, ^{4}J = 1.2 Гц, H-3 Py); 8.95 (1H, дд, ^{3}J = 4.9 Гц, ^{4}J = 1.8 Гц, H-6 Py); 9.59 (1H, д, ^{4}J = 1.8 Гц, H-5); 9.67 (1H, д, ^{4}J = 1.8 Гц, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 561 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 42.79; H 1.65; N 9.71. $C_{20}H_{10}I_2N_4$. Вычислено, %: C 42.89; H 1.80; N 10.00.

Смесь 6-йод-3-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (242д) и 11-йод-3-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (242е). Выход 1.19 г (55%), светло-желтые кристаллы. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.61-7.65 (1H, м, H-5 Py); 7.85-8.02 (2H, м); 8.07-8.11 (1H, м, H-4 Py); 8.21 (0.5H, дд, ^3J = 8.4 Гц, ^4J = 1.6 Гц) и 8.26 (0.5H, дд, ^3J = 8.4 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-7 (242д), H-10 (242е)); 8.59 (0.5 H, д, ^3J = 8.4) и 8.62 (0.5H, д, ^3J = 8.4 Гц, H-8 (242д), H-9 (242е)); 8.76-8.82 (2H, м); 8.90 (0.5H, дд, ^3J = 4.9, ^4J = 1.8) и 8.93 (0.5H, дд, ^3J = 4.9 Гц, ^4J = 1.8, H-6 Py); 9.39-9.46 (1H, м, H-12 (242д), H-5 (242е)); 9.65 (0.5H, д, ^4J = 1.6) и 9.73 (0.5H, д, ^4J = 1.6, H-5 (242д), H-12 (242е)). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 435 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 55.04; H 2.29; N 12.56. $C_{20}H_{11}IN_4$. Вычислено, %: C 55.32; H 2.55; N 12.90.

Получение моноазатрифениленов 244а-д (общая методика). Смесь соответствующего триазатрифенилена **242** (0.4 г, 1.3 ммоль) и соответствующего 1-морфолинциклоалкена (6.49 ммоль) перемешивали при 200°C в течение 2 ч. в атмосфере аргона. Затем добавили дополнительную порцию 1-морфолинциклоалкена (3.25 ммоль) и реакционную смесь продолжили перемешивать в тех же условиях еще 1 час. После этого к охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси добавили ацетонитрил (30 мл) и перемешивали полученную смесь 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили.

10-(Пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (244а). Выход 0.35 г (78%). Бесцветные кристаллы; Тпл 181-183ºC. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.25 (2H, м, 12-CH_2); 3.63 (2H, т, ^{3}J = 7.2, 11-CH_2); 3.73 (2H, т, ^{3}J = 7.2, 13-CH_2); 7.33 (1H, м, H-5 Py); 7.62-7.74 (4H, м, H Ar); 7.92 (1H, ддд, ^{3}J = 7.5 Гц, ^{3}J = 7.5 Гц, ^{4}J = 1.8 Гц, H-4 Py); 8.60 (1H, м, H-3 Py); 8.63-8.77 (4H, м, H-6 Py, H Ar); 9.51 (1H, м, H-8). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 26.1; 33.2; 37.4; 122.4; 122.9; 123.1; 123.3; 123.7; 126.1; 126.6; 127.2; 127.3; 127.7; 128.3; 130.1; 130.8; 131.1; 131.8; 136.4; 138.9; 144.9; 148.5; 150.3; 151.9; 158.9. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 347.15 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 86.52; H 5.11; N 7.88. $C_{25}H_{18}N_2$. Вычислено, %: C 86.68; H 5.24; N 8.09.

10-(Пиридин-2-ил)-11,12,13,14-тетрагидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклогекса[*c*]хинолин (244б). Выход 0.32 г (68%). Бесцветные кристаллы; Тпл 174-176ºC. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.71-1.74 (2H, м, ArCH2CH2); 1.93-1.96 (2H, м, ArCH2CH2); 3.23 (2H, т, ^3J = 7.1

Гц, 11-CH_2); 3.53 (2H, т, ^{3}J = 7.1 Гц, 14-CH_2); 7.36 (1H, м, H-5 Py); 7.56-7.72 (4H, м, H Ar); 7.92 (1H, ддд, ^3J = 7.5, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-4 Py); 8.08 (1H, м, H Ar); 8.50-8.58 (2H, м, H-3 Py, H Ar); 8.68 (1H, м, H Ar); 8.72 (1H, дд, ^3J = 4.9, ^4J = 1.8, H-6 Py); 9.30 (1H, м, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 361.17 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 86.48; H 5.45; N 7.46. $C_{26}H_{20}N_2$. Вычислено, %: C 86.64; H 5.59; N 7.77.

2,7-Дибром-10-(пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (244в). Выход 1.00 г (80%), бесцветные кристаллы, Тпл 242-244°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.22-2.26 (2H, м, 12-CH_2); 3.59-3.63 (4H, м, 11,13-CH_2); 7.34-7.38 (1H, м, H-5 Py); 7.71-7.75 (2H, м, H-3,6); 7.94 (1H, ддд, ^3J = 7.5 Гц, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-4 Py); 8.28 (1H, д, ^3J = 8.8 Гц, H-4); 8.38 (1H, д, ^3J = 8.8, H-5); 8.59 (1H, дд, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.2 Гц, H-3 Py); 8.68 (1H, д, ^4J = 1.8 Гц, H-1); 8.75 (1H, дд, ^3J = 4.9 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-6 Py); 9.49 (1H, д, ^4J = 1.8 Гц, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 505 $[M+H]^+$ (50). Найдено, %: C 59.44; H 2.97; N 5.50. $C_{25}H_{16}Br_2N_2$. Вычислено, %: C 59.55; H 3.20; N 5.56.

3,6-Дибром-10-(пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (244г). Выход 1.03 г (82%), бесцветные кристаллы, Тпл 202-204°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.23-2.27 (2H, м, 12-CH_2); 3.60-3.64 (4H, м, 11,13-CH_2); 7.34-7.38 (1H, м, H-5 Py); 7.74 (1H, дд, ^3J = 8.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-2); 7.79 (1H, дд, ^3J = 8.8 Гц, ^4J = 1.6 Гц, H-7); 7.92 (1H, ддд, ^3J = 7.5 Гц, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-4 Py); 8.45 (1H, дд, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.2 Гц, H-3 Py); 8.56-8.62 (2H, м, H-1,4); 8.66 (1H, д, ^4J = 1.6 Гц, H-5); 8.75 (1H, дд, ^3J = 4.9 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-6 Py); 9.30 (1H, д, ^3J = 8.8 Гц, H-8). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 25.7; 33.3; 37.2; 121.8; 122.1; 123.1 (2C); 123.6; 125.0; 126.0; 127.9; 128.9; 129.0; 130.0; 130.5; 130.7; 130.8; 131.1; 136.4; 139.5; 143.8; 148.6; 150.4; 151.7; 158.4. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 505 $[M+H]^+$ (50). Найдено, %: C 59.51; H 3.01; N 5.43. $C_{25}H_{16}Br_2N_2$. Вычислено, %: C 59.55; H 3.20; N 5.56.

6,11-Дийод-2-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*b*]пиридин (244д). Триазатрифенилен **242г** (0.5 г, 0.89 ммоль) суспендировали в 1,2-дихлорбензоле (40 мл) и добавили 2,5-норборнадиен (0.27 мл, 2.67 ммоль), после чего реакционную смесь кипятили в течение 35 ч., добавляя 2,5-норборнадиен (0.27 мл, 2.67 ммоль) каждые 8 часов. Затем отогнали растворитель при пониженном давлении и остаток очистили колоночной хроматографией (элюент 3:1 CH_2Cl_2–EtOAc, R_f 0.2). Выход 0.2 г (40%), светло-желтые кристаллы, Тпл >250°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.51-7.55 (1H, м, H-5 Py); 8.05-8.09 (3H, м); 8.56-8.60 (2H, м); 8.75-8.79 (3H, м); 9.15 (1H, дд, ^3J = 4.9 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-6 Py); 9.31 (1H, д, ^3J = 8.8 Гц, H-4); 9.70 (1H, д, ^4J = 1.8 Гц, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 559 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 47.01; H 1.93; N 4.87. $C_{22}H_{12}I_2N_2$. Вычислено, %: C 47.34; H 2.17; N 5.02.

Получение арилпроизводных моноазатрифениленов 245а-г (общая методика). К раствору соответствующего дибромmоноазатрифенилена **244в-г** (0.50 ммоль) в толуоле (25 мл) добавили соответствующую борную кислоту **246а,б** (1.05 ммоль), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (18 мг, 25 мкмоль) и PPH_3 (13 мг, 50 мкмоль). Затем добавили раствор K_2CO_3 (1.38 г, 10.00 ммоль) в дистиллированной воде (20 мл), а потом добавили этанол (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при 85°С в течение 7 ч. в атмосфере аргона. Затем отделили органический слой от водного, после чего промыли органический слой растворами K_2CO_3 и NH_4Cl и высушили над Na_2SO_4. Растворитель отогнали при пониженном давлении, и остаток перекристаллизовали из толуола.

2,7-Дифенил-10-(пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]-хинолин (245а). Выход 0.18 г (72%), бесцветные кристаллы, Тпл 270-272°С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.24-2.28 (2Н, м, 12-CH_2); 3.64 (2Н, т, ^3J = 7.5 Гц, 11-CH_2); 3.78 (2Н, т, ^3J = 7.5 Гц, 13-CH_2); 7.32-7.36 (1Н, м, Н-5 Ру); 7.41-7.45 (2Н, м, Н Ph); 7.51-7.57 (4Н, м); 7.77-7.81 (2Н, м); 7.86-7.97 (5Н, м); 8.63 (1Н, д, ^3J = 8.8 Гц, Н-4); 8.65 (1Н, дд, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.2 Гц, Н-3 Ру); 8.72 (1Н, д, ^3J = 8.8 Гц, Н-5); 8.75 (1Н, дд, ^3J = 4.9 Гц, ^4J = 1.8 Гц, Н-6 Ру); 8.85 (1Н, д, ^4J = 1.6 Гц, Н-1); 9.71 (1Н, д, ^4J = 2.0 Гц, Н-8). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 26.0; 33.3; 37.4; 122.7; 122.9; 123.4; 123.6; 123.8; 124.3; 126.0; 126.2; 127.2 (2С); 127.3; 127.4; 128.8; 129.0; 129.6; 130.0; 130.5; 132.1; 132.3; 136.3; 139.1; 139.2; 139.8; 141.1; 141.4; 145.2; 148.4; 150.4; 151.8; 158.9. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 499 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 88.97; Н 5.11; N 5.43. $C_{37}H_{26}N_2$. Вычислено, %: С89.13; Н5.26; N5.62.

2,7-Бис(3,4,5-триметоксифенил)-10-(пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибен-зо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (245б). Выход 0.23 г (68%), бесцветные кристаллы, Тпл 236-238°С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.27-2.31 (2Н, м, 12-CH_2); 3.67 (2Н, т, ^3J = 7.5 Гц, 11-CH_2); 3.82 (2Н, т, ^3J = 7.5 Гц, 13-CH_2); 3.95 (3Н, с, OMe); 3.96 (3Н, с, OME); 4.01 (6Н, с, 2OMe); 4.02 (6Н, с, 2OMe); 6.99 (2Н, с, Н Ar); 7.08 (2Н, с, Н Ar); 7.33-7.37 (1Н, м, Н-5 Ру); 7.85-7.96 (3Н, м, Н-3,6, Н-4 Ру); 8.65 (1Н, д, ^3J = 8.5 Гц, Н-4); 8.69 (1Н, дд, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.2 Гц, Н-3 Ру); 8.73-8.77 (2Н, м, Н-5, Н-6 Ру); 8.85 (1Н, д, ^4J = 1.6 Гц, Н-1); 9.72 (1Н, д, ^4J = 2.0 Гц, Н-8). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 26.2; 33.3; 37.4; 53.7; 56.3; 56.4; 61.0; 104.8; 104.9; 123.0; 123.4; 123.5; 123.8; 124.3; 125.3; 126.1; 126.3; 127.3; 129.6; 130.0; 130.5; 132.0; 135.3; 136.3; 137.0; 137.2; 138.0; 138.2; 139.3; 139.4; 140.0; 145.1147.6; 148.5; 150.5; 151.9; 153.7; 153.8; 158.7. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 679 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 75.93; Н 5.48; N 3.89. $C_{43}H_{38}N_2O_6$. Вычислено, %: С76.09; Н5.64; N4.13.

3,6-Дифенил-10-(пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]-хинолин (245в). Выход 0.16 г (64%), бесцветные кристаллы, Тпл 185-187°С. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.24-2.28 (2Н, м, 12-CH_2); 3.64 (2Н, т, ^3J = 7.5 Гц, 11-CH_2); 3.73 (2Н, т, ^3J =

7.5 Гц, 13-CH_2); 7.32-7.36 (1H, м, H-5 Py); 7.42-7.46 (2H, м, H Ph); 7.53-7.57 (4H, м); 7.80-7.84 (4H, м); 7.85-7.97 (3H, м); 8.70 (1H, д, ^3J = 8.2 Гц, H-1); 8.75 (1H, дд, ^3J = 4.9 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-6 Py); 8.82 (1H, д, ^3J = 1.2 Гц, H-4); 8.93 (1H, д, ^3J = 1.2 Гц, H-5); 9.55 (1H, д, ^3J = 8.5 Гц, H-8). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 26.0; 33.2; 37.3; 120.9; 121.6; 122.9; 123.7; 125.6; 126.6; 126.7; 127.5 (2C); 127.6; 127.7; 128.2; 128.9; 129.0; 129.4; 130.9; 131.0; 131.3; 136.4; 139.0; 139.6; 141.0; 141.5; 144.7; 148.5; 150.3; 151.8; 158.8. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 499 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 89.00; H 5.13; N 5.39. $C_{37}H_{26}N_2$. Вычислено, %: C89.13; H5.26; N5.62.

3,6-Бис(3,4,5-триметоксифенил)-10-(пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (245г). Выход 0.24 г (71%), бесцветные кристаллы, Тпл 123-125°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.27-2.31 (2H, м, 12-CH_2); 3.66 (2H, т, ^3J = 7.5 Гц, 11-CH_2); 3.76 (2H, т, ^3J = 7.5 Гц, 13-CH_2); 3.94 (3H, с, OMe); 3.95 (3H, с, OMe); 3.99 (6H, с, OMe); 4.00 (6H, с, OMe); 6.98 (2H, с, H Ar); 6.99 (2H, с, H Ar); 7.33-7.37 (1H, м, H-5 Py); 7.86 (1H, дд, ^3J = 8.6 Гц, ^4J = 1.8 Гц, H-2); 7.89-7.95 (2H, м, H-7, H-4 Py); 8.69 (1H, дд, ^3J = 7.5 Гц, ^4J = 1.2 Гц, H-3 Py); 8.73 (1H, д, ^3J = 8.6 Гц, H-1); 8.74-8.78 (2H, м, H-4, H-6 Py); 8.88 (1H, д, ^4J = 1.8 Гц, H-5); 9.57 (1H, д, ^3J = 8.6 Гц, H-8). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 26.1; 33.2; 37.3; 56.4; 61.1; 104.9; 105.0; 120.7; 121.5; 123.0; 123.1; 123.7; 125.9; 126.8; 126.9; 128.3; 129.4; 130.1; 131.1; 131.2; 136.7; 137.0; 137.5; 138.0; 138.1; 139.1; 140.0; 141.3; 144.8; 148.3; 150.1; 151.9; 153.7; 153.8; 158.4. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 679 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C75.91; H5.44; N3.91. $C_{43}H_{38}N_2O_6$. Вычислено, %: C76.09; H5.64; N4.13.

Получение нитрилов 249а,б (общая методика).

Метод 1. К раствору соответствующего N-оксида **247а,б** (7.0 ммоль) в 1,2-дихлорэтане (50 мл) добавили раствор триметилсилил цианида (0.96 мл, 7.7 ммоль) и диметилкарбомоил хлорида (0.65 мл, 7.0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 15 часов при 60°C. После этого реакционную смесь охладили, последовательно промыли раствором Na_2CO_3 и H_2O, после чего экстрагировали хлористым метиленом (3×50 мл). Органический слой собрали и высушили над Na_2SO_4, после чего отогнали растворитель при пониженном давлении. Твердый остаток обработали диэтиловым эфиром и отфильтровали осадок. Полученные нитрилы **247а,б** использовались далее без дополнительной очистки.

Метод 2. К раствору соответствующего N-оксида **247а,б** (7.0 ммоль) в безводном ДМФА (50 мл) добавили триэтиламин (1.07 мл, 7.7 ммоль) и KCN (1.37 г, 21 ммоль), после чего по каплям добавили Me_3SiCl (3.55 мл, 28.0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 8 часов при 50°C. После чего дополнительно добавили KCN (0.91

г, 14.0 ммоль) и по каплям Me_3SiCl (2.37 мл, 18.7 ммоль) и реакционную смесь перемешивали еще 8 часов при 50°C. После этого охлажденную смесь обработали водой (100 мл) и перемешивали в течение 60 минут. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Полученные нитрилы **249а,б** далее использовались без дополнительной очистки.

Хинолин-2-карбонитрил (249а). Выход 0.98 g (91%, Метод 1), 0.82 g (76%, метод 2), бесцветные кристаллы, Тпл 91-93°C (Тпл 88-91°C [[143]]). Спектральные данные совпадают с литературными данными [15].

Бензо[*H*]хинолин-2-карбонитрил (249б). Выход 1.21 g (85%, Метод 1), 1.01 g (71%, Метод 2), бесцветные кристаллы, Тпл 162-164°C. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.72 (д, ^{3}J = 8.4, 1H, H-6); 7.78-7.82 (м, 2H); 7.85 (д, ^{3}J = 8.4, 1H, H-5); 7.92-7.97 (м, 2H); 8.29 (д, ^{3}J = 7.9, 1H, H-3); 9.28-9.32 (м, 1H, H-4). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 205 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 82.16; H 3.87; N 13.55, $C_{14}H_8N_2$. Вычислено, %: C 82.34; H 3.95; N 13.72.

Бензо[*H*]хинолин-2-карбоксамид гидразон (250б). Растворили нитрил **249б** (0.50 г, 2.45 ммоль) в смеси ТГФ:этанол = 1:1 (100 мл), добавили гидразин гидрат (1.19 мл, 24.5 ммоль) и перемешивали раствор в течение 1 недели при комнатной температуре. Затем отогнали растворители при пониженном давлении, твердый остаток обработали диэтиловым эфиром, после чего отфильтровали осадок. Полученное соединение использовалось далее без дополнительной очистки. Выход 0.52 г (90 %). **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 5.54 (с, 2H, NH_2); 7.68-7.78 (м, 3H,); 7.83 (д, ^3J = 8.81 Гц, 1H); 7.91-7.95 (м, 1H); 8.18 (д, 1H, ^3J = 8.4 Гц, H-5); 8.27 (д, ^3J = 8.4 Гц, 1H, H-6); 9.29-9.31 (м, 1H, H-4). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 237 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 70.92; H 4.89; N 23.49. $C_{14}H_{12}N_4$. Вычислено, %: C 71.17; H 5.12; N 23.71

Получение триазатрифениленов 248а,б (общая методика). К раствору 9,10-фенантренхинона **243а** (0.25 г, 1.2 ммоль) в этаноле (50 мл) добавили раствор соответствующего амидразона **250а,б** (1.44 ммоль) в этаноле (30 мл) и кипятили раствор в течение 12 ч. После этого охладили до комнатной температуры и отфильтровали осадок, с послудющей промывкой этанолом.

3-(Хинолин-2-ил)фенантро[9,10-e][1,2,4]триазин (250а). Выход 0.25 г (58%), светло-желтые кристаллы. $T_{.пл.}$ > 250 °C. **ЯМР ^{1}Н** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.65-7.69 (м, 1H); 7.81-7.99 (м, 6H); 8.46-8.50 (м, 2H); 8.64-8.68 (м, 2H); 8.99 (д, ^3J = 8.8 Гц, 1H, H-4 хинолин); 9.58-9.62 (м, 2H, H-1,9). **ЯМР ^{13}С** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 121.1; 123.1; 125.4; 127.1; 127.2; 127.6; 127.9; 128.2; 128.7; 128.8; 129.1; 130.0; 130.6; 131.0; 131.1; 131.5; 132.5; 132.6; 134.0; 137.2;

148.6; 153.6; 160.7; 161.2. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 359 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 80.22; H 3.83; N 15.29. $C_{24}H_{14}N_4$. Вычислено, %: C 80.43; H 3.94; N 15.63.

3-(Бензо[*H*]хинолин-2-ил)фенантро[9,10-e][1,2,4]триазин (250б). Выход 0.32 г (66%), светло-желтые кристаллы, Тпл . 255-257 °C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.74-7.98 (м, 9H); 8.44 (д, 1H, ^3J = 8.4 Гц, H-6 бензохинолин); 8.61-8.65 (м, 2H); 9.10 (д, 1H, ^3J = 8.4 Гц, H-5 бензохинолин); 9.58-9.62 (м, 2H, H-1,8); 9.73 (д, 1H, ^3J = 8.0 Гц, H-4 бензохинолин). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 122.1; 123.2; 123.3; 125.2; 125.4; 125.5; 127.2; 127.5; 127.6; 127.7; 128.0; 128.2; 128.4; 128.8; 128.9; 129.5; 131.2; 131.6; 132.1; 132.7; 134.0; 134.1; 137.0; 143.6; 145.6; 147.1; 152.0; 161.2. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 409 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 82.11; H 3.81; N 13.49. $C_{28}H_{16}N_4$. Вычислено, %: C 82.34; H 3.95; N 13.72.

Получение моноазатрифениленов 251а,б (общая методика). Смесь триазатрифенилена **248а,б** (0.70 ммоль) и 1-морфолинциклопентена (0.56 мл, 3.50 ммоль) перемешивали в течение 2 ч. при 200°C в атмосфере аргона. После этого добавили еще 1-морфолинциклопентен (0.28 мл, 1.75 ммоль) и перемешивали в течение 1 ч. в тех же условиях. После этого реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили ацетонитрил (15 мл). Полученную реакционную смесь кипятили в течение 10 минут, после чего образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом и перекристаллизовали из ацетонитрила.

10-(Хинолин-2-ил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (251а). Выход 0.24 г (87%), светло-желтые кристаллы, Тпл 190-192 °C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.28-2.32 (м, 2H, 12-CH_2); 3.78 (т, 2H, ^3J = 7.2 Гц, 11-CH_2); 3.85 (т, 2H, ^3J = 7.2 Гц, 13-CH_2); 7.88-7.92 (м, 1H); 8.19-8.23 (м, 1H); 8.34-8.38 (м, 1H); 8.60-8.64 (м, 1H); 8.67-8.75 (м, 2H); 8.89 (д, ^3J = 8.4 Гц, 1H, H-4 хинолин); 9.56-9.60 (м, 1H, H-8). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 26.0; 33.6; 37.4; 121.3; 122.4; 123.3; 123.4; 126.1; 126.6; 126.7; 127.2; 127.3; 127.6; 127.7; 127.8; 128.3; 129.2; 129.9; 130.1; 130.8; 131.1; 131.8; 136.0; 139.7; 144.9; 147.7; 150.1; 152.0; 158.6. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 397 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 87.81; H 4.94; N 6.87. $C_{29}H_{20}N_2$. Вычислено, %: C 87.85; H 5.08; N 7.07.

10-(Бензо[*H*]хинолин-2-ил)-12,13-дигидро-11H-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (251б). Выход 0.27 г (85%), светло-желтые кристаллы, Тпл 235-237°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 2.36-2.40 (м, 2H, 12-CH_2); 3.81 (т, 2H, ^3J = 7.2 Гц, 11- CH_2); 4.05 (т, 2H, ^3J = 7.2 Гц, 13- CH_2); 7.65-7.88 (м, 8H); 7.93-7.97 (м, 1H); 8.38 (д, 1H, ^3J = 8.6 Гц, H-6 бензохинолин); 8.61-8.65 (м, 1H); 8.69-8.73 (м, 2H); 9.12 (д, 1H, ^3J = 8.6 Гц, H-5 бензохинолин); 9.44 (д, 1H, ^3J = 8.0 Гц, H-4 бензохинолин); 9.60-9.62 (м, 1H, H-8). **ЯМР ^{13}C** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 26.3; 34.4; 37.4; 121.8; 122.4; 123.2; 123.3; 124.9; 125.4; 125.8; 126.2;

126.6; 127.0; 127.2; 127.4; 127.8; 127.9; 128.0; 128.3; 130.2; 130.9; 131.2; 131.9; 132.2; 133.9; 136.0; 139.4; 144.9; 145.7; 147.3; 150.1; 152.1; 157.1. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 447 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 88.55; H 4.79; N 6.03. $C_{33}H_{22}N_2$. Вычислено, %: C 88.76; H 4.97; N 6.27.

2-(Бензо[*H*]хинолин-2-ил)дибензо[*f,h*]хинолин (251в). Суспендировали триазатрифенилен 5а (0.13 г, 0.31 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (30 мл), добавили 2,5-норборнадиен (0.16 мл, 1.53 ммоль), и кипятили реакционную смесь в течение 20 часов с добавлением дополнительных порций 2,5-норборнадиена (0.16 мл, 1.53 ммоль) каждые 5 часов. После этого охладили реакционную смесь до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровали, промыли этанолом и высушили. Выход 0.27 г (85%), светлые кристаллы, Тпл 273-275°C. **ЯМР ^{1}H** ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.71-7.90 (м, 8H); 7.94-7.98 (м, 1H); 8.40 (д, ^3J = 8.4 Гц, 1H, H-6 бензохинолин); 8.65-8.74 (м, 3H); 9.10 (д, 1H, ^3J = 8.8 Гц, H-3); 9.17 (д, 1H, ^3J = 8.4, H-5 бензохинолин); 9.23 (д, 1H, ^3J = 8.8 Гц, H-4); 9.60 (д, 1H, ^3J = 8.0 Гц, H-4 бензохинолин); 9.62-9.66 (м, 1H, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 407 $[M+H]^+$(100). Найдено, %: C 88.52; H 4.28; N 6.71. $C_{30}H_{18}N_2$. Вычислено, %: C 88.65; H 4.46; N 6.89.

Заключение

1. Предложен новый синтетический подход к (3),4-диарил-1-(пиридин-2-ил)изохинолинам в результате ароматизации соответствующих тетрагидроизохинолинов, образование которых из (5),6-диарил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазинов было эффективно осуществлено в результате реакции аза-Дильса-Альдера с обратными электронными требованиями в условиях отсутствия растворителя.

2. Предложен эффективный подход к синтезу пиридилхинолинов, содержащих атомы фтора в составе хинолинового фрагмента и/или аннелированный фрагмент циклопентена и изучены их фотофизические свойства. Аннелированный фрагмент циклопентена привел к длинноволновому смещению максимумов испускания, а введение атомов фтора привело к гипсохромному сдвигу.

3. Синтезированы неописанные ранее 6-арил-5-фенил-2,2’-бипиридины, содержащие остатки полиароматических аренов (пирен, фенантрен, трифенилен), в результате нуклеофильного замещения водорода в ряду 1,2,4-триазинов и последующей реакции аза-Дильса-Альдера.

4. Разработан удобный метод введения остатка арил-*транс*-стильбенов в положение C5 6-арил-3-(пиридил-2-ил)-1,2,4-триазинов с использованием в качестве нуклеофила в реакции S_NH литиевых солей арилацетиленов. Установлено, что в присутствии окислителя DDQ в результате нуклеофильного замещения водорода селективно образуется 6-арил-5-(арилэтинил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин. На основе полученных соединений были синтезированы соответствующие лиганды 2,2’-бипиридинового ряда.

5. Дополнен и значительно расширен потенциал метода получения 3-гетарил-6-фенил-1,2,4-триазинов из гидразона изонитрозоацетофенона и иминоэфиров, полученных *in situ* из гетарилнитрилов. Метод позволил получить аналоги α-незамещенных-2,2’-бипиридинов из легкодоступных реагентов.

6. Предложены методы синтеза неописанных ранее 2-(пиридин-2-ил)азатрифениленов, являющихся аналогами 2,2’-бипиридина и изучены их фотофизические свойства. Установлено, что увеличение системы сопряжения этих соединений в результате реакций кросс-сочетания по Сузуки во фрагменте азатрифенилена, либо путем аннелирования дополнительных ароматических колец к фрагменту пиридина ожидаемо приводит к значительному длинноволновому смещению максимумов как поглощения, так и испускания, и в ряде случаев имеет место значительное увеличение квантового выхода люминесценции. Полученные результаты

могут быть использованы для тонкой настройки фотофизических характеристик соединений данного ряда.

7. Установлено, что в присутствии нитроароматических соединений (пикриновая кислота, 2,4-ДНТ и ТНТ) происходит тушение люминесценции моноазатрифениленов в растворе ацетонитрила. Полученные соединения могут быть использованы в качестве сенсоров для визуального обнаружения нитроароматических соединений (ВВ). Кроме того, показано, что подобные соединения могут выступать в качестве флуоресцентных индикаторов на катионы Zn^{2+} благодаря эффективному тушению люминесценции сенсора в растворе ацетонитрила.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключается в выявлении из разработанных соединений или их структурных аналогов таких, способных изменять свои электро- и фотолюминесцентные свойства в присутствие различных анионов, катионов металлов или других нейтральных молекул. Перспективным направлением развития темы исследования является получение сенсоров на другие катионы металлов, в том числе, лантаноидов и актиноидов, другие виды взрывчатых веществ, а также исследование синтезированных соединений на потенциальную биологическую активность. Кроме того, дальнейшая разработка новых методов синтеза гетероциклических структур без использования дорогостоящих катализаторов и реагентов также представляет интерес как источник получения неописанных соединений с перспективными как фотофизическими, так и терапевтическими свойствами.

Список сокращений

^{1}H ЯМР	ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{1}H
^{13}C ЯМР	ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{13}C
РСА	рентгеноструктурный анализ
УФ	ультрафиолетовый
ВВ	взрывчатые вещества
ПК	пикриновая кислота
2,4-ДНТ	2,4-динитробензол
ТНТ	1,3,5-тринитротолуол
ДМСО-d_6	гексадейтерированный диметилсульфоксид
$CDCl_3$	дейтерированный хлороформ
ТМС	тетраметилсилан
ТГФ	тетрагидрофуран
ТСХ	тонкослойная хроматография
Ar	арил
DDQ	2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон
DMAD	диметил ацетилендикарбоксилат
PIFA	[бис(трифторацетокси)йод]бензол
Ph	фенил
Py	2-пиридил
Me	метил
MIDA	*N*-метилиминодиацетат
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь

Список литературы

1) Knott R.F., Breckenridge J.G. Analogues of 2,2'-Bipyridyl with Isoquinoline and Thiazole Rings. *Can. J. Chem*. **1954**, *32*, 512-513.

2) Chupakhin O.N., Kovalev I.S., Rusinov V.L. Reaction of 2-pyridyllithium with azine N-oxides. Simple and convenient method for the synthesis of 2,2′-bipyridine 1-oxide and 2,2′:6′,2″:6″2‴-tetrapyridine 1′-oxide. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **2009**, *45*, *2*, 176-181.

3) Hayashi K., Kobayashi K., Konishi H., Miyamoto K., Morikawa O.. A Convenient Synthesis of 1,4-Disubstituted Isoquinolines by Reactions of α-Substituted 2-Lithio-β-methoxystyrenes with Nitriles. *Synthesis*. **2006**, *17*, 2934-2938

4) Piccrilli R, Popp F.D. Reissert compound studies. XXI. Arylation reactions. *Can. J. Chem*., **1969**, *47*, 3261.

5) Padwa A., Wang X., De Kimpe N., Verniest G.. Heteroaryl Cross-Coupling as an Entry toward the Synthesis of Lavendamycin Analogues: A Model Study. *J. Org. Chem*. **2010**, *75*, *2*, 424-433

6) Patent US2004/254215 A1, 2004

7) Knapp D.M., Gillis E.P., Burke M.D. A General Solution for Unstable Boronic Acids: Slow-Release Cross-Coupling from Air-Stable MIDA Boronates. *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 6961-6963

8) Patent WO2010/36921 A2, 2010

9) Guillou S., Janin Y.L. Optimized palladium-based approaches to analogues of PK 11195. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. **2008**, *45*, *5*, 1377-1384

10) Patent WO2005/30130 A2, 2005

11) Irving H., Hampton A. Steric hindrance in Analytical Chemistry. Part III. 1-2′-Pyridylisoquinoline and the ferroin reaction. *J. Chem. Soc*. **1955**, 430-432.

12) Rao K.V., Beach J.W. Streptonigrin and related compounds. 5. Synthesis and evaluation of some isoquinoline analogs. *J. Med. Chem*. **1991**, *34; 6*, 1871 – 1879.

13) Huang K-B., Chena Z-F., Liua Y.-C., Wanga M., Weia J.-H., Xiea X.-Li, Zhanga J.-L., Hua K., Liang H. Copper(II/I) complexes of 5-pyridin-2-yl-[1,3]dioxolo[4,5-g]isoquinoline: Synthesis, crystal structure, antitumor activity and DNA interaction. *Eurean Journal of Medicinal Chemistry*. **2013**, *70*, 640–648.

14) Hrdina R., Valterov I., Hodacov J., Ivana C., Kotora M. A Simple Approach to Unsymmetric Atropoisomeric Bipyridine N,N'-Dioxides and Their Application to Enantioselective Allylation of Aldehydes. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 822-826.

15) Allan K.M., Hong B.D., Stoltz B.M. Expedient synthesis of 3-hydroxyisoquinolines and 2-hydroxy-1,4-naphthoquinones via one-pot aryne acyl-alkylation/condensation. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4960–4964.

16) Diring S., Ziessel R., Retailleau P. A Rational Protocol for the Synthesis of Arylated Bipyridine Ligands via a Cycloaddition Pathway. *J. Org. Chem*. **2007**, *72, 26*, 10181-10191.

17) Kozhevnikov D.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Kozhevnikov V.N. 5-Aryl-2,2'-bipyridines as tunable fluorophores. *Tetrahedron Letters*, **2006**, *47*, 7025–7029.

18) Alphonse F.-A., Suzenet F., Lebret B., Guillaumet G. *Synthesis*, **2004**, 2893.

19) Desroy N., Denis A., Oliveira C., Atamanyuk D., Briet S., Faivre F., LeFralliec G., Bonvin Y., Oxoby M., Escaich S., Floquet S., Drocourt E., Vongsouthi V., Durant L., Moreau F., Verhey T.B., Lee T.-W., Junop M.S..Gerusz V. Novel HldE-K inhibitors leading to attenuated Gram negative bacterial virulence. *J. Med. Chem.* **2013**, *56, 4*, 1418-1430.

20) Konno S., Sagi M., Yuki Y., Yamanaka H. *Heterocycles*, **1985**, 23, 11, 2807.

21) Golankiewicz K., Katrusiak A., Szczepkowska-Sztolcman J., Wojtowicz-Rajchel H. Reactions of π-electron rich 1,2,4-triazines with organolithium nucleophiles. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *1*, 2549-2553.

22) Chinchilla R., Nájera C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 874-922.

23) Comoy C., Banaszak E., Fort Y. New efficient access to thieno[3,2-b]pyridine derivatives via regioselective lithiation of 3-methylthiopyridine. *Tetrahedron*. **2006**, *62, 25*, 6036-6041.

24) Beveridge R. E., Arndtsen B.A. A Direct, Copper-Catalyzed Functionalization of Pyridines with Alkynes. *Synthesis*. **2010**, *6*, 1000-1008.

25) Wang Zu-Li, Zhao L., Wang M.-X. Construction of Caryl-Calkynyl Bond from Copper-Mediated Arene–Alkyne and Aryl Iodide–Alkyne Cross-Coupling Reactions: A Common Aryl-CuIII Intermediate in Arene C–H Activation and Castro–Stephens Reaction. *Org. Lett*., **2012**, *14, 6*, 1472–1475

26) Kim S.H., Yoon J., Chang S. Palladium-Catalyzed Oxidative Alkynylation of Heterocycles with Terminal Alkynes under Air Conditions. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1474-1477.

27) Anabuki S, Tokuji S, Aratani N, Osuka A. Direct meso-alkynylation of porphyrins doubly assisted by pyridyl coordination. *Org Lett.* **2012**, *14, 11*, 2778-2781.

28) Kozhevnikov D.N., Kozhevnikov V.N., Prokhorov A.P., Ustinova M.M., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Aleksandrov G.G., Konig B. Consecutive nucleophilic substitution and aza Diels–Alder reaction - an efficient strategy to functionalized 2,2'-bipyridines *Tetrahedron Letters*. **2006**, *47*, 869–872

29) Akamatsu K., Amemiya R., Yamaguchi M. SnCl4-promoted ethenylation reaction of hydroxylated heteroarenes. *Heterocycles.* **2004**, *63, 8*, 1839-1847

30) Guram A.S., Jordan R.F. Zirconium-Mediated Reactions of Alkylpyrazines and Alkynes. Synthesis of Highly Substituted Alkylpyrazines. *Journal of Organic Chemistry*. **1992**, *57, 22*, 5994-5999.

31) Lynam J.M., Milner LM., Mistry N.S., Slattery J.M., Warrington S. R., Whitwood A.C. [Ru(η5-C5H5)(η6-C10H8)]PF6 as a catalyst precursor for the one-pot direct C–H alkenylation of nitrogen heterocycles. *Dalton Trans*. **2014**, *43, 11*, 4565-4572.

32) Sopbue Fondjo E., Dopp D., Henkel G. Reactions of some anellated 2-Aminothiophenes with electron poor acetylenes. *Tetrahedron*. **2006**, *62*, 7121-7131

33) Reinhoudt D.N., Geevers J., Trompenaars W.P. Harkema S., van Hummel G.J. Solvent Effects in Thermal (2+2) Cycloaddition Reactions. Intramolecular Capture of 1,4-Dipolar Intermediates vs. (2+2) Cycloaddition in Reactions of 3-(1 -Pyrrolidinyl)thiophenes with Electron-Deficient Acetylenes. *Journal of Organic Chemistry*. **1981**, *46, 2*, 424-434.

34) Zhao D., Shen Q., Zhou Yu-Ren, Li Jian-Xin. KO*t*Bu-mediated stereoselective addition of quinazolines to alkynes under mild conditionsю. *Org. Biomol. Chem*., **2013**, *11*, 5908-5912.

35) Carroll F. I., Kotturi S.V., Navarro H.A., Mascarella S.W., Gilmour B.P., Smith F.L., Gabra B.H., Dewey W.L. Synthesis and Pharmacological Evaluation of Phenylethynyl[1,2,4]methyltriazines as Analogues of 3-Methyl-6-(phenylethynyl)pyridine. *J. Med. Chem*. **2007**, *50*, 3388-3391.

36) Kozhevnikov V.N., Kozhevnikov D.N., Shabunina O.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Tetrahedron Lett*. **2005**, *46, 11*, 1791-1793.

37) Neunhoeffer H., Weischedel F., Böhnisch V, *Liebigs Ann. Chem*. **1971**, *750*, 12.

38) Catozzi N., Wasnaire P., Taylor R. J. K. An efficient 1,2,4-triazine-based route to the louisianin alkaloids. *Tetrahedron Lett*. **2008**, *49, 18*, 2865-2868

39) Matveev A. I., Moiseev I. K. *Chem. Heterocycl. Compds.*, 1989, 25, 232

40) Meng J., Wen M., Zhang S., Pan P., Yu X., Deng. W.-P. Unexpected O–H Insertion of Rhodium-Azavinylcarbenes with N-Acylhydrazones: Divergent Synthesis of 3,6-Disubstituted- and 3,5,6-Trisubstituted-1,2,4-Triazines. *J. Org. Chem*. **2017**, *82*, 1676-1687

41) Crespin L., Biancalana L., Morack T., Blakemore D. C., Ley S. V. One-Pot Acid-Catalyzed Ring-Opening/Cyclization/Oxidation of Aziridines with N-Tosylhydrazones: Access to 1,2,4-Triazines. *Org. Lett*. **2017**, *19*, 1084-1087.

42) Krueger M. Studies in the phenanthrene series. Dibenzo[f,h]quinolone and 7-methoxydibenzo[f,h]quinoline. *J. Org. Chem.* **1940**, *5*, 313-317

43) Buu-Hoi N.P. Some features of the chemistry of 6-aminochrysene. *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 721-725

44) Patent US2010/327736, 2010

45) Simoni D., Giannini G., Baraldi P.G., Romagnoli R., Roberti M., Rondanin R., Baruchello R., Grisolia G., Rossi M., Mirizzi D., Invidiatad F.P., Grimaudo S., Tolomeo M. A convenient synthesis of unsymmetrically substituted terphenyls of biologically active stilbenes via a double Suzuki cross-coupling protocol. *Tetrahedron Letters*. **2003**, *44*, *14*, 3005-3008

46) Daigle M., Picard-Lafond A., Soligo E., Morin J-F. Regioselective Synthesis of Nanographenes by Photochemical Cyclodehydrochlorination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2042-2047.

47) Nicolaides D.N., Litinas K.E., Papageorgiou G.K., Stephanidou-Stephanatou J. Preparation of 9-Aryl (or Heteroaryl)methylidene-10-(methoxyimino)phenanthrenes and their Thermal Electrocyclisation to Fused Quinolines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. **1991**, *28*, *1*, 139-143

48) Nicolaides D.N., Awad R.W., Papageorgiou G.K. Diels-Alder Reactions of Ethyl[10-(methoxyimino)phenanthrene-9-yliden]acetate with dienophiles. Synthesis of dibenzo[f,h]quinolone and dibenzo[a,c]acridine derivatives. *J. Org. Chem*, **1994**, *59*, *5*, 1083-1086.

49) Elferink V.H.M., Hendrik J.T.J. Novel photochemical and thermal electrocyclization to fused quinolines. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1985**, *0*, 882-883.

50) Berliner E. The Mechanism of Cyclization Reactions. *J. Am. Chem. Soc*. **1942,** *64*, 2894-2898

51) Bilgic O., Young D.W. A general and practicable synthesis of polycyclic heteroaromatic compounds. Part 3. Extension of the synthesis to quinone methides of naphthalene, phenanthrene, and benzene. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry*. **1980**, 1233-1239.

52) Anon E., Campos P.J., Malo M.C., Rodriguez M.A. A simple synthesis of aminoazapolycyclic compounds via a photochemically induced cyclyzation reaction of 3-amino-2-alkene imines in an acid medium. *Tetrahedron Lett*. **1998**, *54, 46*, 14113–14122.

53) Nagao I., Shimizu M., Hiyama T.. 9-Stannafluorenes: 1,4-Dimetal Equivalents for Aromatic Annulation by Double Cross-Coupling. *Angewandte Chem. Int. Ed*. **2009**, *48, 41*,7573-7576

54) Pabst G.R., Pfüller O.C., Sauer J. The New and Simple 'LEGO' System: Synthesis and Reactions of Ruthenium(II) Complexes. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *55*, 8045-8064

55) Rykowski A., Branowska D., Kielak J. A novel one-pot synthesis of annulated 2,2′-bipyridine ligands by inverse electron demand Diels–Alder reaction of 5,5′-bi-1,2,4-triazines. *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41, 19*, 3657-3659

56) Kopchuk D.S., Khasanov A.F., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. Unexpected reduction of the nitro group in (3-nitrophenyl)-1,2,4-triazines during their aza-Diels-Alder reaction with 1-morpholinocyclopentene. *Mendeleev Communications.* **2013**, *23, 4*, 209-211.

57) Taylor E.C., Macor J.E., Pont J.L. Intramolecular diels-alder reactions of 1,2,4-triazines. A general synthesis of furo[2,3-b]pyridines, 2,3-dihydropyrano[2,3-b]pyridines, and pyrrolo[2,3-b]pyridines. *Tetrahedron*. **1987**, *43, 21*, 5145-5158

58) Taylor E.C., Macor J.E. Intramolecular Diels-Alder Reactions of 1,2,4-Triazines. A Facile Synthesis of Thieno[2,3-b]pyridines and 3,4-Dihydro-2if-thiopyrano[2,3-b]pyridines. *J. Org. Chem*. **1987**, *52*, 4280-4287

59) Taylor E.C., Macor J.E., French L.G. Intramolecular Diels-Alder reactions of 1,2,4-triazines. Synthesis of 2,3-cyclopentenopyridines and 5,6,7,8-tetrahydroquinolines. *J. Org. Chem.* **1991**, *56, 5*, 1807-1812

60) Murayama K., Sawada Y., Noguchi K., Tanaka K. Synthesis of Triphenylene Derivatives by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition: Application to the Synthesis of Highly Fluorescent Triphenylene-Based Long Ladder Molecules. *J. Org. Chem*. **2013**, *78*, 6202−6210

61) Зырянов Г.В., Копчук Д.С., Ковалев И.С., Носова Э.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. Хемосенсоры для обнаружения нитроароматических (взрывчатых) веществ. *Успехи химии*, **2014**, *83, 9*, 783-819.

62) Sohn H., Calhoun R.M., Sailor M.J., Trogler W.C.. Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2104-2105

63) An Z.-F., Zheng C., Chen R.-F., Yin J., Xiao J.-J., Shi H.-F., Tao Y., Qian Y., Huang W. Exceptional Blueshifted and Enhanced Aggregation-Induced Emission of Conjugated Asymmetric Triazines and Their Applications in Superamplified Detection of Explosives. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15655-15661.

64) Prakash K.S., Nagarajan R. Synthesis of solid state fluorescent quino [2, 3-b] carbazoles via copper (II) triflate-catalyzed heteroannulation: application to detection of TNT. *Tetrahedron*. **2013**, *69, 38*, 8269-8275.

65) Зырянов Г.В., Цейтлер Т.А., Егоров И.Н., Копчук Д.С., Ковалев И.С., Медведевских А.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.. *Бутлеровские сообщения*. **2012**, *30, 6*, 63

66) Shu W., Guan C., Guo W., Wang C., Shen Y. Conjugated poly(aryleneethynylene-siloles) and their application in detecting explosives. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3075-3081

67) Roy B.,. Bar A. K, Gole B., Mukherjee P. S. Fluorescent Tris-Imidazolium Sensors for Picric Acid Explosive. *J. Org. Chem*. **2013**, *78*, 1306-1310

68) Latendresse C.A., Fernandes S.C., You S., Zhang H.Q., Euler W.B. A fluorometric sensing array for the detection of military explosives and IED materials. *Analytical Methods*. **2013**, *5, 20*, 5457-5463

69) Okamoto T., Kuratsu M., Kozaki M., Hirotsu K., Ichimura A., Matsushita T., Okada K. Remarkable structure deformation in phenothiazine trimer radical cation. *Org. Lett.* **2004**, *6, 20*, 3493-34396

70) . Franz A.W., Rominger F., Müller T.J.J. Synthesis and electronic properties of sterically demanding N-arylphenothiazines and unexpected Buchwald-Hartwig aminations.. *J. Org. Chem.* **2008**, *73, 5*, 1795-1802.

71) Qiu X.P., Lu R., Zhou H.P., Zhang X.F., Xu T.H., Liu X.L., Zhao Y.Y. Synthesis of linear monodisperse vinylene-linked phenothiazine oligomers. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48, 43*, 7582-7585.

72) Zhang X., Qiu X., Lu R., Zhou H., Xue P., Liu X. Phenothiazine-based oligomers as novel fluorescence probes for detecting vapor-phase nitro compounds. *Talanta.* **2010**, *82, 5*, 1943-1949

73) Rana A., Panda P.K. Fluorescent turn-off based sensing of nitrated explosives using porphyrins and their Zn(II)-derivatives. *RSC Advances*. **2012**, *2, 32*, 12164-12168.

74) Burke P. J., Chun Wong L., Jenkins T. C., Knox R. J., Stanforth S. P. The synthesis of 2-nitroaryl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines, nitro-substituted 5,6-dihydrobenzimidazo[2,1-a]isoquinoline N-oxides and related heterocycles as potential

bioreducible substrates for the enzymes NAD(P)H: quinone oxidoreductase 1 and E. coli nitroreductase. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2011**, *21,* 7447-7450.

75) Kashiwada Y., Aoshima A., Ikeshiro Y., Chen Y. P., Furukawa H., Itoigawa M., Fujioka T., Mihashi K., Cosentino L. M., Morris-Natschke S. L., Lee K. H. Anti-HIV benzylisoquinoline alkaloids and flavonoids from the leaves of Nelumbo nucifera, and structure-activity correlations with related alkaloids. *Bioorg. Med. Chem*. **2005**, *13*, 443-448.

76) Dzierszinski F., Coppin A., Mortuaire M., Dewailly E., Slomianny C., Ameisen J. C., DeBels F., Tomavo S. Ligands of the peripheral benzodiazepine receptor are potent inhibitors of Plasmodium falciparum and Toxoplasma gondii in vitro. *Antimicrob. Agents Chemother*. **2002**, *46,* 3197-3207.

77) Graulich A., Dilly S., Farce A., Scuvée-Moreau J., Waroux O., Lamy C., Chavatte P., Seutin V. Liégeois J. F. Synthesis and Radioligand Binding Studies of Bis-isoquinolinium Derivatives as Small Conductance Ca^{2+}-Activated K^{+} Channel Blockers/ *J. Med. Chem*. **2007**, *50,* 5070-5075.

78) Gao Y. G., Zong R., Campbell A., Kula N. S., Baldessarini R. J., Neumeyer J. L. Synthesis and dopamine agonist and antagonist effects of (R)-(-)- and (S)-(+)-11-hydroxy-N-n-propylnoraporphine. *J. Med. Chem.* **1988**, *31, 7,* 1392-1396.

79) Chueh W.-H., Lin J.-Y. Berberine, an isoquinoline alkaloid, inhibits streptozotocin-induced apoptosis in mouse pancreatic islets through down-regulating Bax/Bcl-2 gene expression ratio. *Food Chem.* **2012**, *132, 1,* 252-260.

80) Mikata Y., Kawata K., Iwatsukia S. Konno H. Zinc-Specific Fluorescent Response of Tris(isoquinolylmethyl)amines (isoTQAs). *Inorg. Chem*. **2012**, *51, 3*, 1859-1865.

81) Sweetman B. A., Muller-Bunz H., Guiry P. J. Synthesis, resolution and racemisation studies of new tridentate ligands for asymmetric catalysis. *Tetrahedron Lett*. **2005**, *46,* 4643-4646.

82) Tsuboyama A., Iwawaki H., Furugori M., Mukaide T., Kamatani J., Igawa S., Moriyama T., Miura S., Takiguchi T., Okada S., Hoshino M., Ueno K. Homoleptic cyclometalated iridium complexes with highly efficient red phosphorescence and application to organic light-emitting diode. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125,* 12971-12979.

83) Branowska D., Rykowski A. Application of 1-Vinylimidazole in Diels-Alder Reaction of 5,5′-bi-1,2,4-Triazines. *Synlett.* **2002**, *11*, 1892

84) Boger D. L., Panek J. S. Diels-Alder reaction of heterocyclic azadienes. I. Thermal cycloaddition of 1,2,4-triazine with enamines: simple preparation of substituted pyridines. *J. Org. Chem*. **1981**, *46,* 2179-2182.

85) Shorshnev S. V., Chernyshev A. I., Esipov S. E., Pozharskii A. F., Kuz'menko V. V., Gulevskaya A.V. *Chem. Heterocycl. Compd*. **1987**, *23*, 1370

86) Taylor E. C., McDaniel K. F., Warner J. C. Diels-Alder Reactions of Bicyclic 1,2,4-Triazines: The Conversion of Pyrimido[4,5-e]-1,2,4-triazines to Pyrido[2,3-d]pyrimidines (5-Deazapteridines). *Tetrahedron Lett*. **1987**, *28*, *18*, 1977

87) Kozhevnikov V.N., Ustinova M.M., Slepukhin P.A., Santoro A., Bruce D.W., Kozhevnikov D.N. From 1,2,4-triazines towards substituted pyridines and their cyclometallated Pt complexes. *Tetrahedron Lett*. **2008**, *49*, 26, 4096-4098.

88) Diring S., Retailleau P., Ziessel R. A Rational Protocol for the Synthesis of Arylated Bipyridine Ligands via a Cycloaddition Pathway. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, *26*, 10181-10193.

89) Dong S., Wang W. Theoretical studies on charge transport character and optional properties of Alq3 and its difluorinated derivatives. *Synth. Met*. **2009**, *159*, *5*, 385-390.

90) Trashakhova T. V., Nosova E. V., Valova M. S., Slepukhin P. A., Lipunova G. N., Charushin V. N. Synthesis and photophysical properties of 2-styrylquinazolin-4-ones. *Russ. J. Org. Chem*., **2011**, *47*, 753.

91) Kozhevnikov V. N., Zheng Y., Clough M., AlAttar H. A., Griffiths G. C., Abdullah K., Raisys S., Jankus V., Bryce M. R., Monkman A. P. Cyclometalated Ir(III) Complexes for High-Efficiency Solution-Processable Blue PhOLEDs. *Chem. Mater*. **2013**, *25*, 2352-2358.

92) Hung L. S., Chen C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Mater. Sci. Eng*. **2002**, 39, 143-222.

93) Zyryanov G.V., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Nosova E.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. Chemosensors for detection of nitroaromatic compounds (explosives). *Russ. Chem. Rev*. **2014**, *83*, 783-819.

94) Shirai A., Miyata O., Tohnai N., Miyata M., Procter D. J., Sucunza D., Naito T. Total synthesis of (-)-martinellic acid via radical addition-cyclization-elimination reaction. *J. Org. Chem*. **2008**, *73*, 4464-4475.

95) Shigeyama T., Katakama K., Kitajima M., Takayama H. Asymmetric Total Syntheses of Two Phlegmarine-Type Alkaloids, Lycoposerramines-V and -W, Newly Isolated from Lycopodium serratum. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4069-4072.

96) Strekowski L., Lee H. The Friedländer synthesis of 4-perfluoroalkylquinolines. *J. Fluorine Chem*. **2000**, *104*, 281-284.

97) Maayan G., Dayagi Y., Arad-Yellin R., L.J.W. Shimon, Shanzer A. Stabilization of unique valencies of cobalt, nickel and copper by complexation with the tridentate ligand 2-(2′-pyridyl)-8-hydroxyquinoline. *Polyhedron*. **2013**, *64*, *12*, 365-370.

98) Constable E.C., Neuburger M., Rösel P., Schneider G. E., Zampese J. A., Housecroft C. E., Monti F., Armaroli N., Costa R. D., Orti E. Ligand-Based Charge-Transfer Luminescence in Ionic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Bearing a Pyrene-Functionalized Bipyridine Ligand: A Joint Theoretical and Experimental Study*Inorg. Chem*. **2013**, *52*, *2*, 885-897.

99) Basu U., Khan I., Koley D., Saha S., Kondaiah P., Chakravarty A.R. Nuclear targeting terpyridine iron(II) complexes for cellular imaging and remarkable photocytotoxicity. *J. Inorg. Biochem.,* **2012**, *116*, 77-87.

100) Hussain M., El-Shafei A., Islam A., Han L. Structure-property relationship of extended π-conjugation of ancillary ligands with and without an electron donor of heteroleptic Ru(II) bipyridyl complexes for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem*. **2013**, *15*, 8401-8408.

101) Ji S., Wu W., Wu W., Song P., Han K., Wang Z., Liu S., Guo H., Zhao J. Tuning the luminescence lifetimes of ruthenium(II) polypyridine complexes and its application in luminescent oxygen sensing. *J. Mater. Chem*. **2010**, *20*, 1953-1963.

102) Peng X., Xu Y., Sun S., Wu Y., Fan J. A ratiometric fluorescent sensor for phosphates: Zn2+-enhanced ICT and ligand competition. *Org. Biomol. Chem*. **2007**, *5*, 226-228.

103) Trofimova E.A., Dobrynin A.B., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Synthesis, X-ray crystal structure and quantum-chemical study of new dinuclear cobalt complex {Co2[mmm-O2P(H)Mes]2(bpy)4}Br2. *Mendeleev Commun*. **2013**, *23*, 135-136.

104) Mitchell R. H., Lai Y.-H., Williams R. V. N-Bromosuccinimide-dimethylformamide: a mild, selective nuclear monobromination reagent for reactive aromatic compounds. *J. Org. Chem*. **1979**, *44*, *25*, 4733-4735

105) Dornfeld C. A., Callen J. E., Coleman G. H., Carnahan R. E., Adkins H. 9-Bromophenanthrene. *Org. Synth.*, **1948**, *28*, 19

106) Yamada N., Kamatani J., Saitoh A. Patent WO2012/86366 A1

107) Lin H.-C., Straus D. A., Johnson V.A., Lu J.E., Lopez L., Terrill R.H. Preparation and electrochemistry of a pyrene-linked iron terpyridine and its anodic redox polymer. *Electrochim. Acta.* **2012**, *62*, 140-146.

108) Heravi M.M., Sadjadi S. Recent advances in the application of the Sonogashira method in the synthesis of heterocyclic compounds. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 7761-7775

109) Taylor E.C., Macor J.E., Pont J.. Intramolecular Diels-Alder reactions of 1,2,4-triazines. A general synthesis of furo[2,3-b]pyridines, 2,3-dihydropyrano[2,3-b]pyridines and pyrrolo[2,3-b]pyridines. *Tetrahedron Lett*. **1987**, *43*, *21*, 5145-5158.

110) Pasini D. The Click Reaction as an Efficient Tool for the Construction of Macrocyclic Structures. *Molecules* **2013**, *18*, *8*, 9512-9530.

111) Benniston A.C., Harriman A., Lawrie D.J., Mayeux A., Rafferty K., Russell O.D. A general purpose reporter for cations: absorption, fluorescence and electrochemical sensing of zinc(II). *Dalton Trans.*, **2003**, 4762-4769.

112) Yamaguchi S., Swager T.M. Oxidative *J. Am. Chem. Soc*., 2001, *123*, 12087–12088.

113) Andrew T.L., Swager T.M. Structure-Property relationships for exciton transfer in conjugated polymers. *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2011**, *49*, 476-498.

114) Hancock R.D. The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing. *Chem. Soc. Rev*. **2013**, *42*, 1500-1524.

115) Chen J.-L., Gao G.-P., Di B.-S., Luo Y.-S., Zeng X.-H., Qiu L., He L.-H., Liu S.-J. Wen H.-R. *J. Coord. Chem*. 2016, *69*, 2908

116) Yewalkar N., Deore V., Padgaonkar A., Manohar S., Sahu B., Kumar P., Jalota-Badhwar A., Joshi K. S., Sharma S., Kumar S. Development of novel inhibitors targeting HIF-1α towards anticancer drug discovery. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2010**, *20*, 6426-6429.

117) Trécourt F., Gervais B., Mongin O., Le Gal C., Mongin F., Quéguiner G. First Syntheses of Caerulomycin E and Collismycins A and C. A New Synthesis of Caerulomycin A. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 2892-2897.

118) Donohoe T. J., Jones C. R., Barbosa L. C. A. Total Synthesis of (±)-Streptonigrin: De Novo Construction of a Pentasubstituted Pyridine using Ring-Closing Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16418-16421

119) Miniyar P. B., Murumkar P. R., Patil P. S., Barmade M. A., Bothara K. G. Unequivocal role of pyrazine ring in medicinally important compounds: a review. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, *13*, 1607-1625.

120) Nickita N., Gasser G., Pearson P., Belousoff M. J., Goh L. Y., Bond A. M., Deacon G. B., Spiccia L. Ruthenium(II) complexes incorporating 2-(2'-pyridyl)pyrimidine-4-carboxylic acid. *Inorg. Chem*. **2009**, *48*, 68-81.

121) Liu Y., Chouai A., Degtyareva N. N., Lutterman D. A., Dunbar K. R., Turro C. Chemical control of the DNA light switch: cycling the switch ON and OFF. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10796-10797.

122) Younws A. H., Zhang L., Clark R. J., Zhu L. Fluorescence of 5-arylvinyl-5′-methyl-2,2′-bipyridyl ligands and their zinc complexes. *J. Org. Chem*. **2009**, *74*, *20*, 8761-8772

123) Bakker B. H., Goes M., Hoebe N., van Ramesdonk H. J., Verhoeven J. W., Werts M. H. V., Hofstraat J. W. Luminescent materials and devices: Lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems. *Coord. Chem. Rev*. **2000**, *208, 1,* 3-16

124) Govindachari T. R., Viswanathan N., Radhakrishnan J., Charubala R., Nityanandra Rao N., Pai B. R. *Indian J. Chem*. **1973**, *11*, 1215.

125) Govindachari T. R., Pai B. R., Nagarajan K. Chemical examination of tylophora asthmatica. Part I. *J. Chem. Soc*. **1954**, 2801-2803

126) Lim C. W., Tissot O., Mattison A., Hooper M. W., Brown J. M., Cowley A. R., Hulmes D. I., Blacker A. J. *Org. Process Res. Dev*. Practical preparation and resolution of 1-(2′-diphenylphosphino-1′-naphthyl)isoquinoline: A useful ligand for catalytic asymmetric synthesis. **2003**, ***7***, *3*, 379-384.

127) Sweetman B. A., Muller-Bunz H., Guiry P. J. Synthesis, resolution and racemisation studies of new tridentate ligands for asymmetric catalysis. *Tetrahedron Lett*. **2005**, *46*, *27*, 4643-4646.

128) Kopchuk D.S., Egorov I.N., Tseitler T.A., Khasanov A.F., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V. L., Chupakhin O.N. Preparation of triazatriphenylene cations, promising chemosensors for nitro compounds. *Chem. Heterocycl. Compd.,* **2013**, *49, 3*, 503-505

129) Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Ustinova M.M., Köenig B., Kozhevnikov D.N. *Tetrahedron*. **2008**, *64*, 8963-8973.

130) Younes A. H., Zhang L., Clark R. J., Zhu L. Fluorescence of 5-arylvinyl-5′-methyl-2,2′-bipyridyl ligands and their zinc complexes, *J. Org. Chem*. **2009**, *74*, 8761-8772.

131) Joshi H. S., Jamshidi R., Tor Y. Conjugated 1,10-phenanthrolines as tunable fluorophores. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1999**, *38*, *18*, 2722-2725.

132) Loren J. C., Siegel J. S. Angew. Chem. Synthesis and Fluorescence Properties of Manisyl-Substituted Terpyridine, Bipyridine, and Phenanthroline Manisyl=4-methoxy-2,6-dimethylphenyl. *Int. Ed*. **2001**, *40*, 754-757.

133) Albano G., Balzani V., Constable E. C., Maestri M., Smith D. R. Photoinduced processes in 4′-(9-anthryl)-2,2′:6′,2″-terpyridine, its protonated forms and Zn(II), Ru(II) and Os(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *277*, *2*, 225-231.

134) Goodall W., Williams J. A. G. A new, highly fluorescent terpyridine which responds to zinc ions with a large red-shift in emission. *Chem. Commun*., **2001**, 2514-2515.

135) O'Rourke M., Lang Jr S. A., Cohen E. 3-Aryl-as-triazines as potential antiinflammatory agents. *J. Med. Chem*. **1977**, *20*, 723-726

136) Case F. H. The Preparation of Hydrazidines and as-Triazines Related to Substituted 2-Cyanopyridines. *J. Org. Chem*. **1965**, *30*, 931-933.

137) Dey B. B. C. Hydrazoximes of methyl- and phenyl-glyoxals. *J. Chem. Soc*. **1914**, *105*, 1039-1046.

138) Pat. WO 2004/65389 A1;

139) Mitchell R. H., Lai Y.-H., Williams R. V. N-Bromosuccinimide-dimethylformamide: a mild, selective nuclear monobromination reagent for reactive aromatic compounds. *J. Org. Chem*. **1979**, *44*, *25*, 4733-4735.

140) Dornfeld C. A., Callen J. E., Coleman G. H., Carnahan R. E., Adkins H. 9-Bromophenanthrene. *Org. Synth.*, **1948**, *28*, 19

141) Park H.J., Kim J.N., Yoo H.-J., Wee K.-R., Kang S.O., Cho D.W., Yoon U.C. Rational design, synthesis, and characterization of deep blue phosphorescent Ir(III) complexes containing (4′-Substituted-2′- pyridyl)-1,2,4-triazole ancillary ligands. *J. Org. Chem*. **2013**, *78*, 8054-8064.

142) Fife W. K. Regioselective Cyanation of Pyridine 1-Oxides with Trimethylsilanecarbonitrile: A Modified Reissert-Henze Reaction. *J. Org. Chem*. **1983**, *48*, 1375-1377.

143) Unver E. K., Tarkuc S., Tanyeli C., Toppare L., Udum Y. A. Effect of conjugated core building block dibenzo[a,c]phenazine unit on π-conjugated electrochromic polymers: Red-shifted absorption. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. **2010**, *48*, *8*, 1714-1720.

144) Cappelli A., Anzini M., Vomero S., Mennuni L., Makovec F., Doucet E., Hamon M., Bruni G., Romeo M. R., Menziani M. C., De Benedetti P. G., Langer T. Novel Potent And Selective Central 5-Ht3 Receptor Ligands Provided With Different Intrinsic Efficacy - 1-Mapping The Central 5-Ht3 Receptor-Binding Site By Arylpiperazine Derivatives. *J. Med. Chem*. **1998**, *41*, 728-741.

145) Xie A., Cao M., Liu Y., Feng L., Hu X., Dong W. The synthesis of tetrazoles in nanometer aqueous micelles at room temperature. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 436-441.