

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

Химико-технологический институт  
Кафедра органической и биомолекулярной химии

На правах рукописи



Немытов Алексей Игоревич

ПРЯМОЕ  $S_N^H$  АРИЛИРОВАНИЕ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ В СОЗДАНИИ  
ХЕЛАТИРУЮЩИХ И ХИРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОБИАРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Утепова Ирина Александровна

Екатеринбург  
2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПРЯМОЕ С-Н АРИЛИРОВАНИЕ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ И ИХ АКТИВИРОВАННЫХ ФОРМ .....	8
1.1. Реакции С-Н/С-Х сочетания в прямом С-Н арилировании азинов .....	9
1.1.1. Катализируемые переходными металлами сочетания производных азинов с предфункционализированными аренами .....	9
1.1.2. Некатализируемые переходными металлами сочетания производных азинов с предфункционализированными аренами .....	36
1.2. Кросс-дегидрогенизационные сочетания (окислительные С-Н/С-Н сочетания) .....	51
1.2.1. Катализируемые металлами кросс-дегидрогенизационные сочетания .....	52
1.2.2. Некатализируемые металлами кросс-дегидрогенизационные сочетания .....	54
1.3. Применение хелатирующих и хиральных азинсодержащих лигандов на основе бензолхромтрикарбонила и 2-гидроксинафталина .....	61
1.3.1. Катализаторы на основе азинилбензолхромтрикарбонил и 2-(гидроксинафталин- 1-ил)азинов .....	61
1.3.2. Люминесцентные комплексы на основе 2-(гидроксинафталин-1-ил)азинов .....	65
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	66
2.1. Прямое $S_N^H$ арилирование азагетероциклов .....	66
2.1.1. Прямое $S_N^H$ арилирование азагетероциклов литийбензолхромтрикарбонилем .....	66
2.1.2. Прямое $S_N^H$ арилирование азагетероциклов 2-гидроксинафталином .....	71
2.2. Разделение аксиально хиральных <i>N,O</i> -лигандов путем расщепления рацемической смеси .....	77
2.3. Синтез <i>P,N</i> -хелатирующих лигандов на основе <i>N,O</i> -лигандах .....	79
2.4. Разделение аксиально хиральных <i>P,N</i> -лигандов путем расщепления рацемической смеси .....	83
2.4.1. Исследование ( <i>S</i> )-16ж,з в асимметрическом синтезе .....	85
2.5. Исследование координационных свойств <i>N,O</i> -лигандов .....	86
2.5.1. Исследование магнитных свойств комплексов 24а,б .....	92
2.5.2 ЭПР исследования комплекса 24б .....	93
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	133

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Биарилы являются частыми структурными элементами функциональных материалов, атропизомерных катализаторов асимметрического синтеза, фармацевтических препаратов. Замена арильного фрагмента на гетероцикл позволяет получать перспективные гетеробиарильные лиганды, содержащие новый хелатирующий узел. Наличие в таких структурах более одного координационного центра дает возможность связывать несколько атомов металла с образованием металлоорганических каркасов (MOF), имеющих широкий спектр применения в катализе, электрохимии, создании магнитных и люминесцентных материалов, хранении газов. Кроме этого, хелатирующие гетеробиарильные лиганды используются в селективном разделении редкоземельных элементов и могут применяться в процессах утилизации отработанных ядерных отходов.

Особый интерес представляют планарно и аксиально (атропизомерные) хиральные соединения, комплексы которых обладают каталитическими свойствами. К перспективным структурным блокам для получения оптически активных лигандов относятся фрагменты бензолхромтрикарбонила (БХТК) и 2-гидрокси-нафталина, среди которых известны коммерчески доступные *BINOL* ((*R*) или (*S*)-1,1'-би-2-нафтол) и *QUINAP* ((*R*) или (*S*)-1-(2-дифенилфосфино-1-нафтил)изохинолин) (рис. 1).

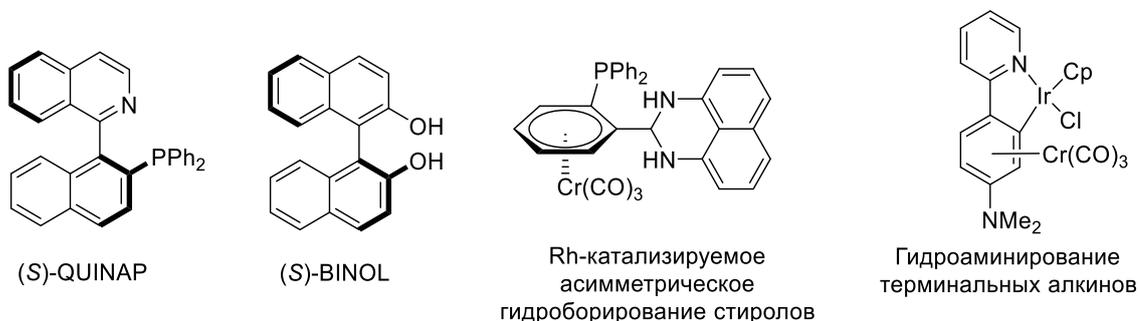


Рис. 1. Известные лиганды и металлокомплексы

Процессы, связанные с включением арильного фрагмента в структуру азагетероцикла, представляют собой многостадийные превращения, отягощенные применением дорогостоящих и токсичных реагентов, жестких условий, а также катализа переходными металлами (чаще Pd). К такому роду взаимодействий можно отнести катализируемые металлами реакции кросс-сочетания (C-X/C-Y сочетания) и C-X/C-H сочетания.

Требования современного органического синтеза связаны с принципами зеленой химии и атомной экономии, то есть малостадийным, экономически выгодным и экологически безопасным получением целевых продуктов. Поэтому C-H связь в гетероароматических субстратах все чаще рассматривается как самостоятельная, способная

к функционализации группа. В связи с этим, прямые C-H арилирования азаетероциклов, главным образом C-H/C-H сочетания (или окислительные кросс-дегидрогенизационные сочетания – OCDC), как в каталитическом варианте, так и в отсутствие катализа, становятся всё более привлекательными подходами.

Некатализируемые металлами прямые окислительные арилирования C-H связи можно осуществить с использованием реакций нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$  реакции), которые, зачастую, протекают в мягких условиях с высокой атомной и аппаратурной (Pot, Atom, Step, Economy – PASE процессы) экономией, не требуют предфункционализации реакционных партнеров, а значит, могут быть использованы для создания экологически более приемлемых технологических процессов, в том числе при создании отечественных малотоннажных производств.

В литературе представлены единичные примеры арилирования азаетероциклов производными 2-нафтола. Сведения о прямом арилировании азинов с помощью литийбензолхромтрикарбонила (Li-БХТК) отсутствуют. Поэтому разработка методов синтеза новых гетеробиариллов на их основе, изучение закономерностей этих превращений является актуальной задачей.

**Целью работы** является разработка синтетического подхода получения хелатирующих и хиральных гетероциклических лигандов бензолхромтрикарбонила и 2-гидроксинафталина на основе методологии нуклеофильного замещения водорода. Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- создать удобный метод включения бензолхромтрикарбонила в моно-, ди- и триазины;
- исследовать взаимодействие 2-нафтола с 1,3-диазинами, 1,2,4-триазинами и 2-хиноксаленом в реакциях дегидрогенизационного сочетания;
- получить новые металлокомплексы с хелатирующими гетеробиарильными лигандами и исследовать их физико-химические свойства;
- осуществить разделение атропизомеров 4-(2-гидроксинафталин-1-ил)хиназолина, 4-(2-дифенилфосфино-6-метоксинафталин-1-ил)хиназолина и 4-(2-дифенилфосфино-7-метоксинафталин-1-ил)хиназолина с использованием хирального комплекса палладия;
- исследовать полученные атропизомерные лиганды в асимметрическом синтезе.

**Научная новизна и теоретическая значимость работы.** В настоящей работе Li-БХТК был впервые использован в качестве C-нуклеофила в  $S_N^H$  арилировании моно-, ди- и триазинов. Получены экспериментальные данные по механизму этих превращений. Впервые выделены и охарактеризованы интермедиаты этих превращений.

Разработан простой метод получения атропизомерных гетеробиариллов, основанный на прямом некатализируемом металлами C-H/C-N сочетании ( $S_N^H$  реакции) 1,3-диазинов, 1,2,4-триазинов и 2-хиноксалона с 2-нафтолами. Изучено влияние заместителей в субстрате и реагенте на протекание реакций.

С целью синтеза новых  $P,N$  и  $P(O),N$ -лигандов разработан способ замещения гидроксильной группы  $N,O$ -лигандов на дифенилфосфиновую. Осуществлено стереоселективное разделение атропизомеров с использованием хирального комплекса палладия.

Получены новые металлокомплексы на основе 2-гидрокси-1-(3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)нафталина с Cu, Co, Zn и изучены физико-химические свойства полученных соединений, проведены магнитные измерения.

**Практическая значимость работы.** Разработаны атом-экономные и синтетически простые приемы включения в азаетероциклы фрагментов бензолхромтрикарбонила и 2-нафтола. Проведение данных превращений может быть осуществлено в одnoreакторном режиме с высокими выходами, превосходящими таковые по известным методикам. Полученные хелатирующие лиганды представляют интерес для создания люминесцентных, магнитоактивных материалов и катализаторов.

**Методология и методы исследования.** В ходе проведения научного исследования осуществлен анализ литературных данных и направленный органический синтез. Преобладающей методологией в работе служила стратегия прямых  $S_N^H$  сочетаний, как наиболее отвечающая принципам зеленой химии. Структура и состав синтезированных веществ были подтверждены основным набором физико-химических методов анализа: ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$  спектроскопия, двумерные  $^1H$ - $^{13}C$  корреляции, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и элементный анализ, ИК, УФ и ЭПР спектроскопия, поляриметрия, ВЭЖХ, сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ).

**Положения, выносимые на защиту:**

- метод прямого арилирования моно-, ди- и триазинов с использованием литийбензолхромтрикарбонила;
- метод прямого C-H/C-N сочетания 2-нафтола с 1,3-диазинами, 1,2,4-триазинами и 2-хиноксалонам;
- исследование координационных свойств хелатирующих гетеробиарильных лигандов и изучение физических свойств полученных комплексов;
- метод разделения атропизомеров с использованием хирального комплекса палладия;
- исследование полученных атропизомерных лигандов в асимметрическом синтезе.

**Степень достоверности результатов.** Степень достоверности обеспечена применением современных методов исследования и хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов. Анализ структуры, состава и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных приборах в Центре коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП "САОС"), ЦКП Института органического синтеза УрО РАН, ЦКП «ФМИ ИОНХ РАН», ЦКП «Масс-спектрометрические исследования» СО РАН.

**Апробация результатов.** Результаты научного исследования были представлены, опубликованы в тезисах докладов и обсуждены на международных и российских конференциях: International Congress on Heterocyclic Chemistry «Kost-2015» (Москва, 2015); Кластер конференций по органической химии "ОргХим 2016" (Репино, Санкт-Петербург, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); 27 International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017); «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Красновидово, 2018); V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, 2018); «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2017, 2018); XXI Менделеевский съезда по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «КОСТ 2021» (Сочи, 2021).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01177, 19-73-00243), проектов РФФИ (проекты 16-33-00554, 16-03-00958, 18-33-00927, 20-33-70102, 20-43-660054).

**Личный вклад автора.** Диссертант принимал непосредственное участие во всех этапах исследования, в постановке задачи и эксперимента, в описании и интерпретации результатов, в сборе и анализе литературных данных, написании публикаций по результатам исследований.

**Публикации.** Основные материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, 10 тезисах докладов на международных и российских конференциях, получен 1 патент РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 148 страницах, состоит из введения, трех глав: литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальная часть (глава 3), заключения, списка сокращений и условных

обозначений. Диссертация содержит 94 схемы, 7 таблиц, 20 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы содержит 183 наименование.

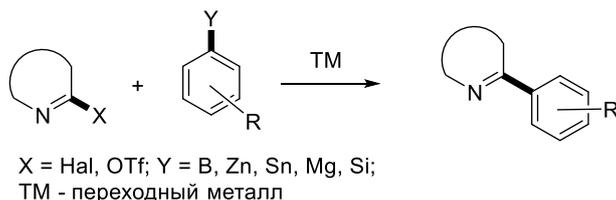
Автор выражает глубокую благодарность академику РАН Олегу Николаевичу Чупахину, академикам РАН Валерию Николаевичу Чарушину и Игорю Леонидовичу Еременко, чл.-корр. РАН Владимиру Леонидовичу Русинову, профессору РАН Михаилу Александровичу Кискину, всем сотрудникам кафедры органической и биомолекулярной химии, кафедры технологии органического синтеза ХТИ УрФУ, сотрудникам института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН за всестороннюю помощь и поддержку в исследованиях.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПРЯМОЕ C-H АРИЛИРОВАНИЕ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ И ИХ АКТИВИРОВАННЫХ ФОРМ

Фрагменты гетеробиариллов часто встречаются в природных продуктах и биологически активных соединениях. Уникальная структурная особенность – возможность конструирования веществ с осевой хиральностью делает гетеробиариллы предпочтительным остовом для разработки лекарств, хиральных катализаторов и материалов [1-3]. Атропизомерные лиганды, такие как *BINAP* и *BINOL*, нашли широкое применение в асимметрическом синтезе. Азинсодержащий аналог – *QUINAP* оказался эффективен в энантиоселективных реакциях, катализируемых родием, палладием, медью, серебром и никелем [4]. Гетеробиарильные лиганды являются одной из главных составляющих в синтезе металлоорганических каркасов (MOF) – координационных полимеров, подходящих для хранения водорода и метана, секвестрации углекислого газа, разделения газов, гетерогенного катализа, а также для магнитных и фотолюминесцентных материалов [5].

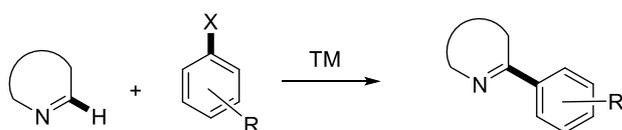
Существующие подходы для конструирования гетеробиарильного каркаса в большинстве случаев сводятся к традиционным палладий катализируемым реакциям кросс-сочетания (C-X/C-Y сочетания). Этим методам посвящен ряд обзоров [6-8] (Схема 1.1).

## 1. Традиционные кросс-сочетания (C-X/C-Y сочетания)

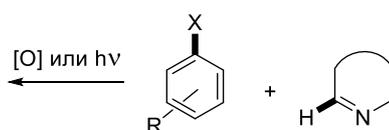


## 2. Прямое C-H арилирование

2а. Катализируемое переходными металлами C-H/C-X сочетания

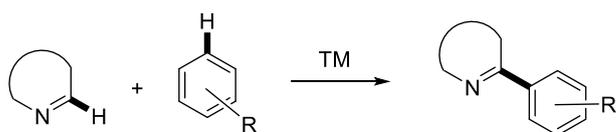


2б. Некатализируемое переходными металлами C-H/C-X сочетания

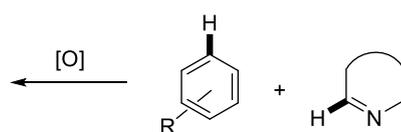


X = Hal, OR, BR<sub>2</sub>, COR, M = Li, MgBr и др., N≡N<sup>+</sup>, NH<sub>2</sub> и др.; TM - переходный металл; [O]-окислитель; hv-облучение

2в. Катализируемое переходными металлами кросс-дегидрогенизационные сочетания



2г. Некатализируемое переходными металлами кросс-дегидрогенизационные сочетания



TM - переходный металл; [O] - окислитель

Схема 1.1

Необходимость использования дополнительной функционализации реагентов, одновременно с дорогостоящими катализаторами делают эти превращения менее предпочтительными на практике. Поэтому возникает повышенный интерес к внедрению методов прямого С-Н арилирования (гетеро)арена (как в катализируемом металлами варианте, так и в отсутствие металлокатализа), а также электрохимические и промотируемые УФ или видимым светом сочетания [9-12]. Взаимодействия арил(псевдо)галогенидов с азинами (С-Н/С-Х сочетания), несмотря на активные исследования, не лишены недостатков. Образование отходов в результате удаления легкоуходящих групп и отсутствие региоселективности реакции представляют собой серьезное препятствие для широкого использования этих превращений.

С точки зрения стадий-экономных и атом-эффективных процессов, кросс-дегидрогенизационные сочетания (Cross-dehydrogenative coupling, CDC) являются привлекательным приемом конструирования гетеробиариллов. Эти превращения не требуют предфункционализации реакционных партнеров, а побочным продуктом нередко становится вода [13]. К окислительным CDC сочетаниям относятся и реакции нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$  реакции) [14]. Образование С-С связи в этом случае осуществляется в отсутствие переходных металлов в мягких условиях, а продукты ароматизации образуются путем окисления, в том числе с использованием кислорода воздуха.

Настоящий обзор вмещает результаты, достигнутые в прямом С-Н арилировании азинов за последние 15 лет, и состоит из трех разделов. Первая часть включает синтез гетеробиариллов путем С-Н/С-Х сочетания, во второй главе рассмотрены реакции гетероциклов и аренов при помощи CDC процессов. Третий раздел посвящен аспектам практического использования хелатирующих и хиральных лигандов на основе бензолхромтрикарбонила и 2-нафтола.

### **1.1. Реакции С-Н/С-Х сочетания в прямом С-Н арилировании азинов**

Представленные литературные данные в разделе будут обобщены относительно природы функциональной группы арена и будут изложены в следующей последовательности: сочетания производных азинов с галогенаренами, с эфирами, с соединениями гипервалентного йода, с аминами и солями диазония, с борорганическими соединениями, с кислотами и их ангидридами, с металлоорганическими производными.

#### **1.1.1. Катализируемые переходными металлами сочетания производных азинов с предфункционализированными аренами**

Как известно, катализируемые переходными металлами прямые С-Н арилирования, зачастую, начинаются с окислительного присоединения металла к

арил(псевдо)галогенидам с образованием металлоорганических соединений, которые затем реагируют с гетероаренами с получением гетеробиариллов [15].

Первоначальные работы по С-Н арилированию азагетероциклов были обобщены в обзорах [16,17] и книгах [18,19]. За последнее десятилетие была существенно расширена область применения этих превращений.

На основе электронодефицитных 3-нитропиридинов **Л1** было предложено палладий катализируемое региоселективное арилирование (Схема 1.2).

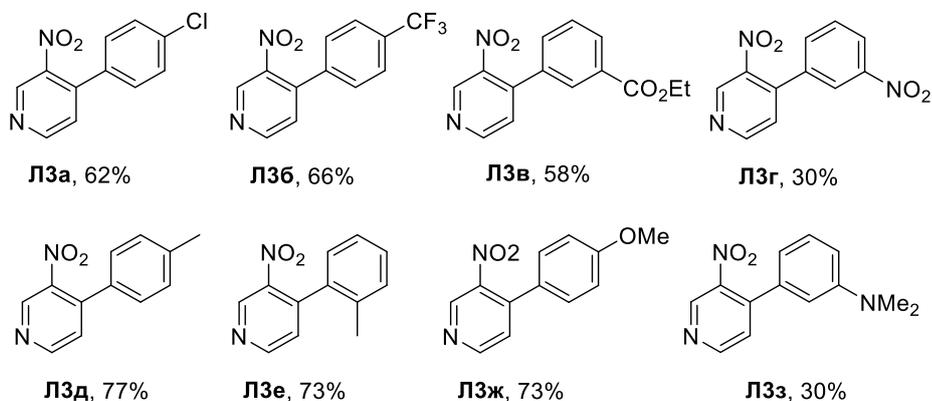
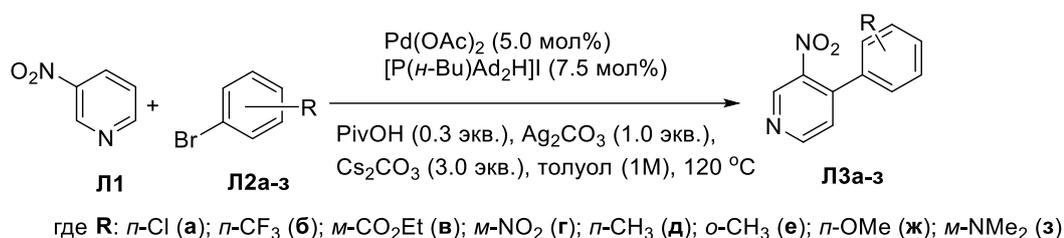
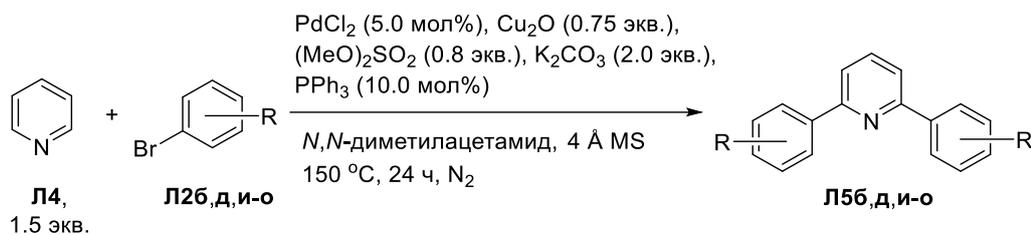


Схема 1.2

Представленный метод оказался толерантен к ряду функциональных групп в аренах **Л2**, а выход гетеробиариллов варьировался от 30 до 77%. Бензаннелированные производные пиридина, 3-нитрохинолин и 5-нитроизохинолин в тех же условиях давали продукты **С4** и **С6** арилирования с 48 и 52%, соответственно [20]. Авторы предполагают, что наблюдаемая региоселективность связана с электронным отталкиванием между неподеленной парой атома азота в кольце и поляризованной связью С2-Pd или С6-Pd.

Для получения 2,6-дизамещенных пиридинов был разработан метод палладий катализируемого арилирования производными бромбензола в присутствии *N*-алкилирующего реагента диметилсульфата (Схема 1.3). Формирующийся *in situ* *N*-метилпиридиний легко вступает в реакцию с бромаренами **Л2б,д,и-о**, последующее деалкилирование позволяет получить 2,6-диарилпиридины **Л5б,д,и-о** с выходами от 30 до 60%. Включение фенила, *трет*-бутила или диметиламина в 4-положение азина приводит исключительно к образованию дизамещенных продуктов [21].



где **R**: *p*-CF<sub>3</sub> (**б**); *p*-CH<sub>3</sub> (**д**); *p*-<sup>t</sup>Bu (**и**); 2,5-диметил (**к**); 2,4-диметил (**л**); 3-метил-4-фтор (**м**); H (**н**); 5,6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**о**)

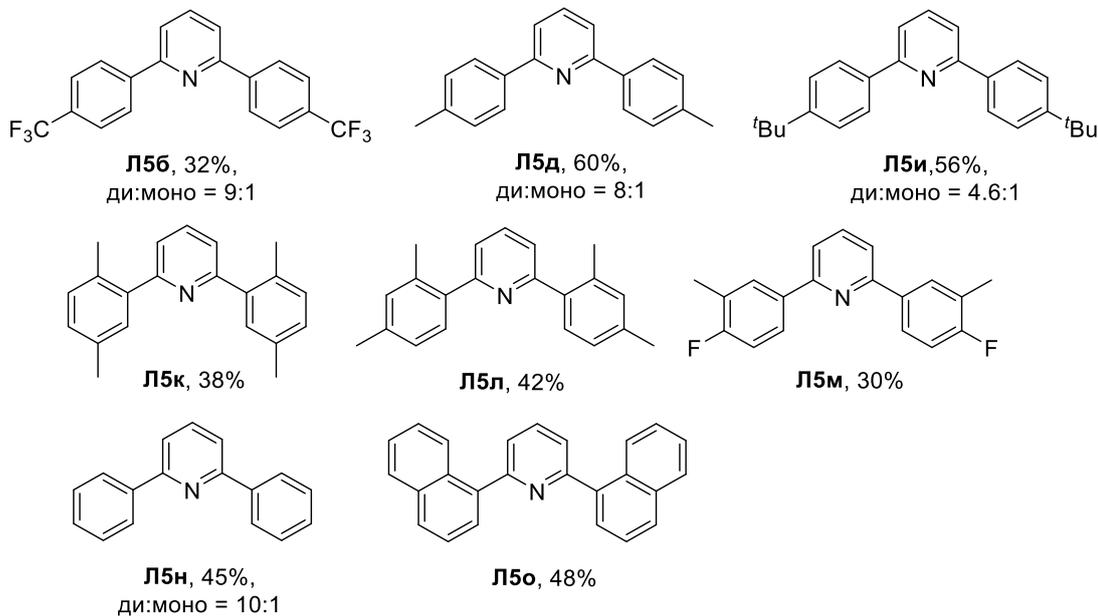


Схема 1.3

Проблема селективного арилирования пиридина также может быть решена использованием карбоксильных ориентирующих групп. Так при взаимодействии пиридинкарбоновых кислот **Л6а-е,з-к** с 3-фторхлорбензолом в присутствии палладиевого катализатора образуются 3- и 4-арилпроизводные **Л8а-е,з-к** с умеренными выходами (Схема 1.4). В аналогичные превращения вступали 4-пиридазинкарбоновая кислота **Л6ж** и 4-хинолинкарбоновая кислота **Л6л**. Декарбоксилирование гетеробиариллов может быть осуществлено при добавлении оксида меди (I) [22].

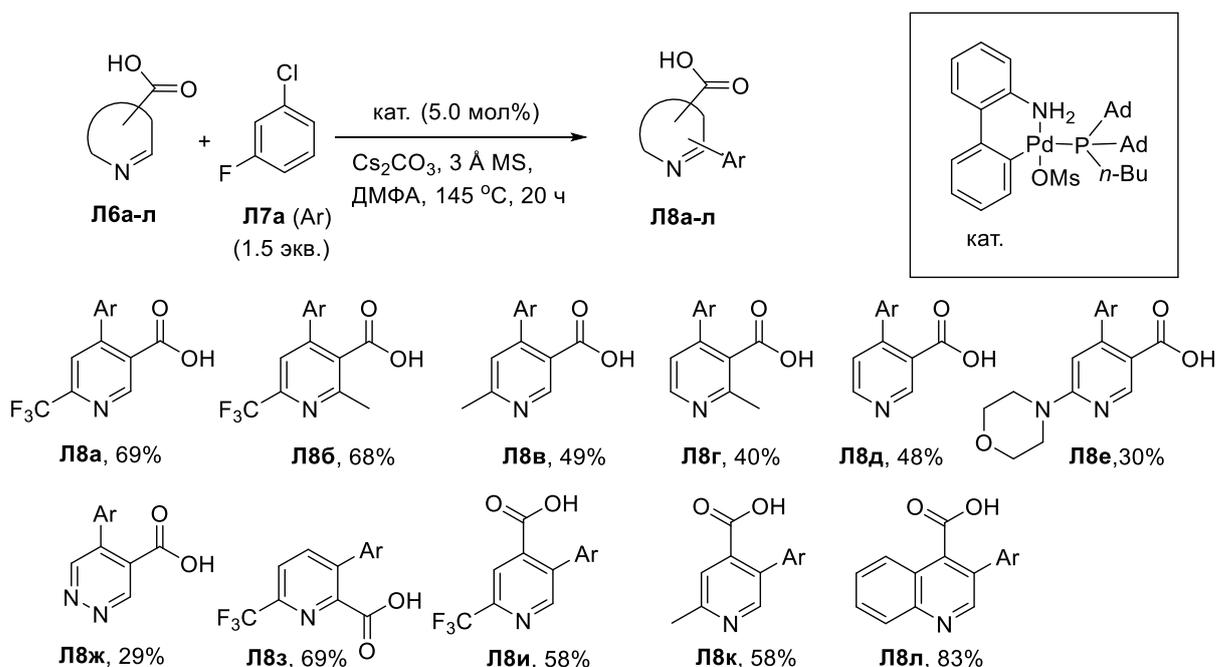


Схема 1.4

2-Арилхиназолин-4(3*H*)-оны представляют класс гетероароматических соединений, фрагменты которого широко распространены в биоактивных молекулах, фармацевтических препаратах и природных продуктах.

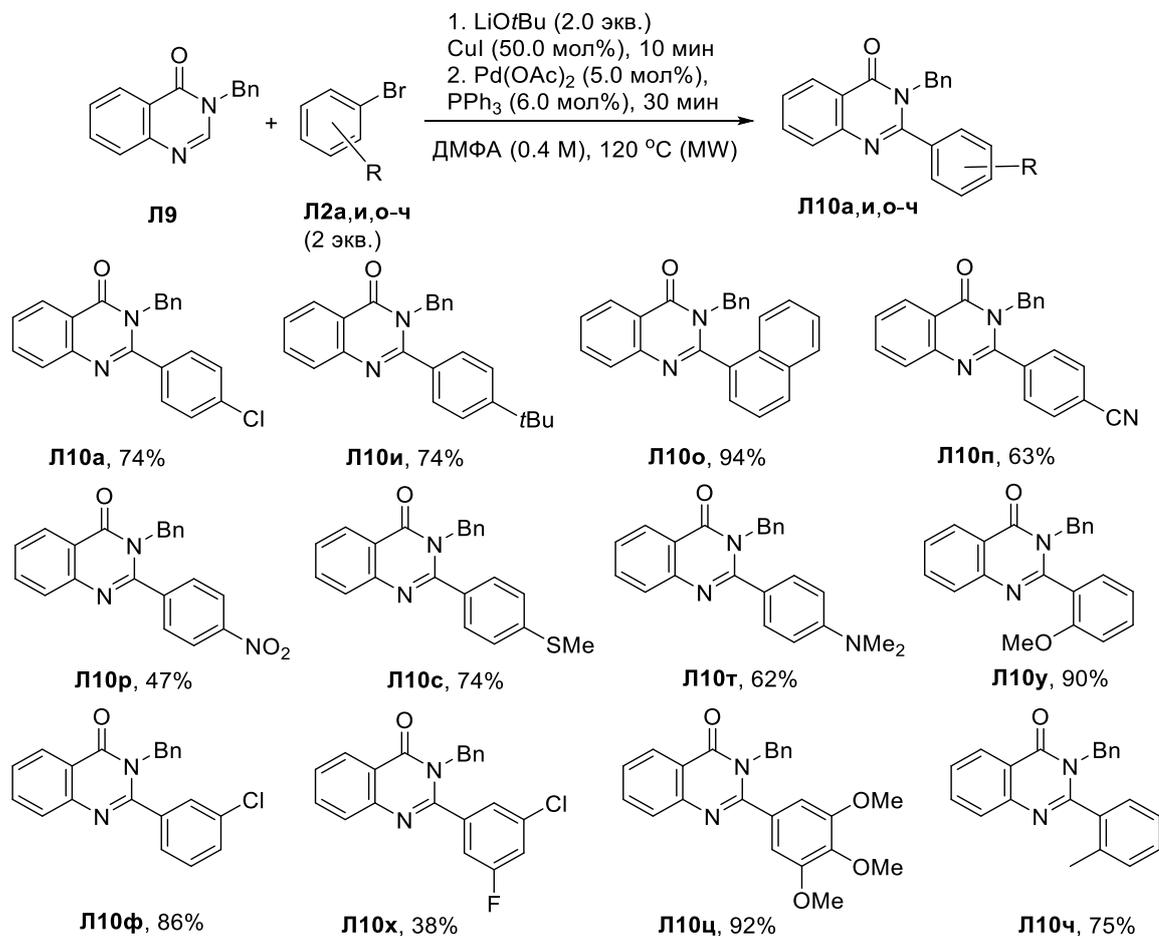


Схема 1.5

Каталитическая система Pd/Cu может успешно применяться в прямом арилировании 3-*N*-бензил-хиназолин-4(3*H*)-она (Схема 1.5). Гетеробиарилы **10а,и,о-ч** были получены с выходами вплоть до 94% [23]. Использование хлор- и йодаренов также приводит к продуктам прямого арилирования [24].

Позднее в подобных условиях было осуществлено сочетания пиридин-4(3*H*)-онов **Л11а-г** с йодбензолом (Схема 1.6). Было показано, что включение пиколина и пропионитрила приводит к селективному *орто*-арилированию. Выходы производных **Л13** варьировались от 26 до 79% [25].

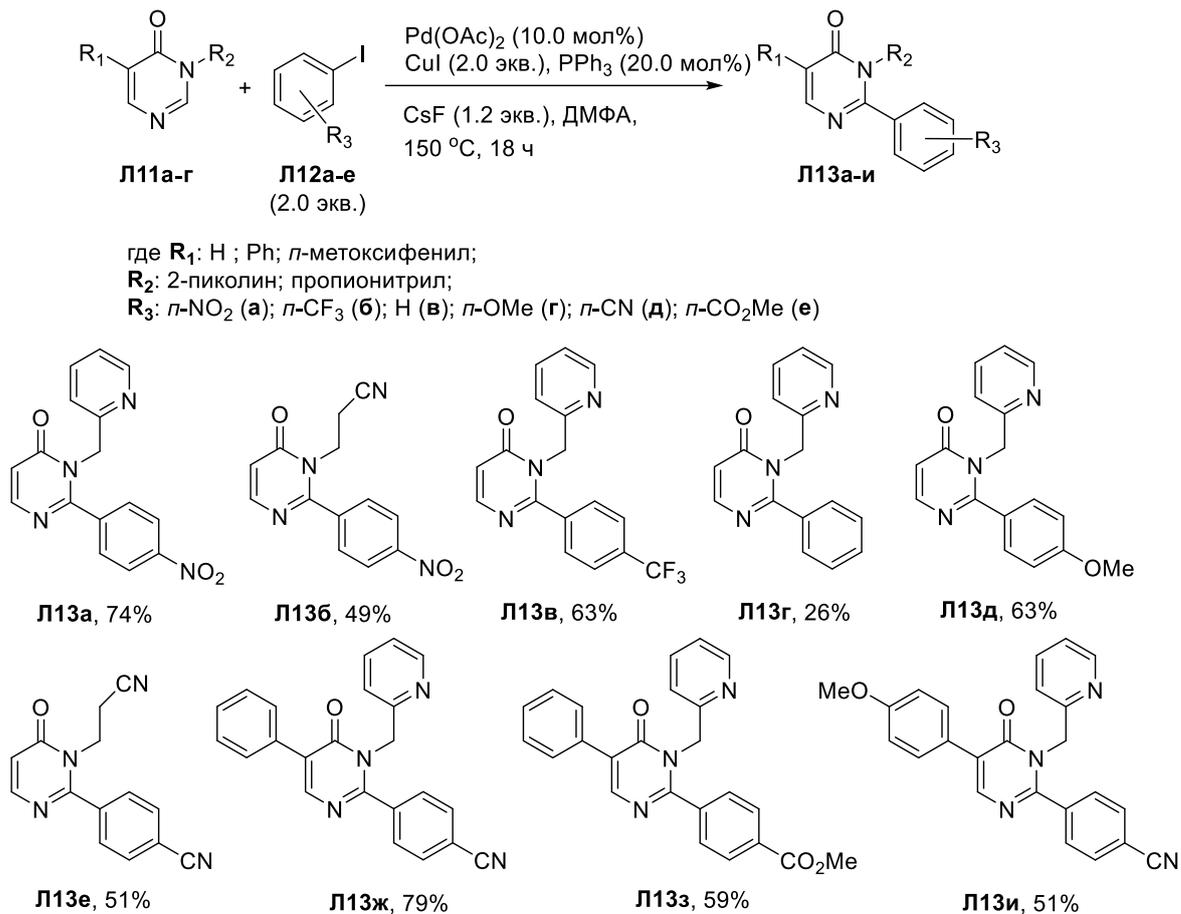
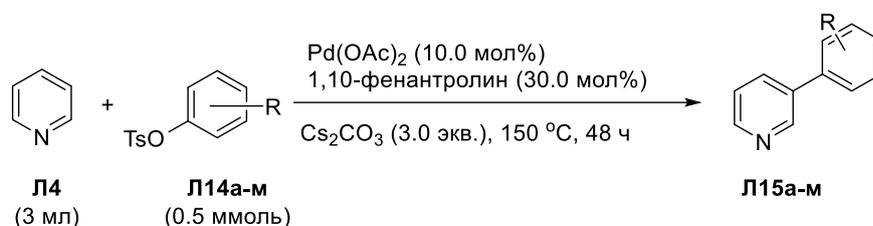


Схема 1.6

Устойчивые к влаге арилтозилаты, как псевдогалогениды, недороги и легко образуются из соответствующих фенолов. Первоначально, они были использованы в *C2*-селективной палладий катализируемой реакции с пиридин *N*-оксидами [26]. Было показано, что широкий ряд аренов подвергался сочетанию с *N*-оксидами моно- и диазинов. Позднее был разработан метод для прямого *C3*-арилирования незамещенных пиридинов (Схема 1.7).



где **R**: *m*-CF<sub>3</sub> (**а**); *p*-CH<sub>3</sub> (**б**); 3,5-Диметил (**в**); 3,4-Диметил (**г**); *p*-<sup>*t*</sup>Bu (**д**); *p*-Фтор (**е**); *m*-CF<sub>3</sub> (**ж**); *m*-OMe (**з**); *p*-Ph (**и**); 4,5-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**к**); 5,6-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**л**); 5,6-С<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>-6-Ph (**м**)

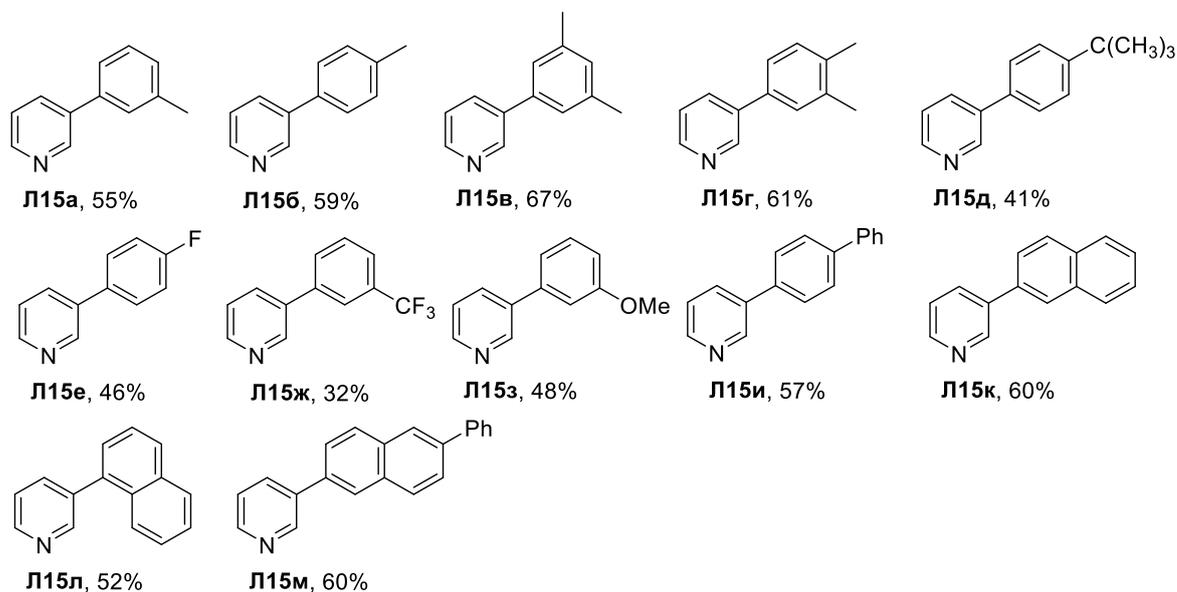
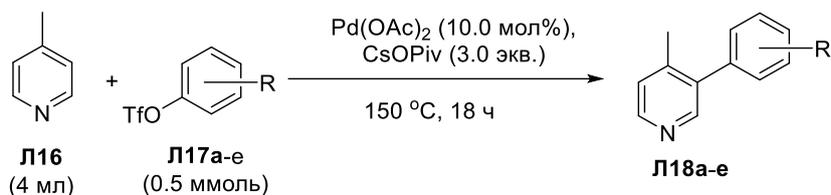


Схема 1.7

В присутствии ацетата палладия, 1,10-фенантролина и карбоната цезия, как основания, были получены гетеробиарилы **Л15а-м** с выходами 32-67% [27]. Установлено, что взаимодействие 4-пиколинов с тозилатами **Л14к-м** протекало по метильному заместителю.

Реакция 4-метилпиридина **Л16** с арилтрифлатами **Л17а-е** позволяет получить гетеробиарилы **Л18а-е** с высокой селективностью и умеренными выходами (Схема 1.8). Авторы продемонстрировали, что в идентичных условиях в этом превращении может быть использован и йоддифенилтрифлат, в то же время йодбензодиацетат приводит к низкому выходу и селективности [28].

В последние годы диарилйодонивые соли стали универсальными и экологически безопасными арилирующими агентами из-за их высокой реакционной способности, низкой токсичности, возможности проведения реакций в мягких условиях [29]. Так, был разработан палладий катализируемый подход в синтезе 4-арилзамещенных *N*-метилизохинолин-1-онов с использованием симметричных диарилйодоний тетрафторборатов (Схема 1.9). Сочетание проводили в диметиловом эфире в присутствии пивалата палладия при 120 °С.



где **R**: Н (**а**); 3,5-Диметил (**б**); *п*-ОМе (**в**); 3,4-Диметокси (**г**); 5,6-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**д**); 4,5-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**е**)

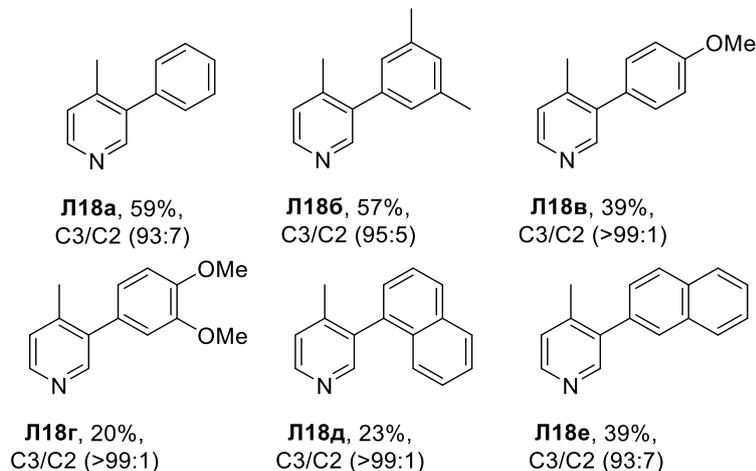


Схема 1.8

Экспериментально установлено, что радикальные ловушки никак не влияли на ход реакции, поэтому наблюдаемую селективность связывали с электрофильным палладированием [30].

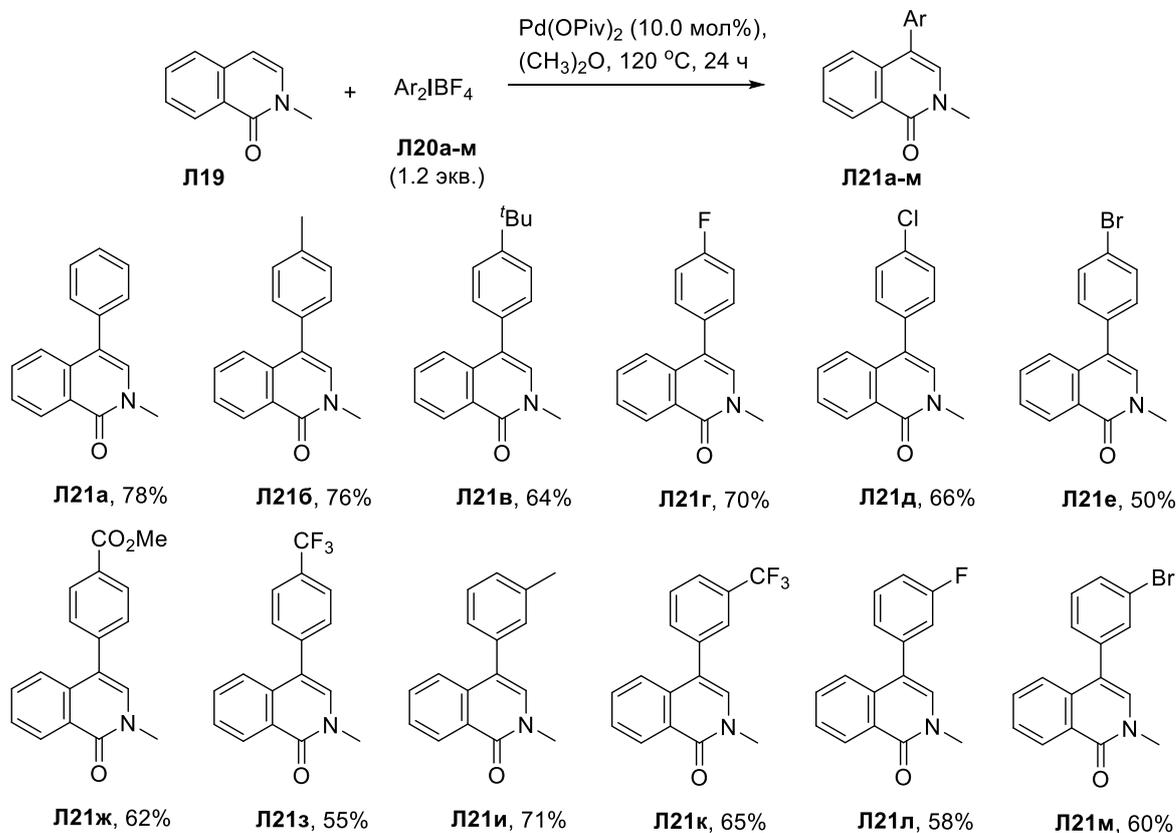


Схема 1.9

Стоит отметить, что использование иридиевого фотокатализатора в представленном превращении позволяет получить 8-арилзамещенные *N*-метилизохинолин-1-оны.

Мезитил(арил)йодоний трифлат был успешно применен в С-Н функционализации хинолин-4(1*H*)-она (Схема 1.10) и *N*-алкилхинолин-4(1*H*)-она (Схема 1.11).

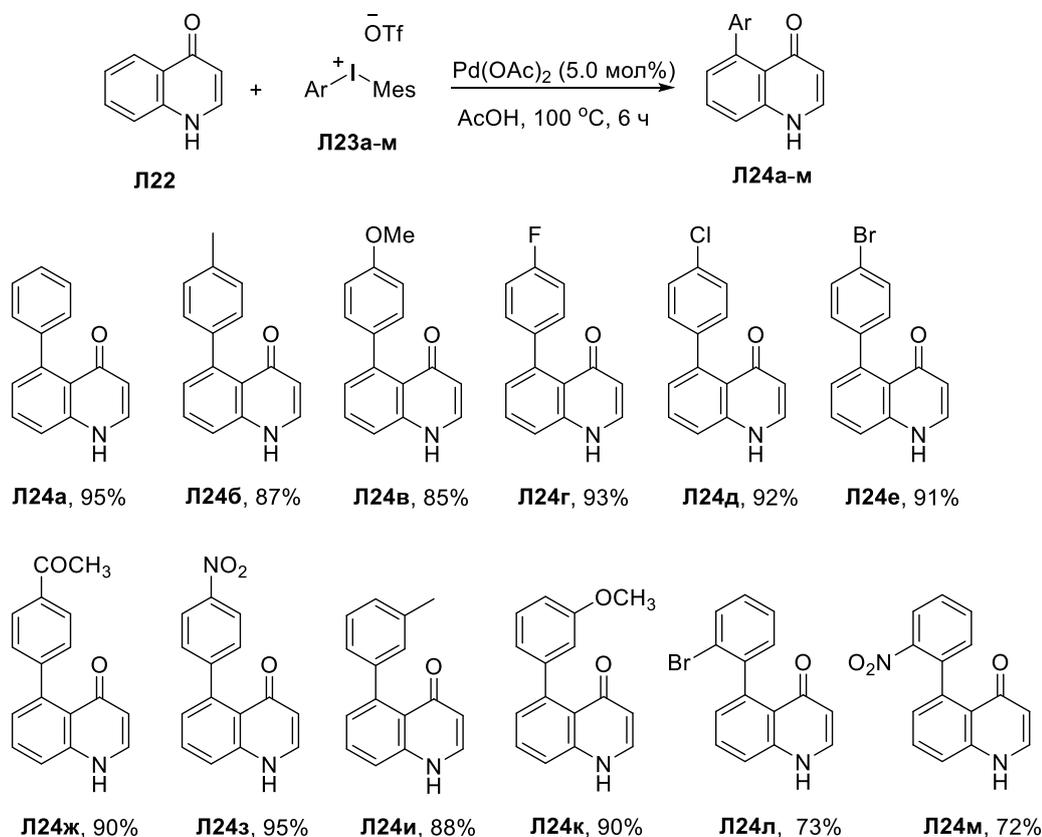
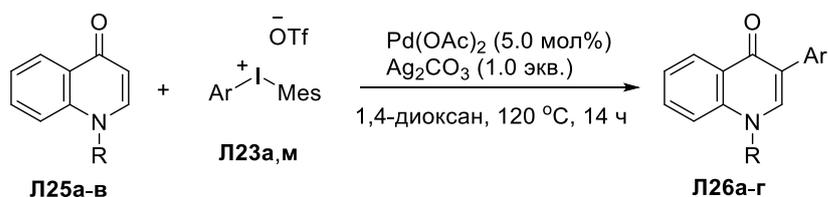


Схема 1.10

При взаимодействии *N*-незамещенного хинолин-4(1*H*)-она с солями гипервалентного йода Л23а-м в уксусной кислоте с использованием в качестве катализатора ацетата палладия наблюдается кето-направленное С5-арилирование. Это превращение и последующая внутримолекулярная циклизация позволяет получить оксоино[2,3,4-*de*]хинолин. Известно, что оксоиновый фрагмент является важным структурным элементом биологически активных молекул.

С3-селективное арилирование в *N*-алкилхинолин-4(1*H*)-онах Л25а-в можно проводить с мезитил(арил)йодоний трифлатами Л23а,м в 1,4-диоксане в присутствии карбоната серебра. Последующая модификация гетеробиариллов Л26а,г эффективно используется для получения аналогов алкалоида изокриптолепина [31].



где R: Bz (а); Et (б); Me (в)

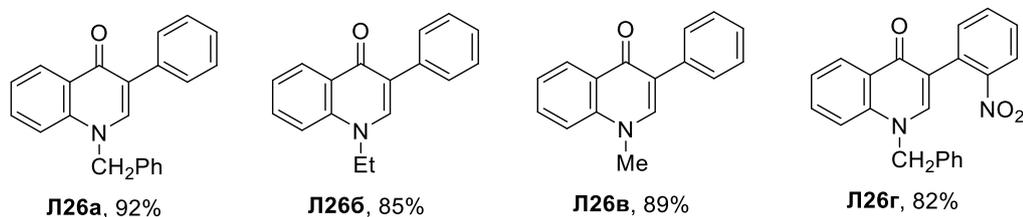


Схема 1.11

Дифенилийодонивые соли также были изучены в фотокаталитической реакции с моно- и диазинами (Схема 1.12). Образование фенильных радикалов наблюдалось при облучении **L28** белым светодиодом ( $\lambda = 400\text{-}750$  нм) в присутствии  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ . Азины **L4,27a,б** в представленных условиях дают смесь региоизомеров. В отсутствие облучения продукты арилирования не были обнаружены [32].

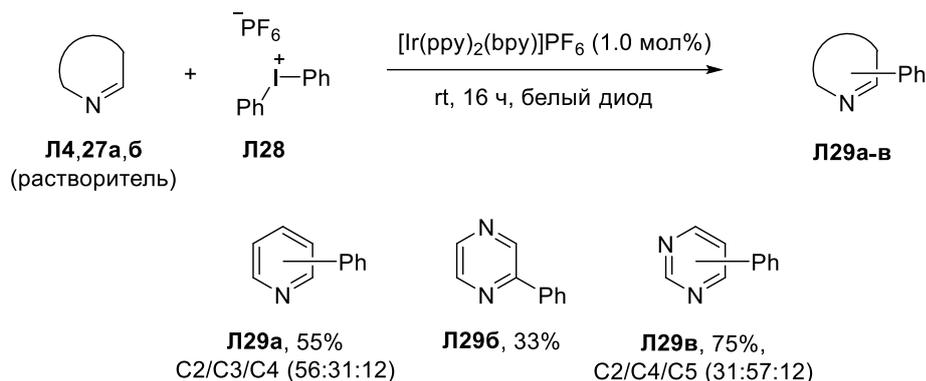


Схема 1.12

Арилдиазониевые соли являются важным источником арильных радикалов и обеспечивают альтернативу арил(псевдо)галогенидам в опосредованных металлами реакциях сочетания [33]. Было показано, что радикальное арилирование пиридина и его производных может быть осуществлено диазосоединениями **L31a,б** в присутствии  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  фотокатализатора при облучении видимым светом в водном растворе (Схема 1.13). Продукты монозамещения **L32a-м** были получены с выходами до 93%. Радикальный характер реакции был подтвержден при проведении сочетания в присутствии 2,2,6,6-тетрамилпиперидиноксила (ТЕМПО) [34].

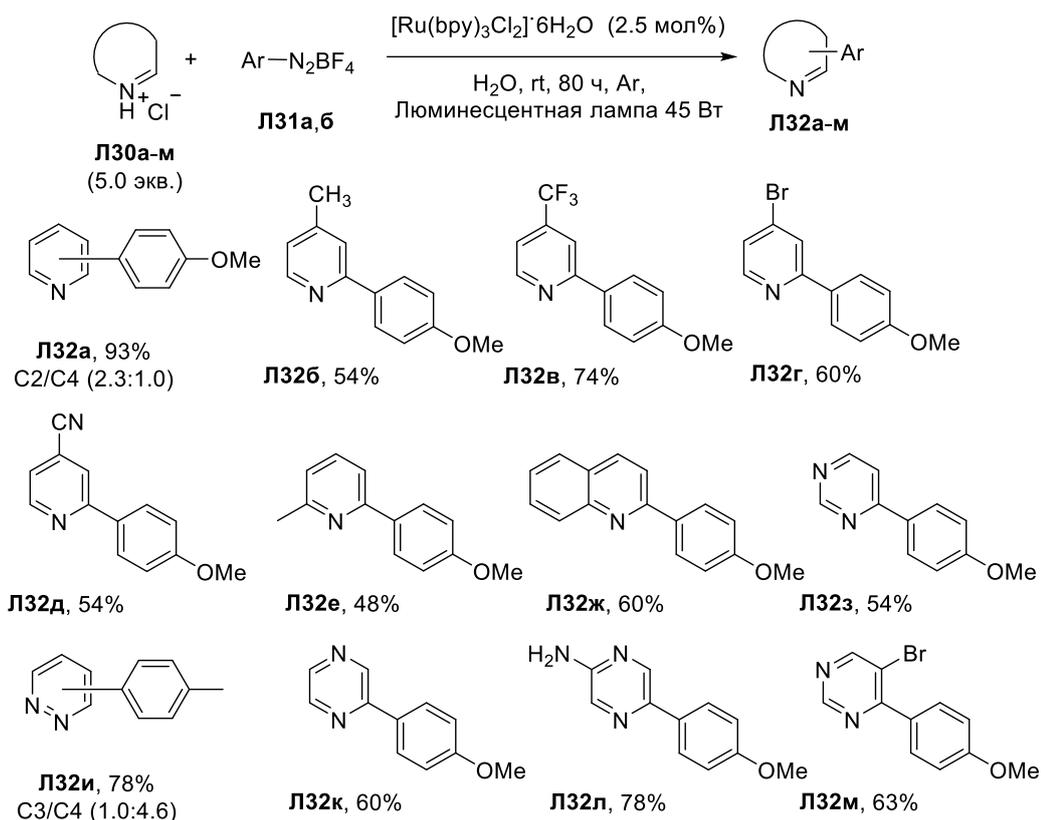


Схема 1.13

Использование диоксида титана в качестве гетерогенного катализатора является более экологически безопасным в сравнении с гомогенными фотокатализаторами. Благодаря низкой стоимости, малой токсичности и высокой химической стабильности он становится одним из самых популярных фотохимических материалов. Было показано, что взаимодействие пиридина с солями арилдиазония при облучении видимым светом ( $\lambda = 400\text{-}800$  нм) в присутствии оксида титана приводит к 2-арилпиридинам с умеренными выходами (Схема 1.14).

По окончании реакции катализатор может быть выделен и затем повторно использован без потери реакционной способности и селективности на протяжении пяти циклов [35].

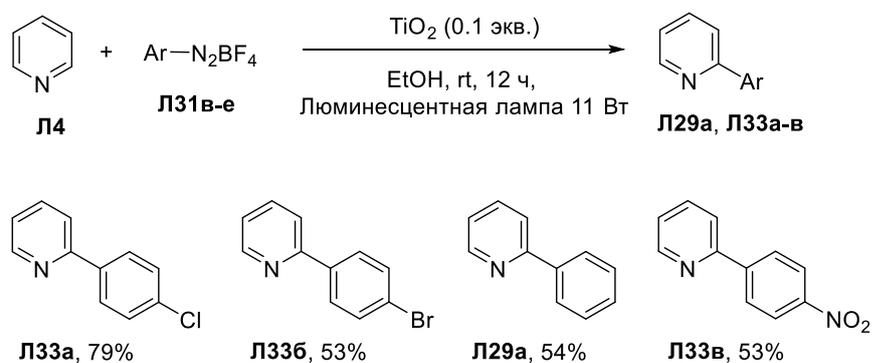
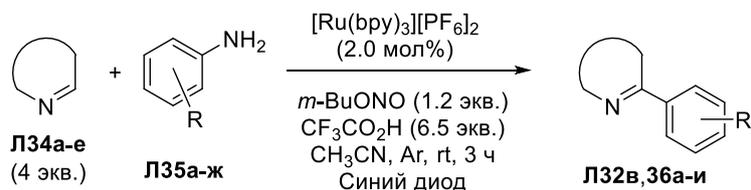


Схема 1.14

Производные анилина, как предшественники диазосоединений, были исследованы в фотоиндуцируемом сочетании с 4-замещенными пиридинами (Схема 1.15). Образующиеся *in situ* соли диазония при взаимодействии ариламинов Л35а-ж с *трет*-бутилнитритом в трифторуксусной кислоте вступают в реакцию с азинами под действием облучения синим светодиодом и  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$  фотокатализатора. Высокая региоселективность была получена только с 4-замещенными пиридинами [36].



где R: *p*-OMe (а); *p*-Cl (б); *p*-CN (в); *p*-Br (г); *p*-CO<sub>2</sub>Et (д); *p*-C(O)CH<sub>3</sub> (е); *p*-CF<sub>3</sub> (ж)

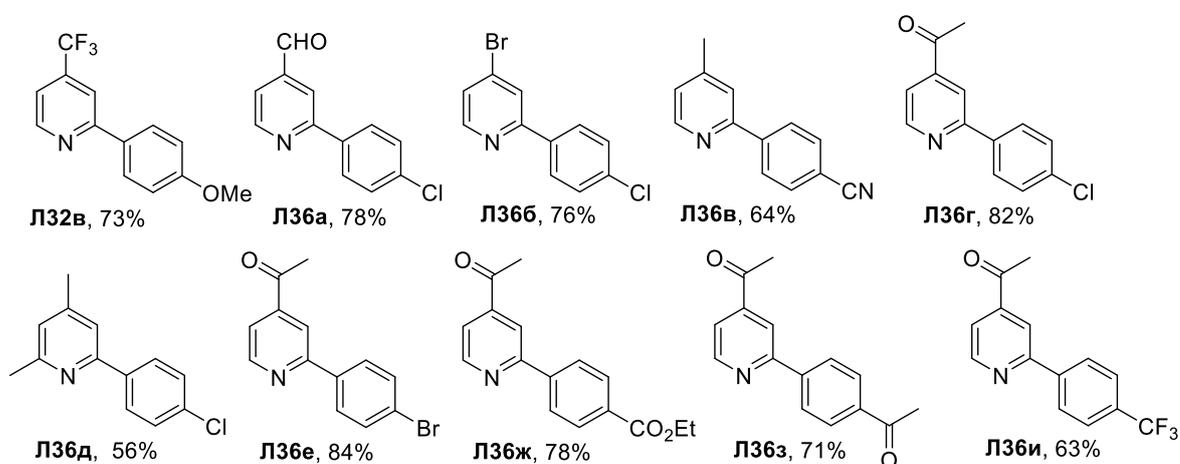
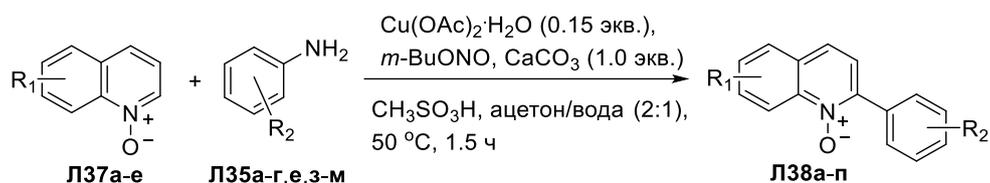


Схема 1.15

Катализируемые медью реакции сочетания привлекательны для органического синтеза благодаря высокой распространённости ее соединений, их низкой токсичности и стоимости. Стратегия *in situ* образования солей диазония из соответствующих ариламинов была применена в реакциях сочетания и с хинолин *N*-оксидами в присутствии ацетата меди (Схема 1.16). К преимуществам метода можно отнести использование доступных реагентов и высокой региоселективности. Для установления механизма были проведены превращения в присутствии радикальных ловушек ТЕМПО и 2,4,6-трибутилфенола. Выход продукта арилирования Л38е снижался до 21 и 12%, соответственно [37].



где  $\mathbf{R}_1$ : H (**а**); 6-Ме (**б**); 3-Br (**в**); 6-OMe (**г**); 8-Ме (**д**); 6-Br (**е**);  
 $\mathbf{R}_2$ : *p*-OMe (**а**); *p*-Cl (**б**); *p*-CN (**в**); *p*-Br (**г**); *p*-C(O)CH<sub>3</sub> (**е**); H (**з**); *p*-CH<sub>3</sub> (**и**); *o*-OMe (**к**); *p*-F (**л**); *p*-NO<sub>2</sub> (**м**)

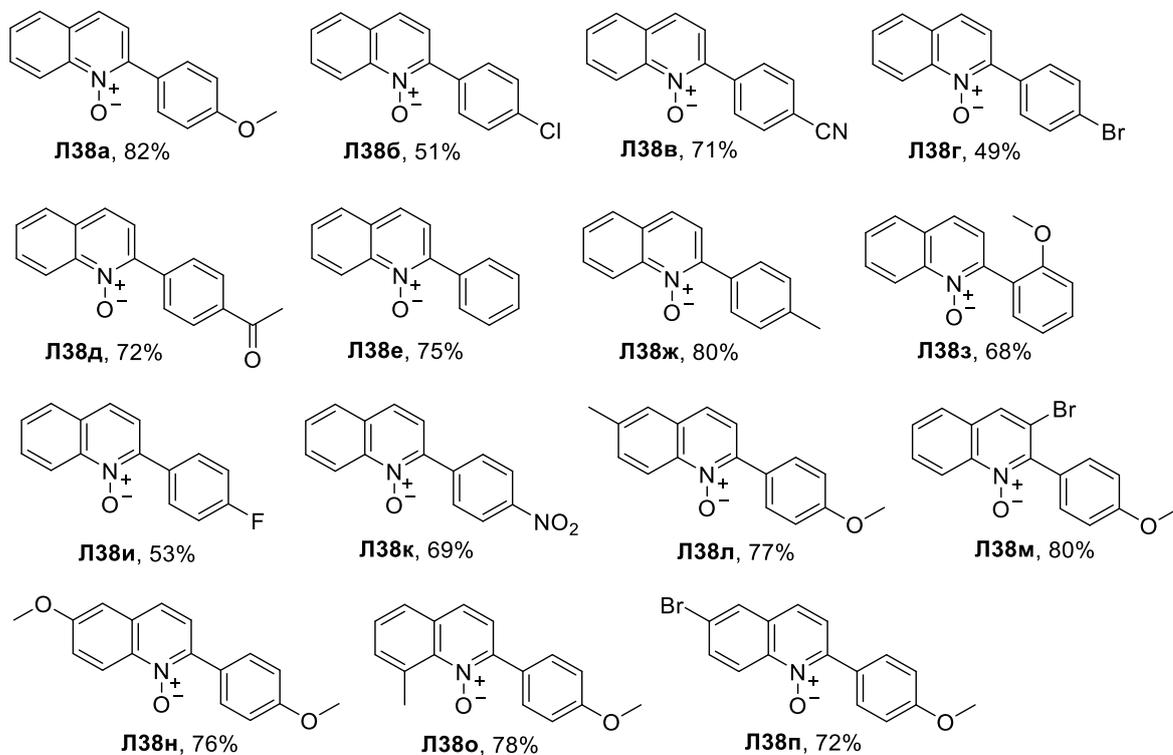
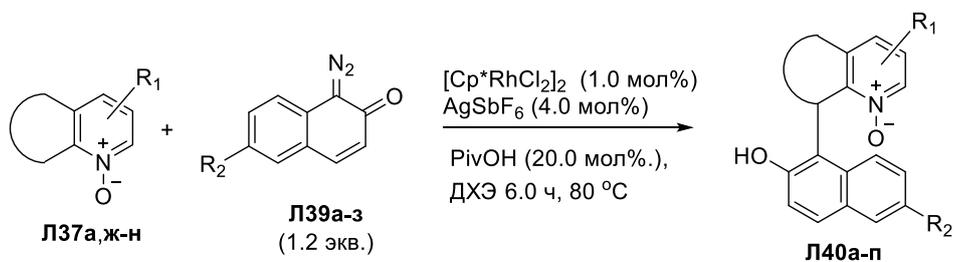


Схема 1.16

Ранее на основе галогенаренов было осуществлено арилирование хинолина в С8-положение [38]. Для получения 8-азаБИНОЛов (7-гидрокси-8-(2-гидроксиафталин-1-ил)хинолин) был разработан родий катализируемый метод (Схема 1.17). Использование диазонафталин-2(1*H*)-она в реакциях с *N*-оксидами хинолина позволяет получать 8-замещенные атропизомерные гетеробиарилы. Двухстадийные превращения производного **Л40г** приводит к образованию 8-азаБИНОЛа с общим выходом 61% [39].



где  $R_1$ : H (а); 2-Me (ж); 4-Me (з);

$R_2$ : H (а); 6-Me (б); 6-OMe (в); 6-OAc (г); 6-Br (д); 6-Ph (е); 6-Ac (ж); 6-CONEt<sub>2</sub> (з)

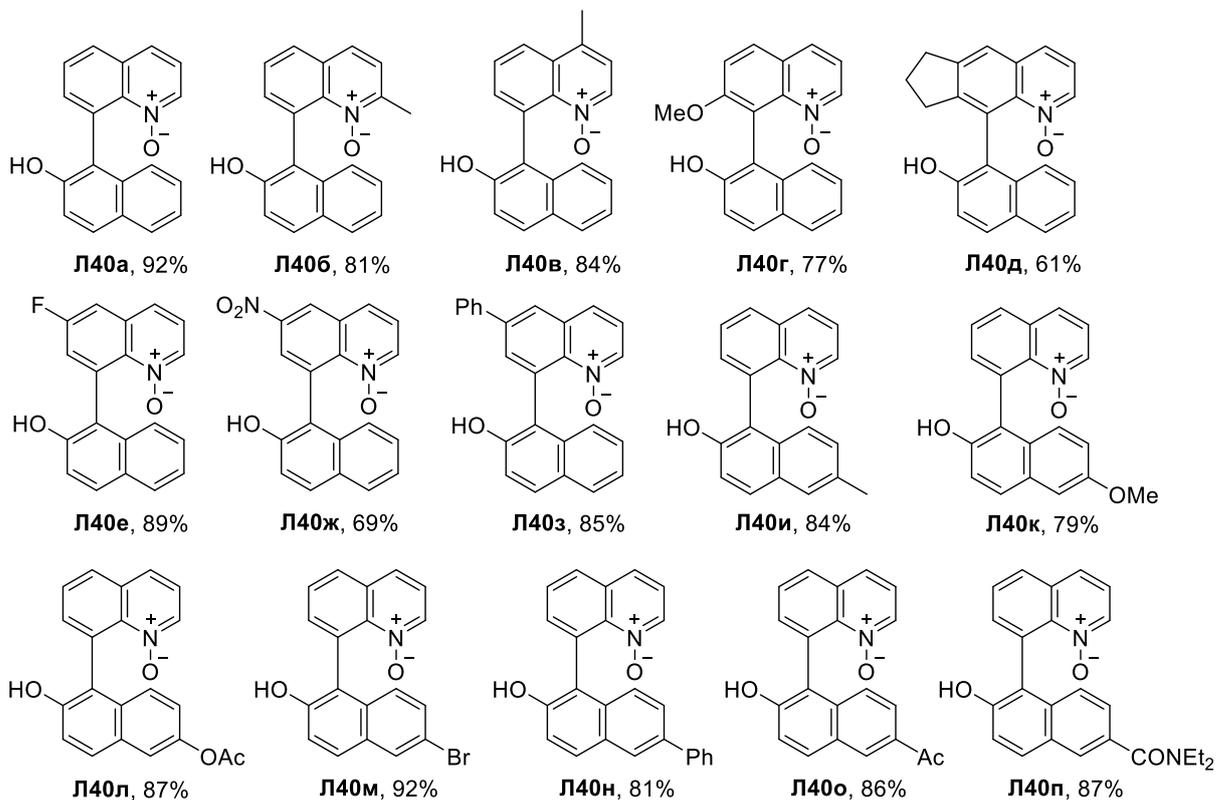


Схема 1.17

Использование триазенов в качестве источника арильных радикалов, было исследовано в катализируемом серебром сочетании с моно- и диазинами (Схема 1.18). Инициатором превращения служит персульфат калия, который под действием солей серебра диспропорционирует на сульфат дианион и сульфат анион-радикал. Продукты моноарилрования были получены с выходами от 39 до 80%, при этом в некоторых случаях наблюдалась низкая селективность [40].

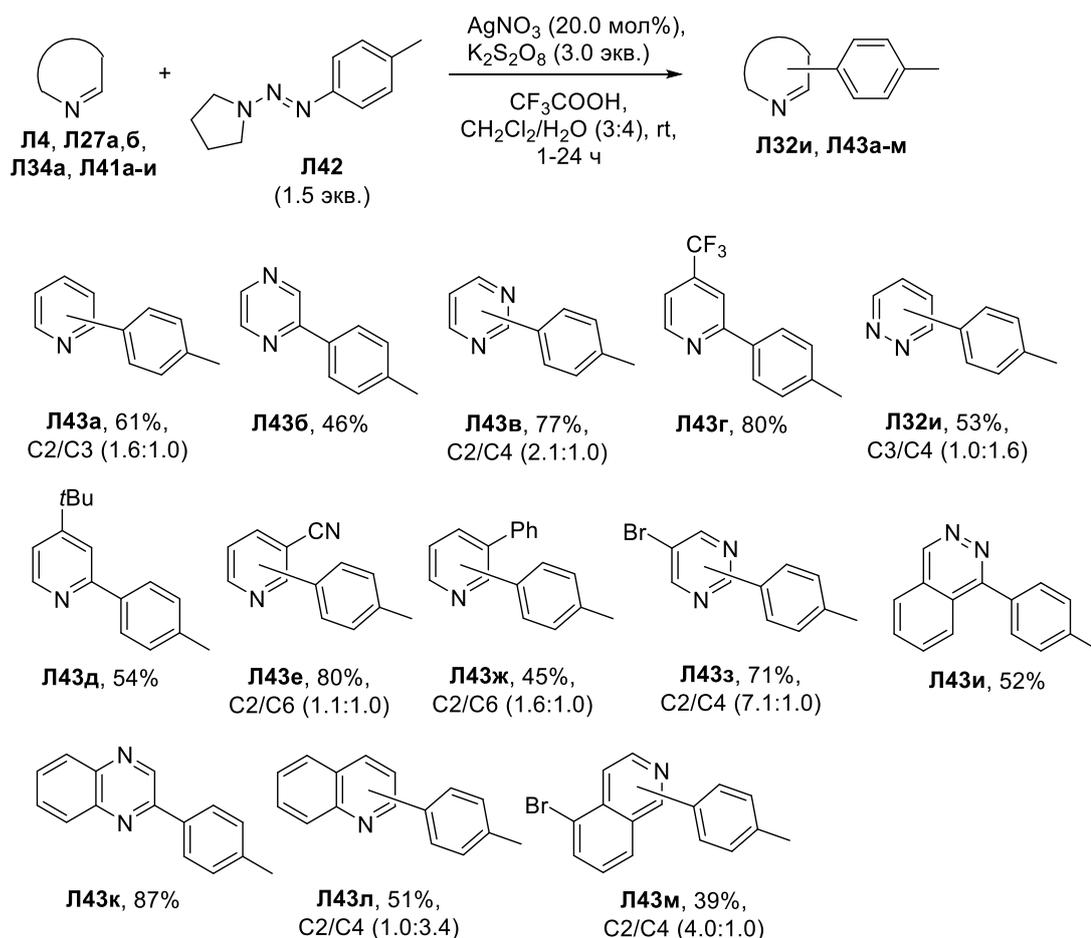


Схема 1.18

Ранее эта каталитическая система была исследована при алкилировании электронодефицитных гетероциклов алкилкарбоновыми кислотами (реакция Миниски) [41]. Однако арилирование азинов производными бензойной кислоты в тех же условиях оказалось невозможным. Позднее было выдвинуто предположение, что гомолитический разрыв C-B связи в арилборных кислотах может быть вызван способом, аналогичным декарбоксилированию. В результате чего был разработан метод прямого C-N арилирования моно- и диазинов (Схема 1.19). Представленный прием был применен в синтезе более 30 гетеробиариллов с умеренными выходами и селективностью. Практическая полезность подхода была продемонстрирована при модификации хинина. Так, *n*-феноксифенилборная кислота может быть непосредственно связана с хинолиновым фрагментом с 40% выходом, что устраняет необходимость в многостадийных последовательностях, включающих введение защитных групп и предфункционализацию гетероцикла [42].

Несмотря на универсальность и практичность этот подход имеет несколько очевидных ограничений. Во-первых, региоселективность определяется реакционной способностью субстратов. Во-вторых, умеренные выходы гетеробиариллов. В-третьих, реакция *орто*-замещенных арилборных кислот с азинами, зачастую, пространственно

затруднена. Последующие исследования были направлены на решение этих синтетических задач.

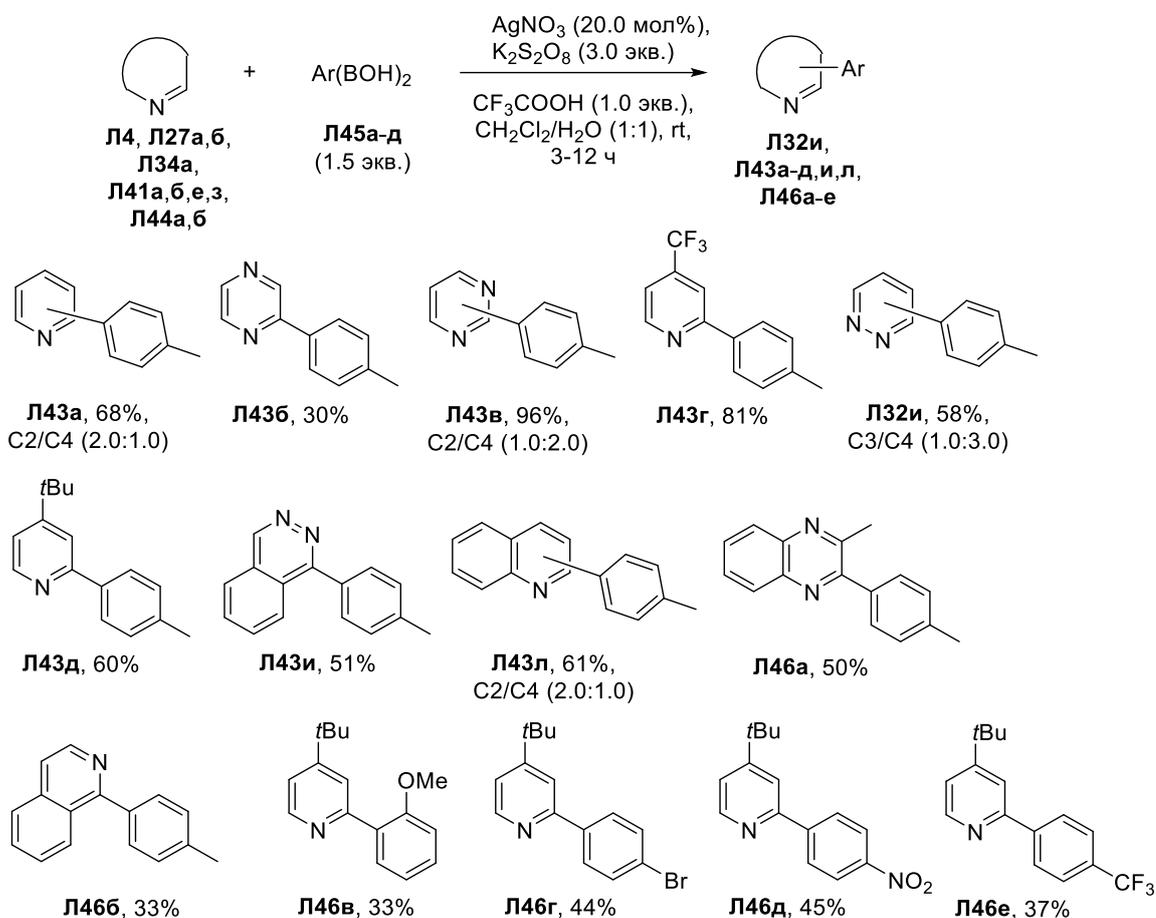


Схема 1.19

Было установлено, что использование каталитических количеств трифлата цинка в сочетании азинов с фенилборной кислотой приводит к образованию гетеробиарилов с умеренной региоселективностью [43]. Позднее были проведены исследования по замене окислителя, вместо персульфата калия был использован фторирующий реагент – *Selectfluor*. Продукты моноарилрования образовывались с выходами от 15 до 95% с низкой региоселективностью [44].

Пурин – широко встречающийся в природе *N*-гетероцикл. Его нуклеозиды обладают разнообразной биологической активностью. Был продемонстрирован метод прямого C-N арилирования пуриновых нуклеозидов арилборными кислотами в присутствии нитрата серебра и персульфата аммония (Схема 1.20). В оптимальных условиях реакция протекает региоселективно, с образованием (2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2-(ацетоксиметил)-5-(6-арил-пурин-9-ил)тетрагидрофуран-3,4-диил диацетатов **Л48а-о**. Продукты диарилрования были обнаружены при использовании 4-кратного избытка трифторуксусной кислоты.

Проведение сочетания в присутствии ТЕМПО подтвердило радикальный характер реакции [45].

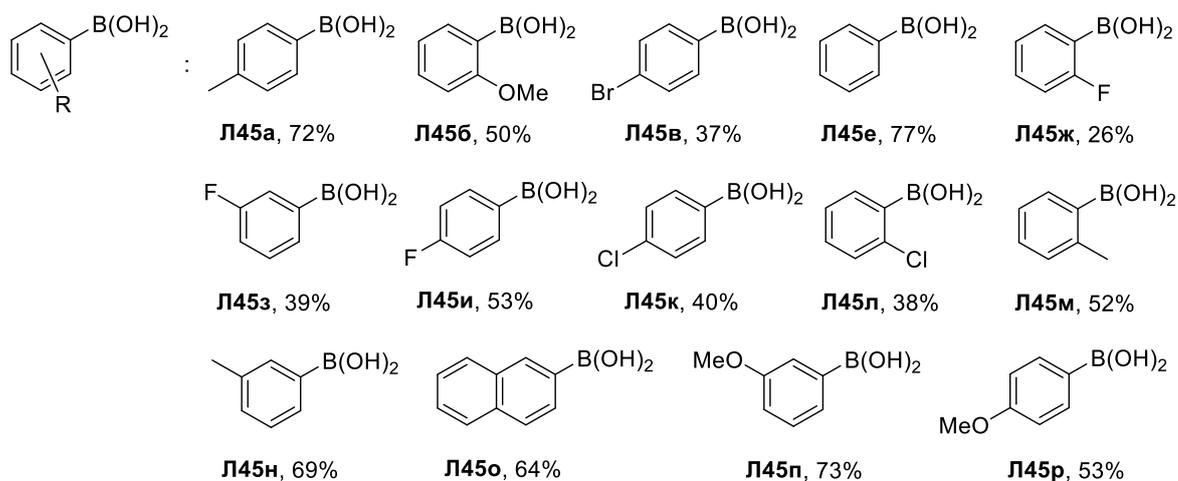
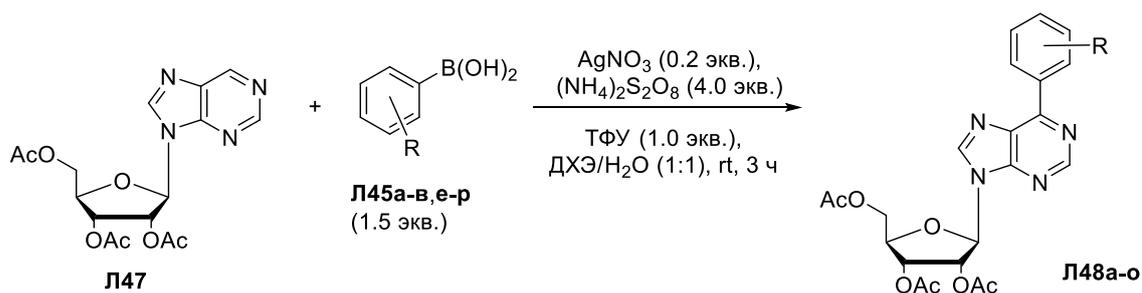
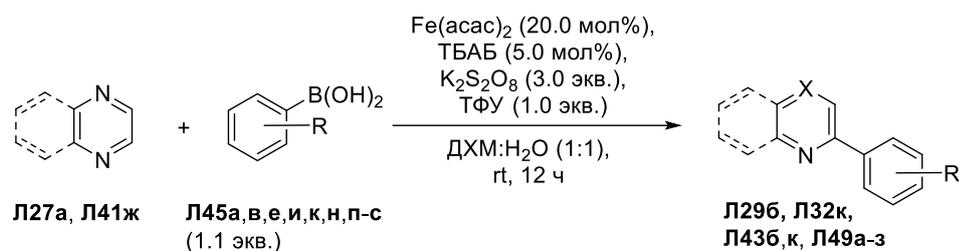


Схема 1.20

Ранее было показано, что сульфид железа может быть успешно применен в качестве каталитической добавки вместо нитрата серебра в прямом С-Н арилировании электронодефицитных гетероциклов [46]. Позднее был разработан метод взаимодействия 1,4-диазинов и моноазинов с борограническими соединениями в присутствии ацетилацетоната железа (II) и межфазного катализатора тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) (Схема 1.21). В оптимальных условиях 2-арилпиридины, 2-арилхинолины и 1-арилизохинолины могут быть получены, как единственные региоизомеры. Также метод был успешно использован для синтеза пиразинового алкалоида – ботриллазина А (*Botryllazine A*), который является природным продуктом морского происхождения [47] (Схема 1.22).



где R: H; *p*-OMe; *p*-CH<sub>3</sub>; *p*-Br; *p*-F; *p*-Cl; *m*-CH<sub>3</sub>; *m*-OMe; 5,6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

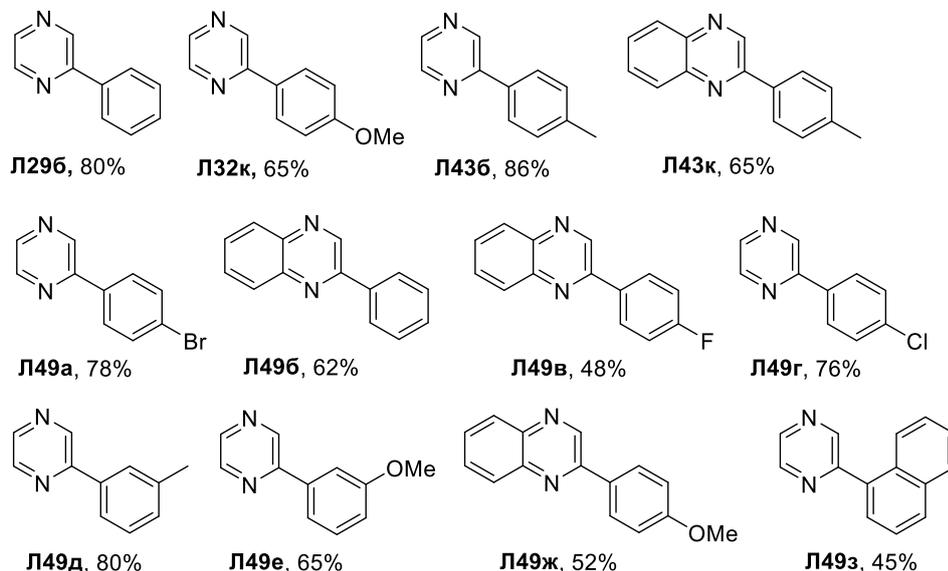


Схема 1.21

Взаимодействие *N*-оксидов пиридина с арилборными кислотами в присутствии нитрата серебра и персульфата калия приводило к образованию только 2-арилпиридин *N*-оксидов [48].

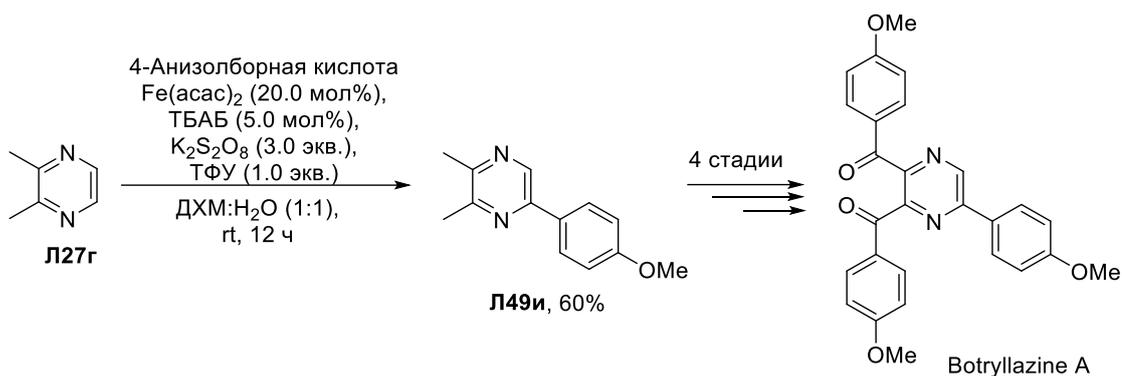
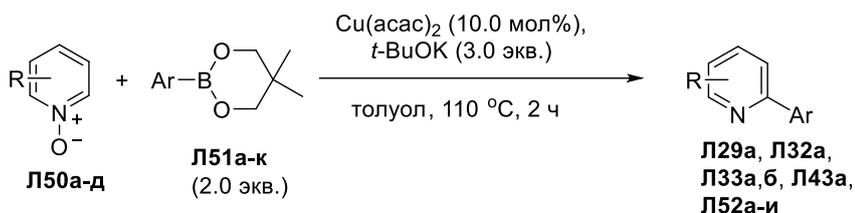


Схема 1.22

Позднее было предложено медь катализируемое прямое арилирование (Схема 1.23). Установлено, что реакция *N*-оксидов пиридина с арилборными эфирами протекает при помощи ацетилацетоната меди и *трет*-бутилата калия. Предполагается, что борные соединения выполняли роль восстановителя, поэтому в результате сочетания были получены дезоксигенированные 2-арилпиридины [49].



где R: H (а); 4-CH<sub>3</sub> (б); 4-CN (в); 4-Ph (г); 3-Ph (д)

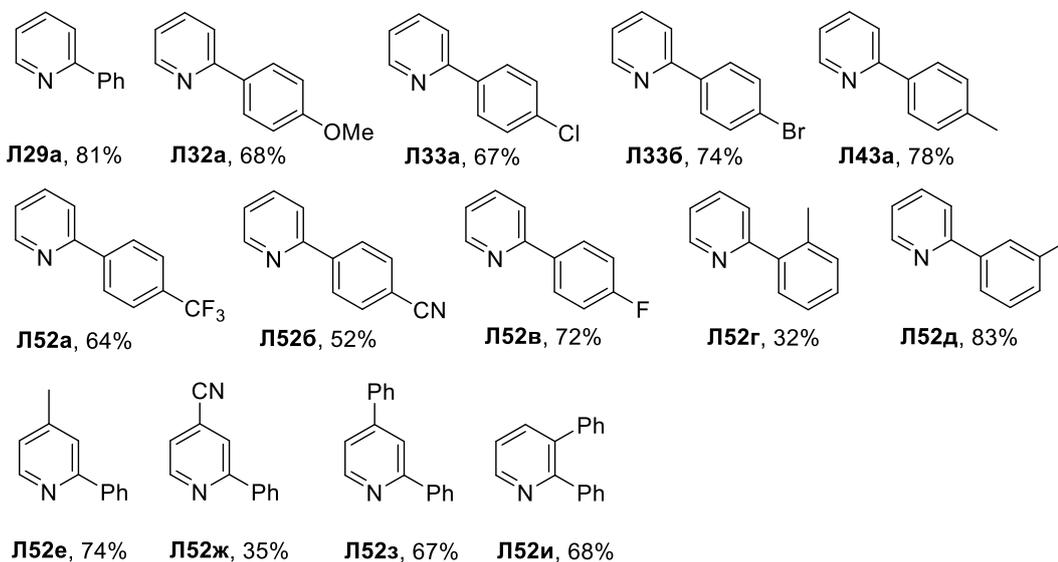


Схема 1.23

Низкая региоселективность была обнаружена при арилировании фенилборными кислотами илидами *N*-бензоилиминопиридиния **Л53а-д** (Схема 1.24). Тетрабутиламмоний бромид был использован как межфазный катализатор [50]. Восстановительный разрыв *N-N* связи может быть осуществлен в две стадии. Сначала илиды взаимодействуют с йодистым метилом с количественным выходом. Затем полученную соль обрабатывают цинковой пылью в уксусной кислоте с образованием арилзамещенных пиридинов [51].

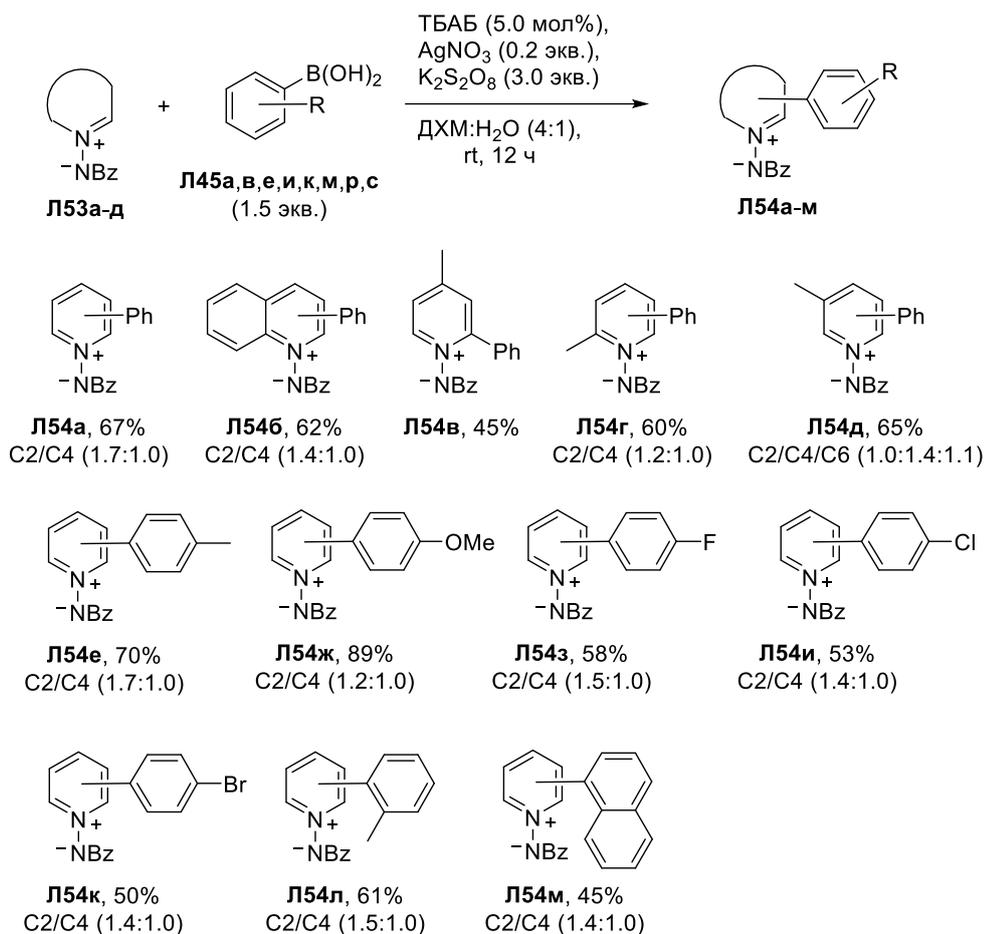


Схема 1.24

Палладий катализируемая реакция арилтрифторбората калия с избытком пиридин *N*-оксида в присутствии оксида серебра и тетрабутиламмоний йодида (ТБАИ) протекает региоселективно с высокими выходами гетеробиариллов **Л56а-л** (Схема 1.25).

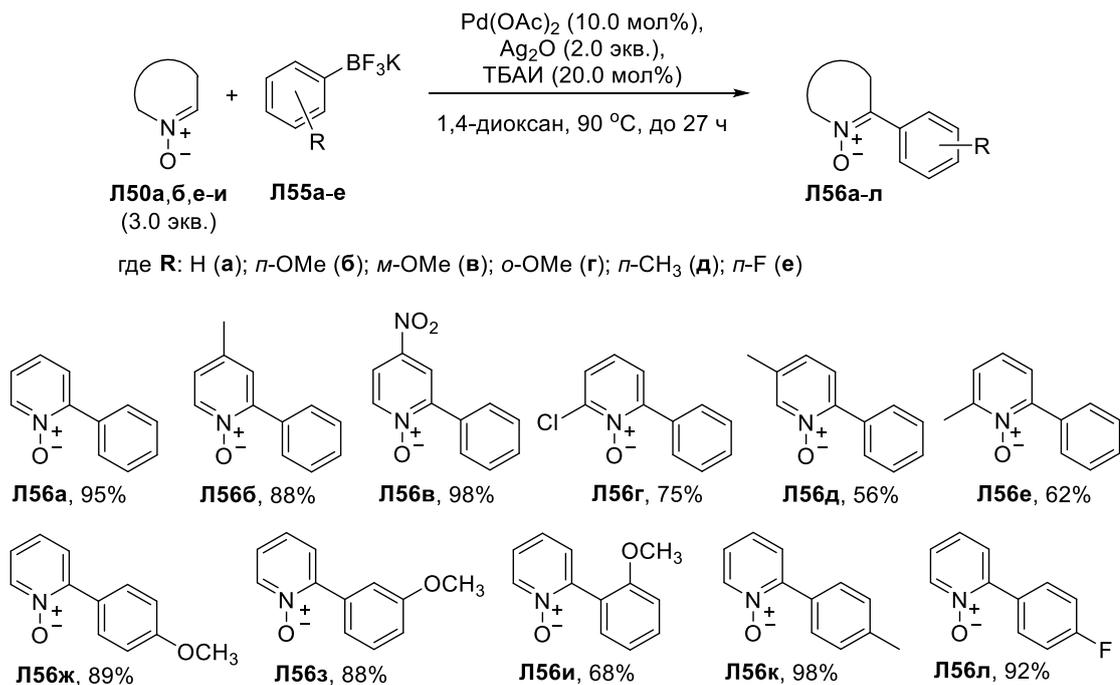


Схема 1.25

Проведение сочетания **Л50а** с производным **Л55а** с добавлением ТЕМПО незначительно снижало выход **Л56а** до 87%. Поэтому был предложен механизм через электрофильное палладирование, трансметаллирование и восстановительное элиминирование [52] (Схема 1.26).

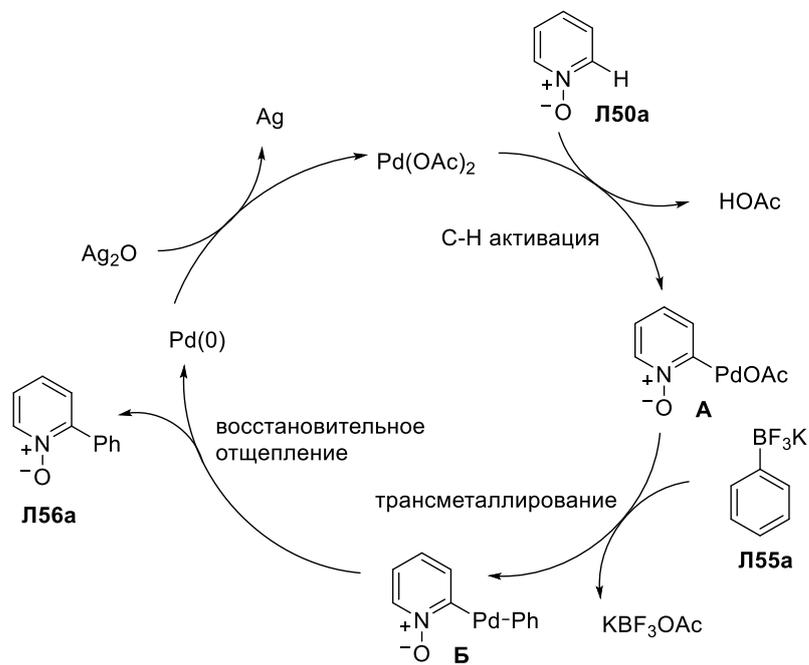
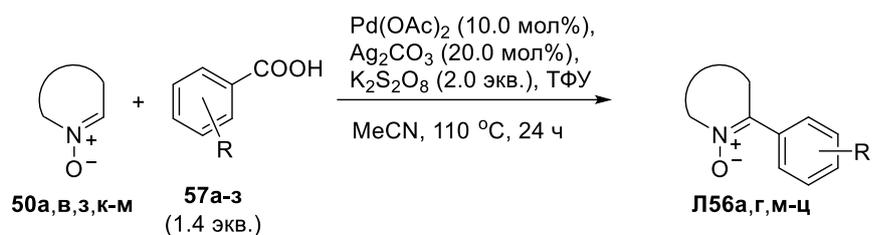


Схема 1.26

Для фенилкарбоновых кислот также были подобраны оптимальные условия для взаимодействия с производными пиридина в реакции Миниски [53]. Использование 20-кратного избытка субстрата и постепенное удаление воды из реакционной массы позволило получить гетеробиарилы с высокими выходами и умеренной региоселективностью. Позднее было установлено, что осуществление сочетания при микроволновом облучении приводит к повышению эффективности и скорости реакции. Таким образом, были получены продукты прямого С-Н арилирования хинолина и изохинолина, при этом удалось значительно снизить стехиометрическое соотношение субстрата по отношению к реагенту [54].

Недавно было осуществлено катализируемое ацетатом палладия сочетание пиридин *N*-оксидов с фенилкарбоновыми кислотами (Схема 1.27).



где **R**: H (**а**); *p*-Br (**б**); *p*-CF<sub>3</sub> (**в**); *p*-F (**г**); *p*-OMe (**д**); *p*-CH<sub>3</sub> (**е**); *o*-NO<sub>2</sub> (**ж**); *o*-Br (**з**)

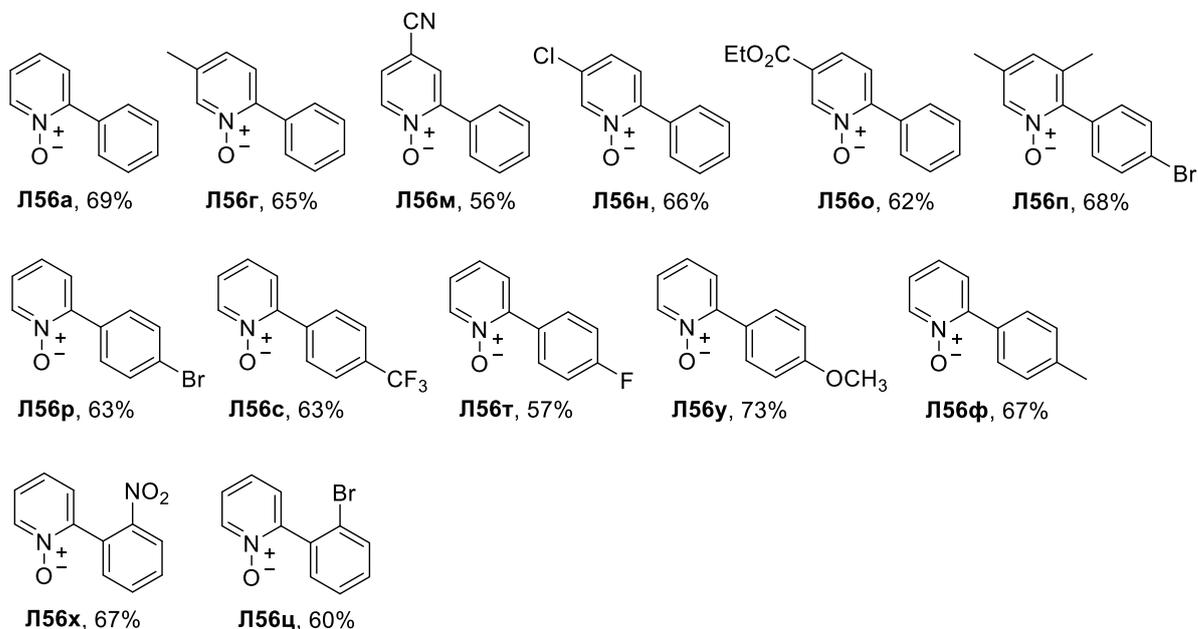


Схема 1.27

На основании полученных результатов авторы предполагают, что механизм реакции состоит из двух взаимосвязанных каталитических циклов. Под действием карбоната серебра и персульфата калия образуются арильные радикалы, которые взаимодействуют с электрофильно палладированным *N*-оксидом пиридина. Последующее восстановительное элиминирование приводит к получению гетеробиариллов [55] (Схема 1.28).

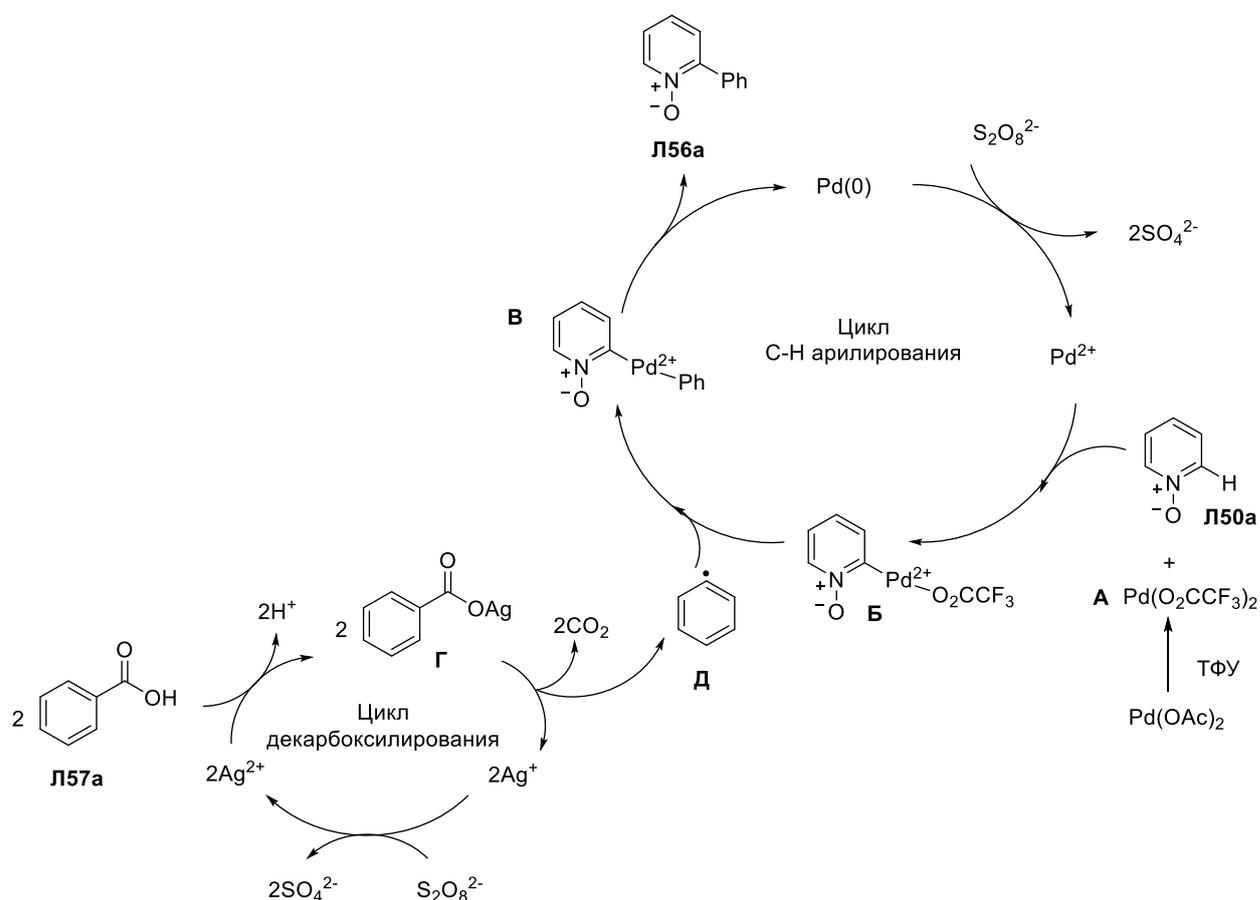


Схема 1.28

Прямое С-Н арилирование 2-пиридонов катализируемое переходными металлами было подробно отражено в ряде обзоров [56,57]. В последнее время в синтезе биарильных соединений были использованы арилсульфонил хлориды [58], а также изучено их взаимодействие с *N*-алкил-2-пиридоном (Схема 1.29). Обнаружено, что палладий катализируемое сочетание с добавлением оксида серебра и пивалиновой кислоты протекает с высокой региоселективностью в отсутствие ориентирующих групп. Продукты С6-арилирования были получены с умеренными выходами. Показано, что *N*-алкил-4-пиридон и *N*-фенил-2-пиридон оказались инертными в условиях реакции. Контрольные эксперименты по установлению механизма подтвердили участие радикалов в процессе [59].

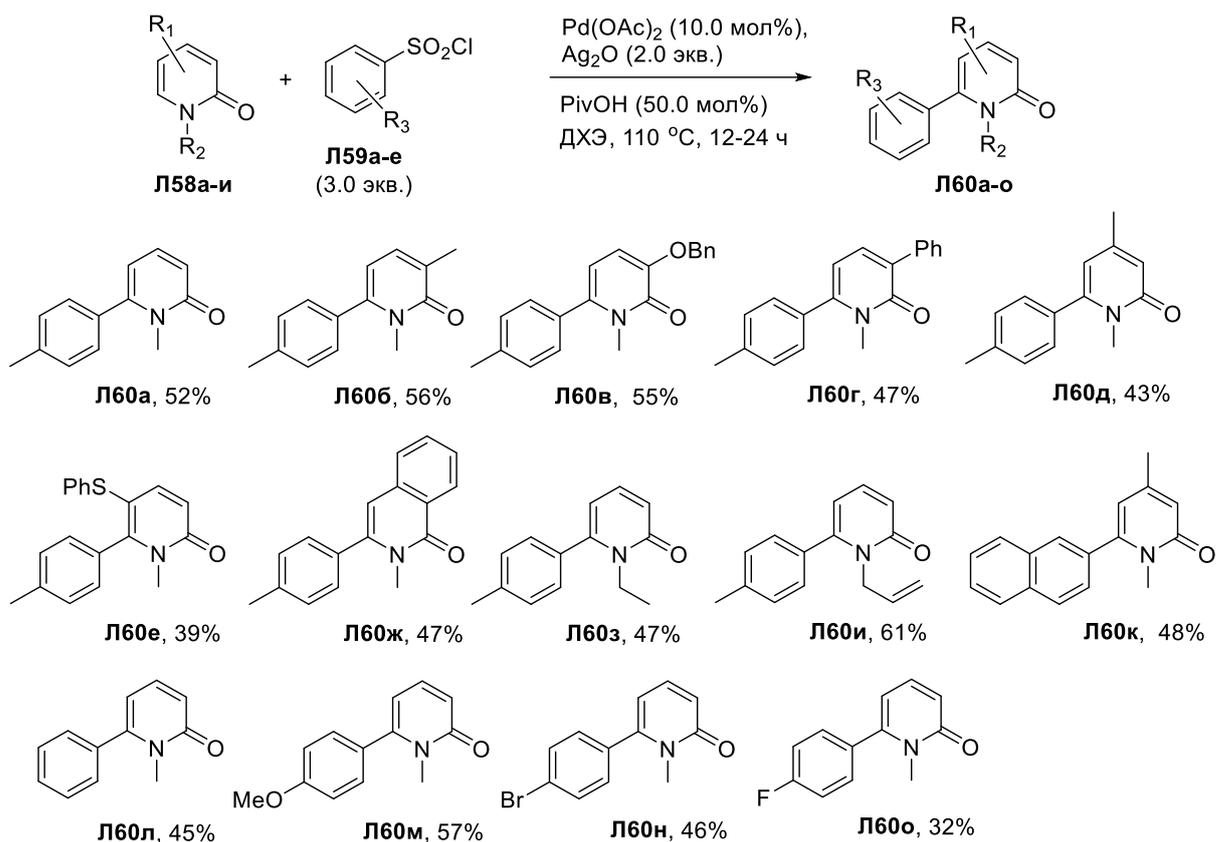


Схема 1.29

Металл катализируемым С-Н функционализациям хиноксалин-2(1*H*)-она посвящено несколько обзоров [60,61]. Сообщалось, что в качестве арилирующих реагентов были использованы соединения гипервалентного йода, борные кислоты и галогенарены. Недавно было предложено прямое арирование по Хияма (Схема 1.30).

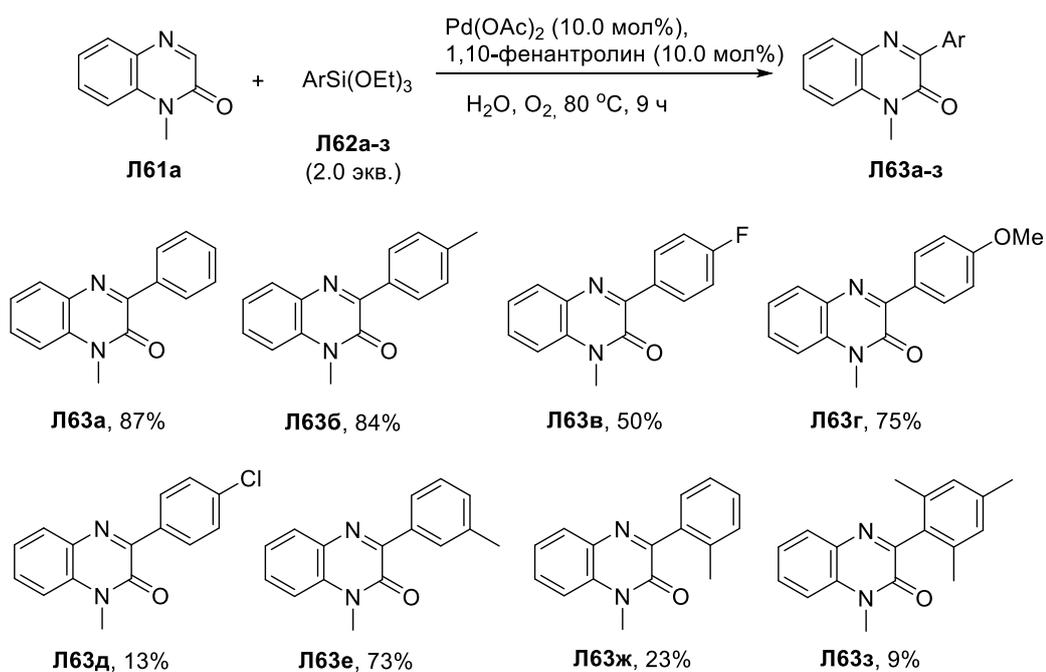


Схема 1.30

Взаимодействие 1-метилхиноксалин-2(1*H*)-она с арилсилоксанами протекает в водном растворе в присутствии кислорода как окислителя. *N*-незамещенные субстраты в реакцию не вступали, а модификация бензилом резко снижала выходы продуктов сочетания [62].

Ранее было показано, что ангидриды арилкарбоновых кислот оказались практически полезными реагентами в родий катализируемом арировании азинов в отсутствие ориентирующих групп [63]. Позднее было продемонстрировано, что производные бензоилфторида взаимодействуют с хинолином, хиноксалином и 2,4-диметилпиридином под действием  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  катализатора с добавлением фосфинового лиганда *BrettPhos* (2-(дициклогексилфосфино)-3,6-диметокси-2',4',6'-триизопропил-1,1'-бифенил) (Схема 1.31). Метод позволяет получить гетеробиарилы с высокой региоселективностью и снизить загрузку гетероцикла в сравнении с родий катализируемым превращением [64].

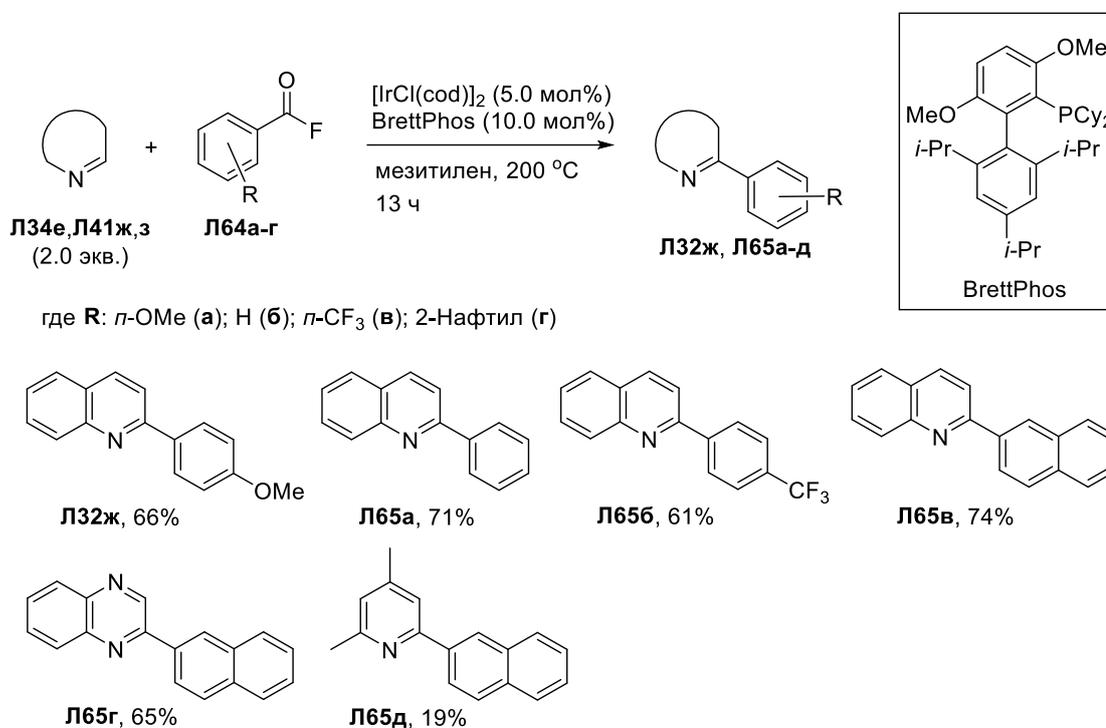


Схема 1.31

Для арирования бензо(*h*)хинолина был разработан метод направленной С-Н функционализации при помощи ариламинов (Схема 1.32).

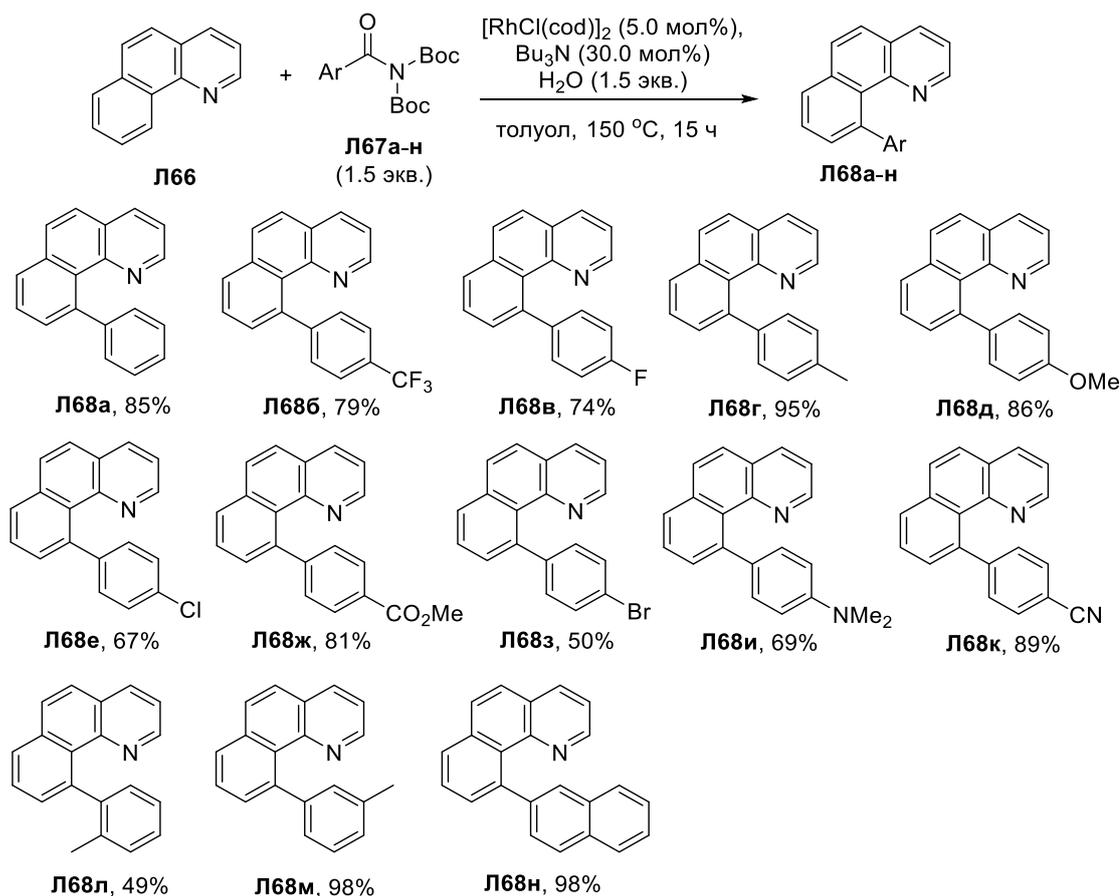


Схема 1.32

Установлено, что на выход гетеробиариллов оказывают влияние электроноакцепторные заместители в субстрате и природа функциональных групп в амидном фрагменте. Эксперименты по дейтериевому обмену подтвердили обратимость первоначальной стадии С-Н активации [65].

Также направленное арилирование бензо(*h*)хинолина может быть осуществлено при помощи реактивов Гриньяра (Схема 1.33). Как известно, в отсутствие катализатора, взаимодействие магнийорганических соединений приводит к прямой нуклеофильной атаке пиридинового цикла [66]. В то время как добавление ацетилацетоната кобальта (III) и снижение температуры реакции позволяет получить 10-арилбензо(*h*)хинолины с высокой региоселективностью и выходом [67].

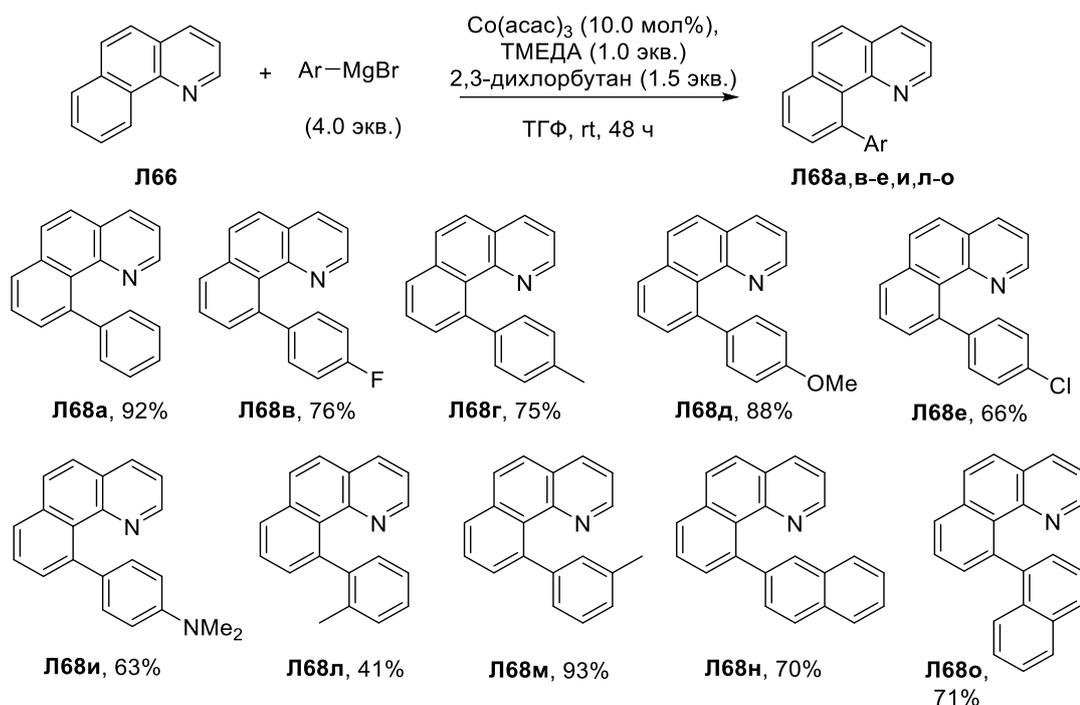


Схема 1.33

Недавно был разработан метод прямого С-Н арилирования производных пиридин N-оксида реактивами Гриньяра в присутствии хлорида меди (I) как катализатора и хлорида магния как добавки, повышающей хемоселективность (Схема 1.34).

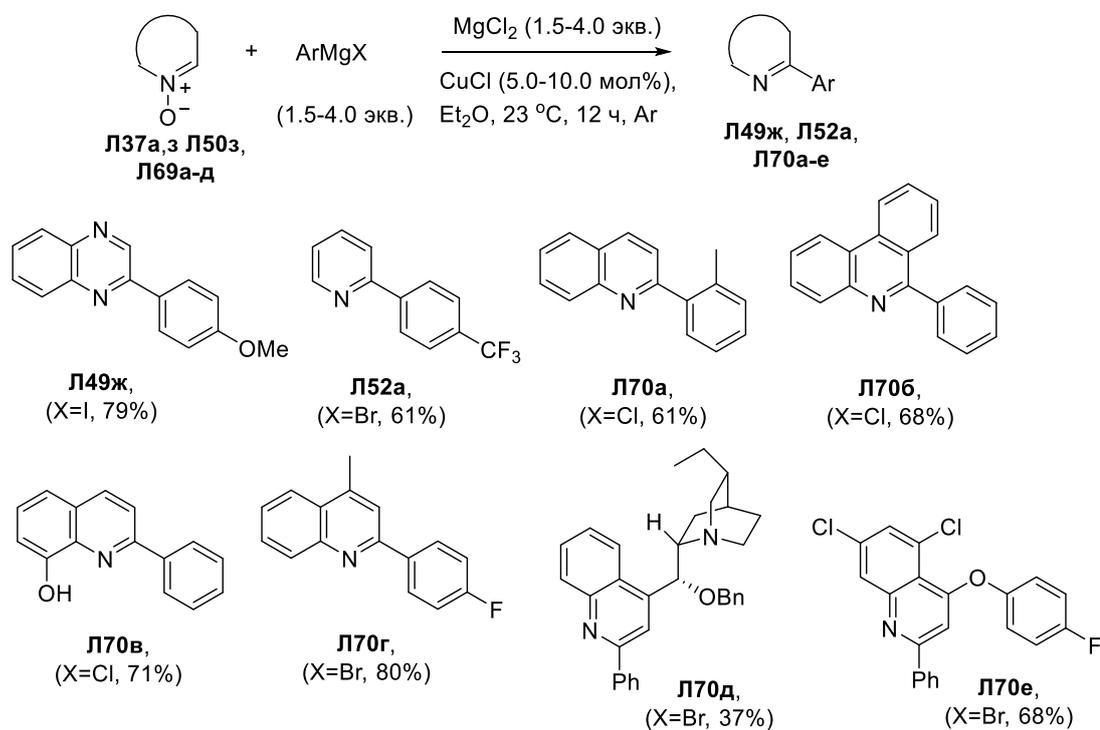


Схема 1.34

Проведение реакции в одnoreакторном режиме позволяло получать 2-замещенные гетеробарилаы. Представленный прием имеет практическое применение в модификации противомаларийных, противомикробных и фунгицидных препаратов [68].

Использование цинкорганических реагентов было предложено для прямого арилирования азинов в присутствии никелевого катализатора (Схема 1.35).

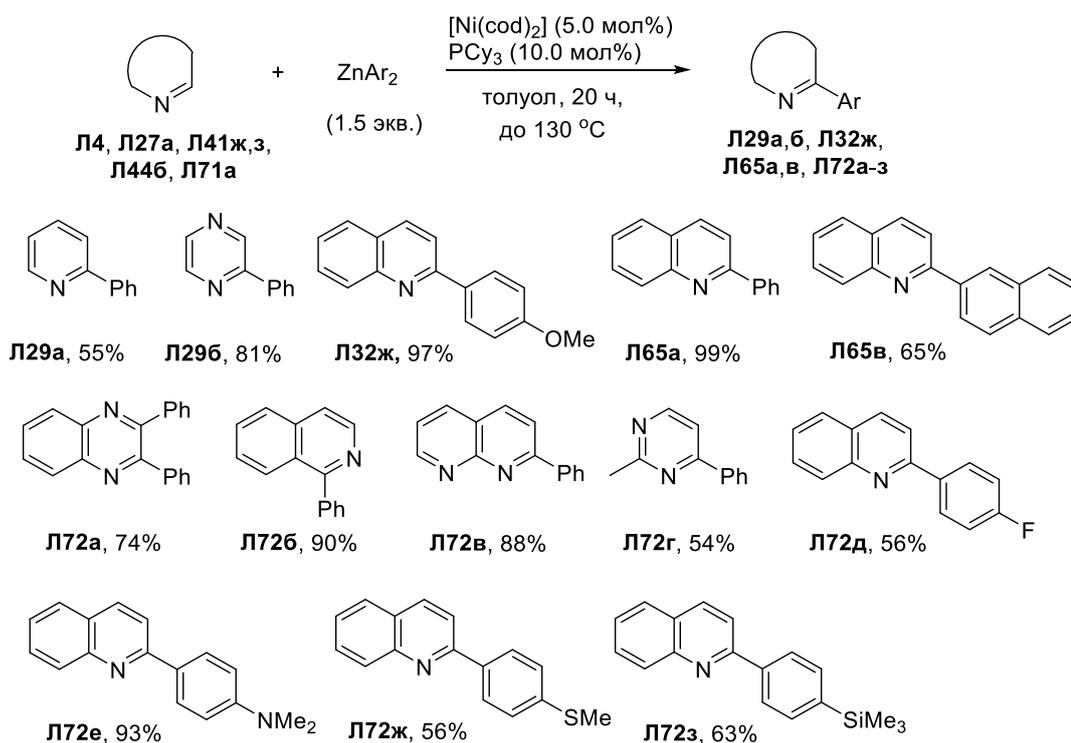


Схема 1.35

Было установлено, что диарилцинк играет несколько ключевых ролей в механизме реакции. Во-первых, как кислота Льюиса активирует пиридиновый субстрат и усиливает его взаимодействие с богатым электронами никелем. Во-вторых, как окислитель для ароматизации продуктов присоединения [69].

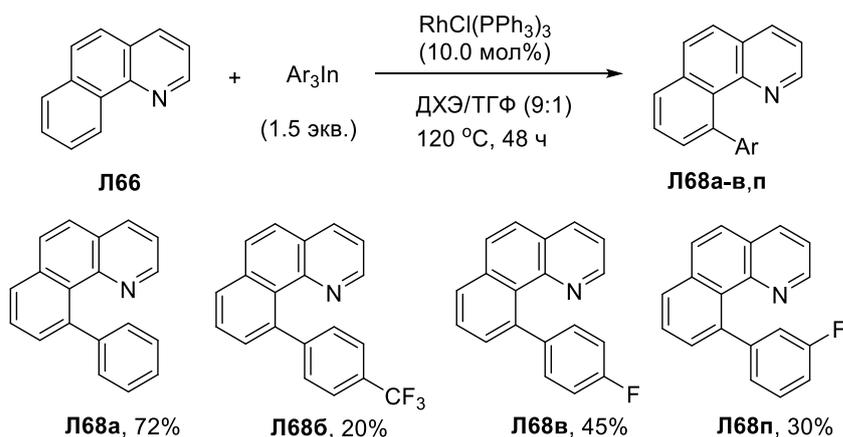


Схема 1.36

Необычные арилиндиевые производные были также продемонстрированы как эффективные арилирующие реагенты (Схема 1.36). Направленная C-H активация под действием родиевого катализатора приводит к образованию 10-замещенных бензо(*h*)хинолинов с умеренным выходом [70].

### 1.1.2. Некатализируемые переходными металлами сочетания производных азинов с предфункционализированными аренами

Исследования некатализируемых переходными металлами C-H/C-X сочетаний между азагетероциклами и аренами получили огромный импульс к развитию после публикации, посвященной взаимодействию азинов с йодбензолом в присутствии *трет*-бутилата калия при микроволновом облучении [71]. Механизм реакции не установлен, но при добавлении радикальных ловушек ТЕМПО, акрилонитрила и гальвиноксила продукт не был обнаружен. Низкая региоселективность и 40-кратный избыток субстрата стали существенными недостатками предложенного метода. Последующие работы были нацелены на решение этих проблем путем добавления катализаторов и инициаторов.

*N*-гетероциклические карбены зарекомендовали себя как эффективные катализаторы для широкого круга органических превращений посредством кислотно-основных взаимодействий по Льюису [72]. Было показано, что в присутствии карбена **Л73** под действием *трет*-бутилата натрия реакция пиридина **Л4** с йодаренами протекает с образованием монозамещенных производных с различным региоизомерным составом (Схема 1.37).

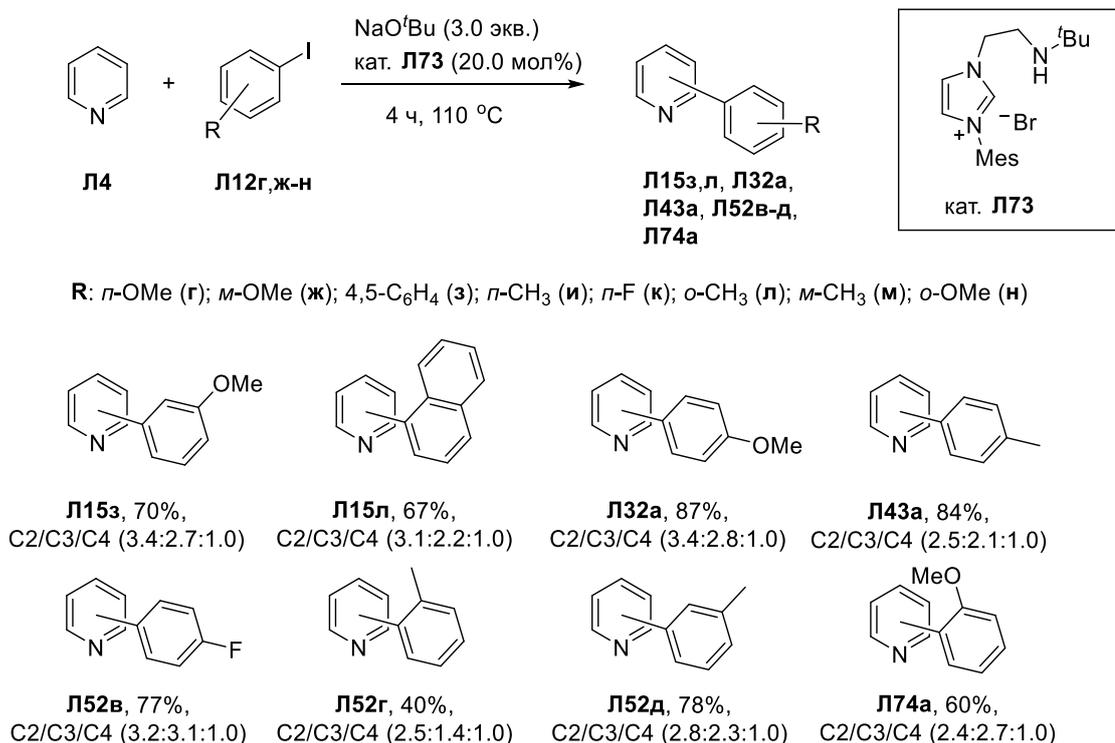


Схема 1.37

Для установления роли катализатора были проведены кинетически изотопные исследования, которые показали, что стадия разрыва C-H связи не является лимитирующей. ЭПР анализ промежуточного продукта, полученного при смешении карбена **Л73** и *трет*-бутилата калия в толуоле, свидетельствовал о наличии радикалов в системе. Проведение

реакции между пиридином и фенилйодидом с добавлением *in situ* приготовленного интермедиата давало гетеробиарил с хорошим выходом. Эти данные представляют собой первое спектроскопическое свидетельство, подтверждающее прохождение С-С сочетания через механизм одноэлектронного переноса и образование радикальных карбеновых полупродуктов [73].

Позднее был предложен метод, в котором *n*-толуолсульфогидразид использовался в качестве инициатора прямого С-Н арилирования аренов и гетероаренов в присутствии *трет*-бутилата калия. На примере взаимодействия пиридина и пиразина с *n*-метоксийодбензолом продемонстрирована полезность приема в синтезе гетеробиариллов [74]. Одновременно проводились исследования по применению макроциклического ароматического пиридинового пентамера, как иницирующей добавки. Тем не менее, региоселективность процесса оставалась низкой [75]. Использование 1,3-диэтилмочевины в реакции пиридина и *n*-метоксийодбензола приводит к увеличению выхода 2-(4-метоксифенил)пиридина по отношению к его региоизомерам [76].

Взаимодействие пиридина с йодаренами **Л12г** и **Л12к** в присутствии производного фенален-1-она **Л75** протекало региоселективно, но с умеренным выходом (Схема 1.38). Арилирование при помощи йодбензола давало смесь региоизомеров [77].

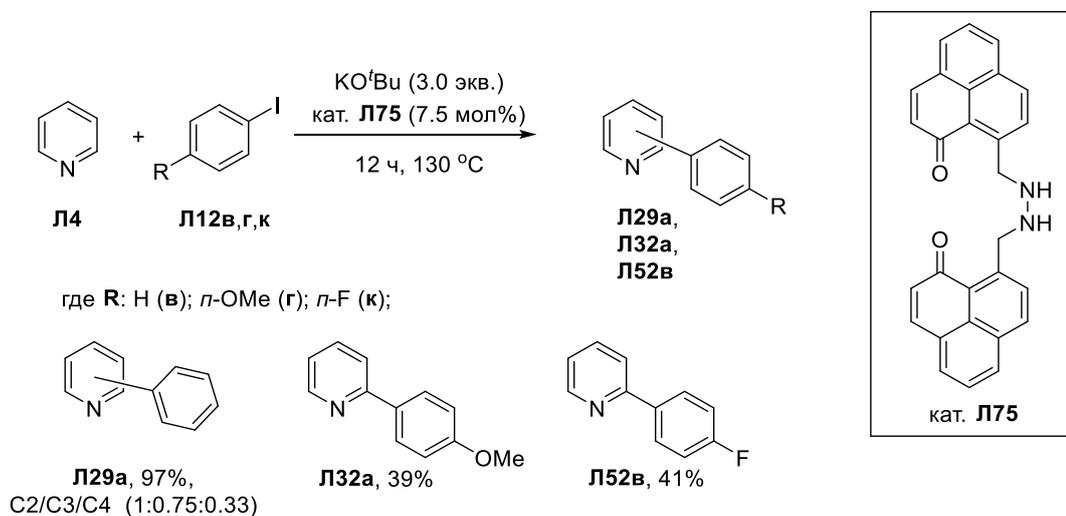


Схема 1.38

Установлено, что для получения только 2-фенилпиридина **Л29а** реакцию можно проводить в тех же условиях с добавлением *N*-допированного графеноксида с выходом 66% [78]. Замена *трет*-бутилата калия на гидрид натрия позволяет арилировать пирозин и хиноксалин йодаренами региоселективно в присутствии 1,10-фенантролина [79].

Галогенарены, как известно, в присутствии сильных оснований образуют ариновые интермедиаты. Было показано, что под действием 2,2,6,6-тетраметилпиперидина лития (TMPLi) хлорбензол вступает в реакцию с 2,3,4-метоксипиридинами и 2-метоксипирозинном

с получением моноариллированных азинов Л77а-г (Схема 1.39). Авторы предполагают, что сначала происходит депротонирование галогенарена и образование арина, сочетание которого дает анионный гетеробиарильный интермедиат. Последующее протонирование позволяет получить моноариллированные продукты [80].

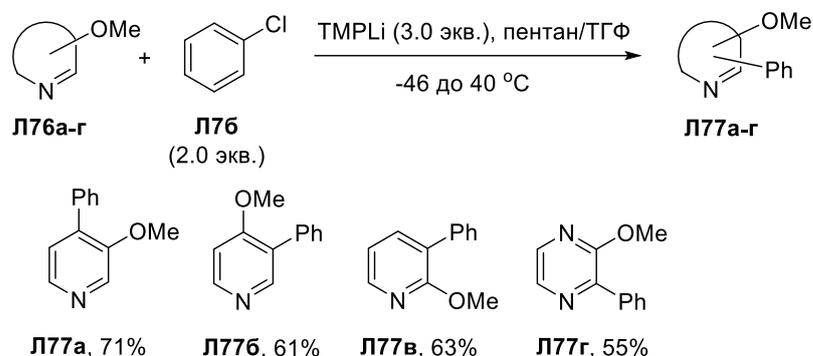


Схема 1.39

Соединения гипервалентного йода также могут быть использованы для функционализации С-Н связи азинов в отсутствие катализа металлами. Было показано, что дифенилйодоний трифлат взаимодействует с пиридином и пиримидином в щелочных условиях [81]. Использование двух различных арильных фрагментов приводило к смеси продуктов. Поэтому для контроля селективности реакции арил(2,4,6-триметоксибензол)йодоний трифлат Л78 был предложен в качестве арилирующего реагента (Схема 1.40).

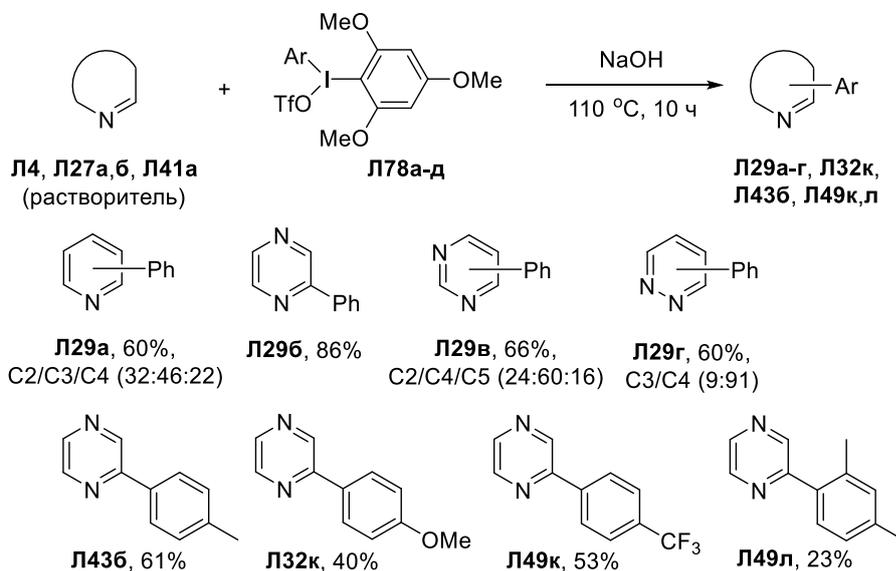


Схема 1.40

Установлено, что при взаимодействии азинов с фенил(2,4,6-триметоксибензол)йодоний трифлатом отсутствовали гетеробиарилы на основе 2,4,6-триметоксибензола. По-прежнему низкий уровень региоселективности наблюдался в реакции с пиридином и пиримидином. К преимуществу этого метода можно отнести

возможность проведения сочетания в однореакторном режиме с образованием производных **Л78** *in situ* [82].

Для получения гетеробиарилов на основе *N*-оксидов азинов был разработан фотокатализируемый подход с использованием эозина **У** в качестве радикального инициатора и диарилйодоний тетрафторбората (Схема 1.41).

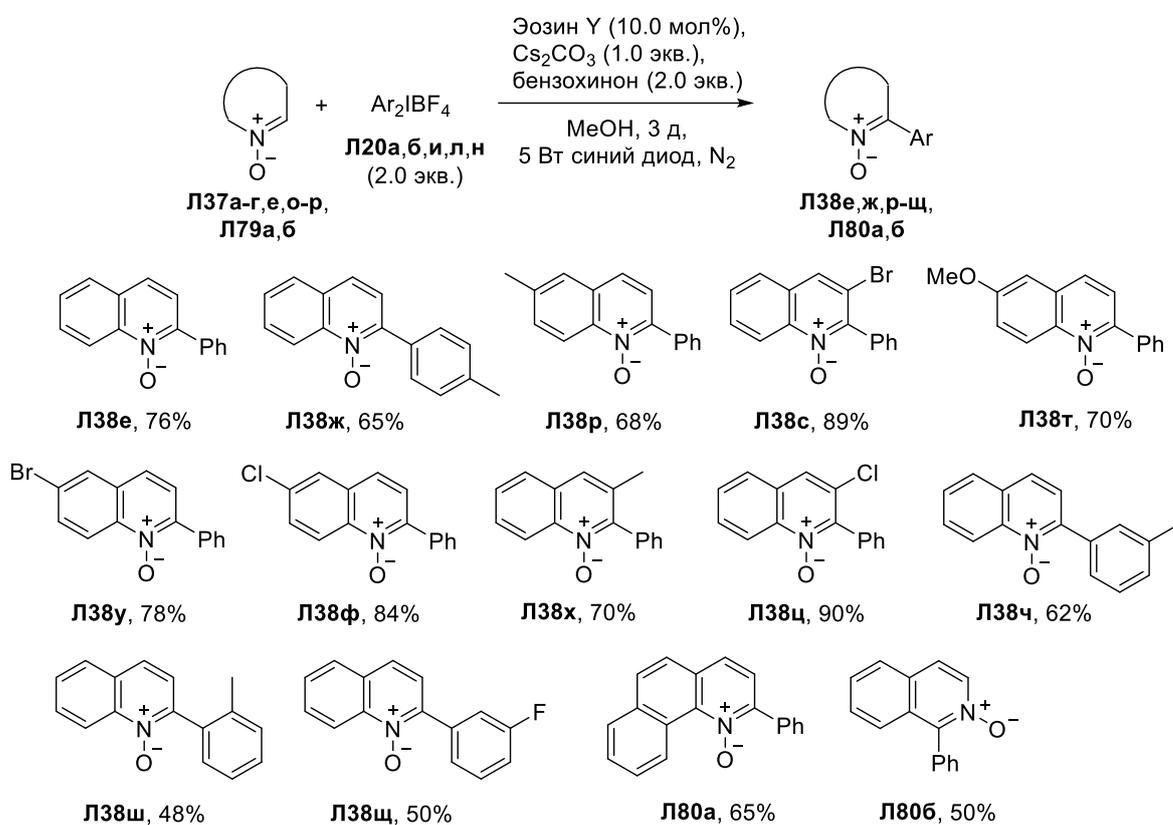


Схема 1.41

Арилирование *N*-оксидов хинолина и пиридина протекало с высокой региоселективностью. Также метод оказался нетребовательным по отношению к заместителям в аренах. Согласно исследованиям механизма, был установлен радикальный характер реакции, а также необходимость использования *N*-активированных форм [83].

Взаимодействие *N*-оксидов азинов с производными анилина через образование соли диазония *in situ* под действием *trans*-бутилнитрита может быть осуществлено в отсутствие металлокатализа [84]. В свою очередь, эффективность *L*-аскорбиновой кислоты, как промотирующего агента, оказалась низкой. Было показано, что метод имел ряд структурных ограничений, как в гетероцикле, так и в анилине.

Фотокатализируемое сочетание азинов с арилдиазотетрафторборатами в присутствии фотосенсибилизатора *Cercosparin* приводит к образованию гетеробиарилов с умеренными выходами (Схема 1.42). Региоселективность процесса оказалась выше, чем в аналогичной реакции с рутениевым катализатором. Исследования по установлению

механизма показали, что радикальные ловушки ингибируют арилирование гетероцикла, а при помощи УФ-спектроскопии удалось зафиксировать процесс переноса электрона между *Cercosporin* и солью диазония [85].

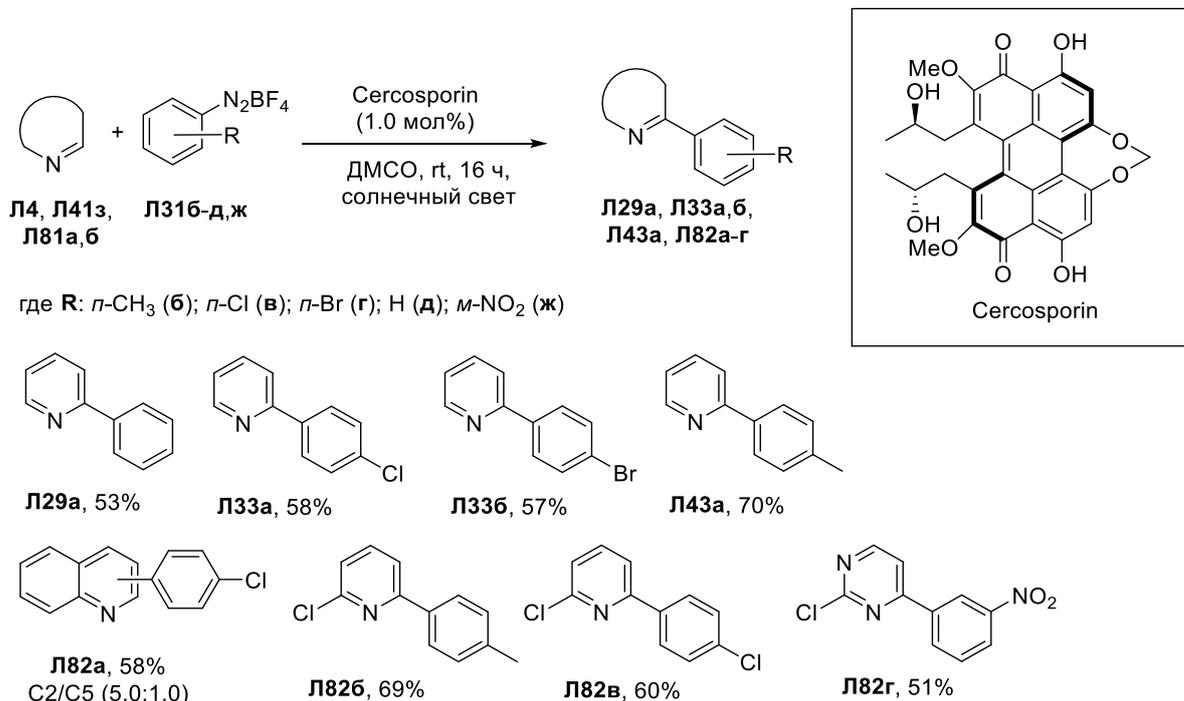
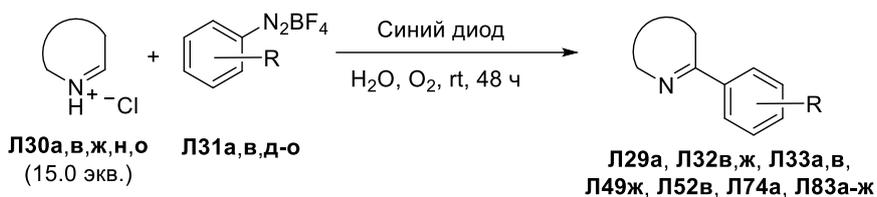


Схема 1.42

Взаимодействие арильдиазотетрафторбората с протонированными азинами может быть осуществлено в воде при облучении в отсутствие фотокатализаторов (Схема 1.43). Предполагается, что реакция протекает через образование комплекса переноса заряда, который под действием синего света генерирует арильный радикал [86].

Ранее было показано, что арилгидразин гидрохлориды могут быть использованы в прямом С-Н сочетании с производными пиридина (Схема 1.44). В отсутствие соляной кислоты гетеробиарилы не были обнаружены, так же, как и при проведении реакции с радикальной ловушкой ТЕМПО. Авторы предположили, что под действием азина производные **Л84** диспропорционируют с образованием арильного радикала, который реагирует с гетероциклом.



где **R**: *p*-OMe (**а**); *p*-Cl (**в**); H (**д**); *p*-NO<sub>2</sub> (**е**); *m*-NO<sub>2</sub> (**ж**); *p*-F (**з**); *o*-OMe (**и**); *m*-F (**к**); *o*-F (**л**); *m*-CF<sub>3</sub> (**м**); *o*-CF<sub>3</sub> (**н**); *o*-NO<sub>2</sub> (**о**)

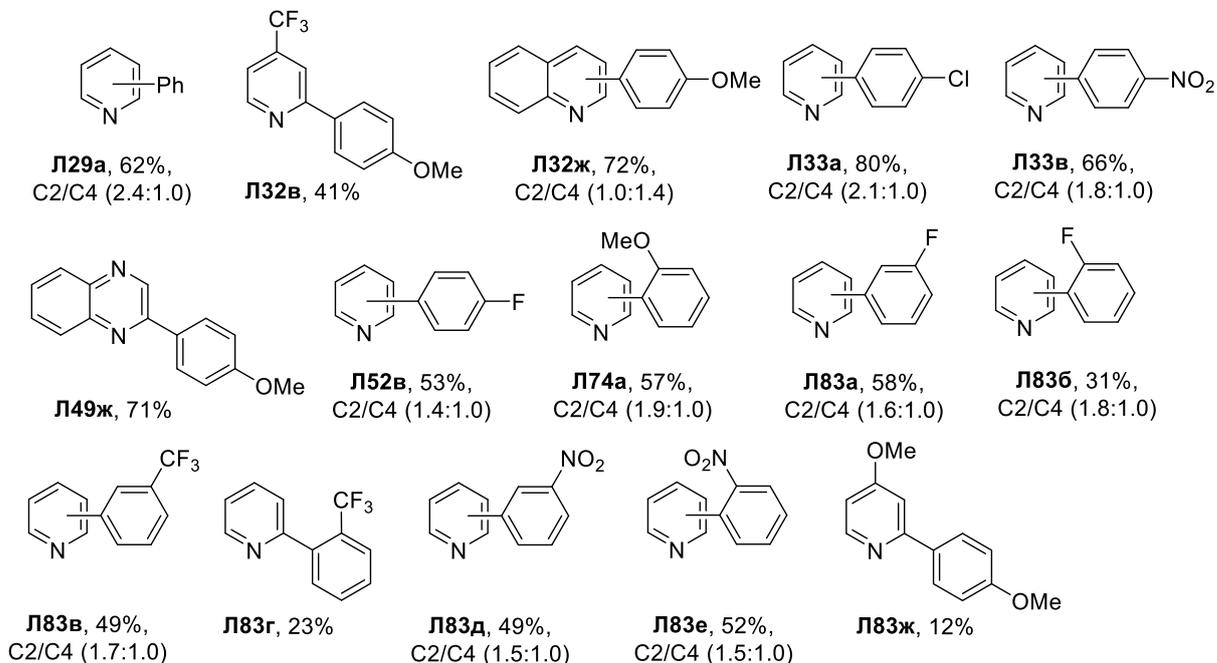
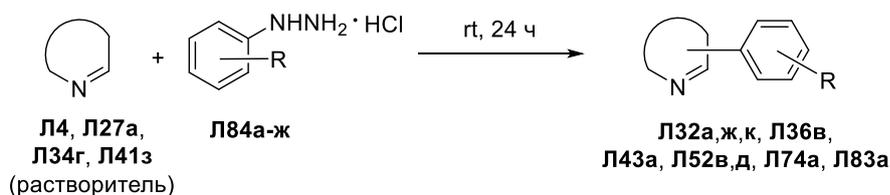


Схема 1.43

Региоселективность метода оставалась низкой, тем не менее, прием стал фундаментальным для ряда дальнейших исследований [87].



где **R**: *p*-OMe (**а**); *p*-CN (**б**); *p*-CH<sub>3</sub> (**в**); *p*-F (**г**); *m*-CH<sub>3</sub> (**д**); *o*-OMe (**е**); *m*-F (**ж**)

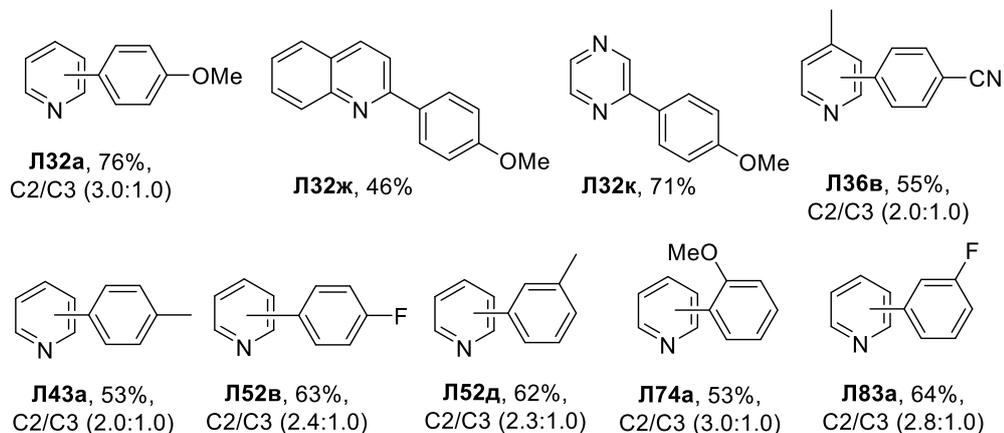


Схема 1.44

Так, было продемонстрировано, что проведение сочетания в ДМСО в присутствии карбоната калия позволяет получать гетеробиарилы на основе аминоазинов [88]. 2-Пиридоны в качестве субстратов реагируют с арилгидразин гидрохлоридами в аналогичных условиях с высоким выходом и региоселективностью [89,90].

Для получения арильных производных хиноксал-2(1*H*)-она могут быть использованы двумерные ковалентные органические каркасы (2D-COF-1) (Схема 1.45). 2D-COF-1 представляет собой гетерогенный фотокатализатор, который под действием синего светодиода возбуждается, а затем восстанавливает кислород с образованием радикала синглетного кислорода и супероксидного анион-радикала, который окисляет гидразин с потерей азота и воды. Эффективность катализатора была продемонстрирована на протяжении шести синтетических циклов [91].

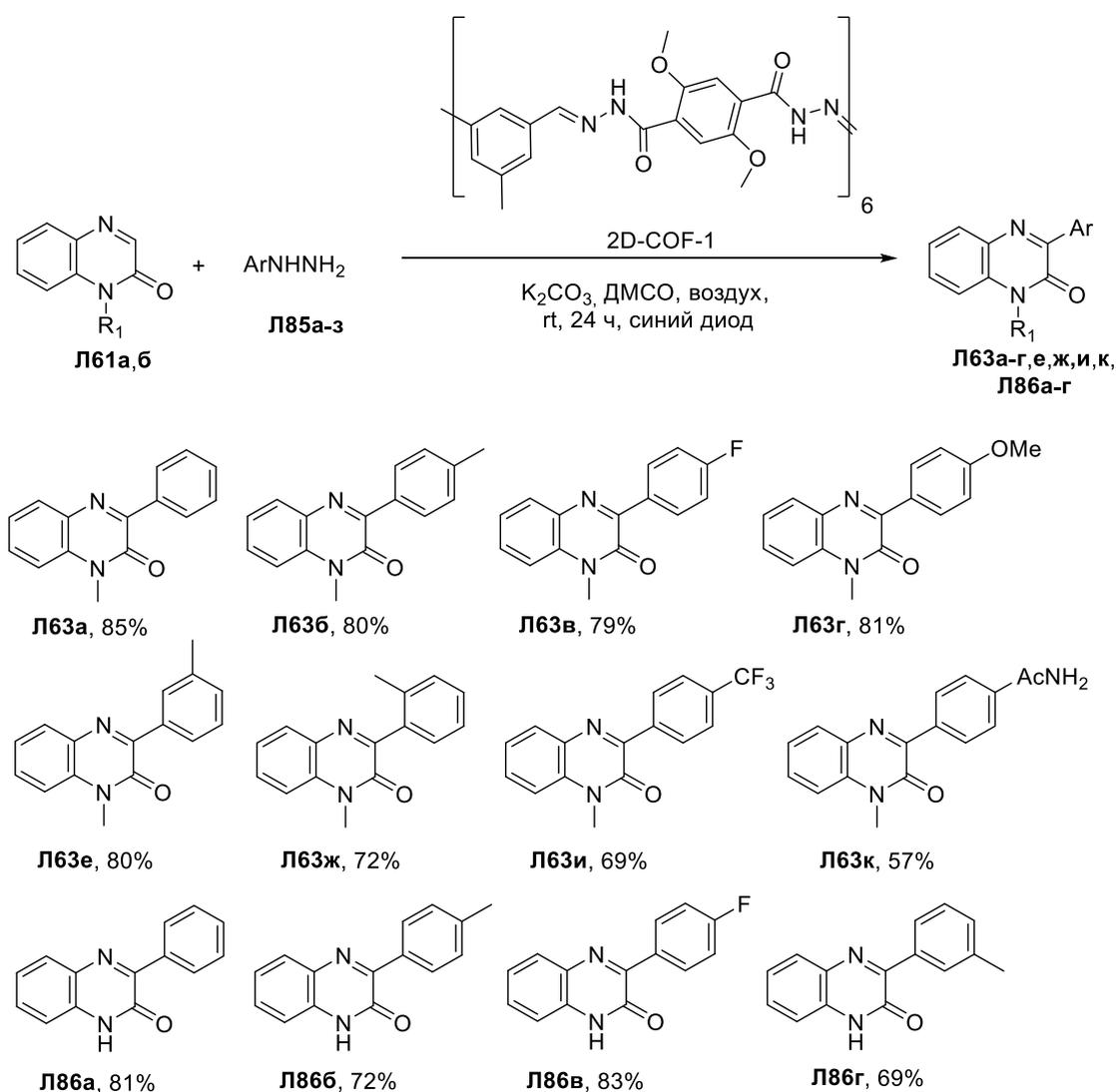


Схема 1.45

C-H/C-X сочетание азинов с арилборными кислотами может быть осуществлено посредством ацетата марганца при микроволновом облучении (Схема 1.46). Было показано, что для реакции требуется большой избыток гетероциклического субстрата.

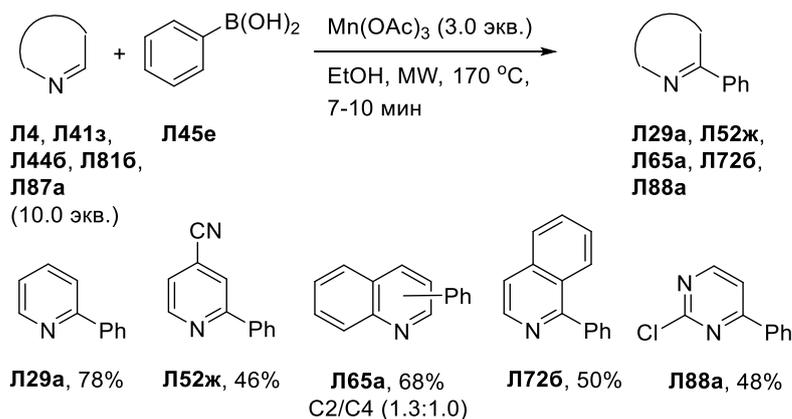


Схема 1.46

Добавление ТЕМПО приводило к снижению выхода гетеробиариллов, при этом в некоторых случаях были обнаружены биариллы, что подтверждает одноэлектронное разложение арилборных кислот под действием  $\text{Mn(OAc)}_3$  с образованием арильных радикалов [92].

Для *N*-алкил-2-пиридонов также был разработан подход СЗ селективного арилирования в присутствии ацетата марганца в качестве инициатора (Схема 1.47).

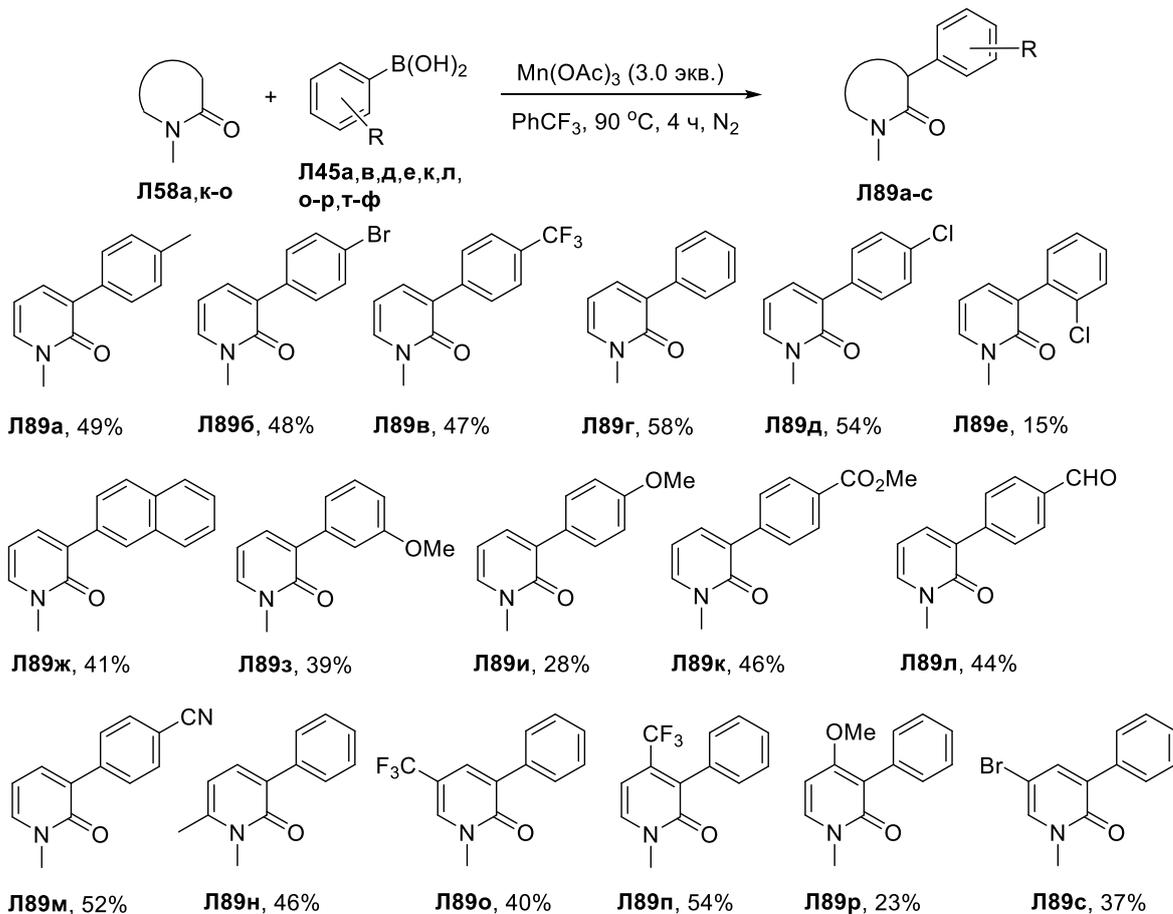


Схема 1.47

Применимость метода была продемонстрирована в получении гетеробиариллов с различными функциональными группами. Реакция оказалась чувствительна к стерическим

затруднениям в борных кислотах. Роль ацетата марганца была установлена при исследовании механизма. Было показано, что взаимодействие *N*-метил-2-пиридона с фенилазо(трифенил)метаном в отсутствие инициатора также приводит к образованию 3-фенил-*N*-метил-2-пиридона Л89г. Это означает, что ацетат марганца не оказывает влияние на стадию присоединения, а вероятно участвует только в процессе одноэлектронного переноса [93].

В условиях реакции Миниски, как оказалось, азины могут взаимодействовать с арилборными кислотами в отсутствие катализаторов на основе серебра, палладия, железа или меди (Схема 1.48). Было показано, что сочетание может протекать без использования внешних сильных кислот, а пероксодисульфат калия берется в стехиометрических количествах. Среди органических соединений пинаколоновый эфир фенолборной кислоты и фенилтрифторборат были эффективны в реакции с 2-амино-5-бромпиридином. Практическое приложение метода было продемонстрировано в синтезе бигетероарила, сильнодействующего противоопухолевого агента – 3-(2-амино-(пиридин-4-ил))-7-азаиндола (*Merolin 1*) [94].

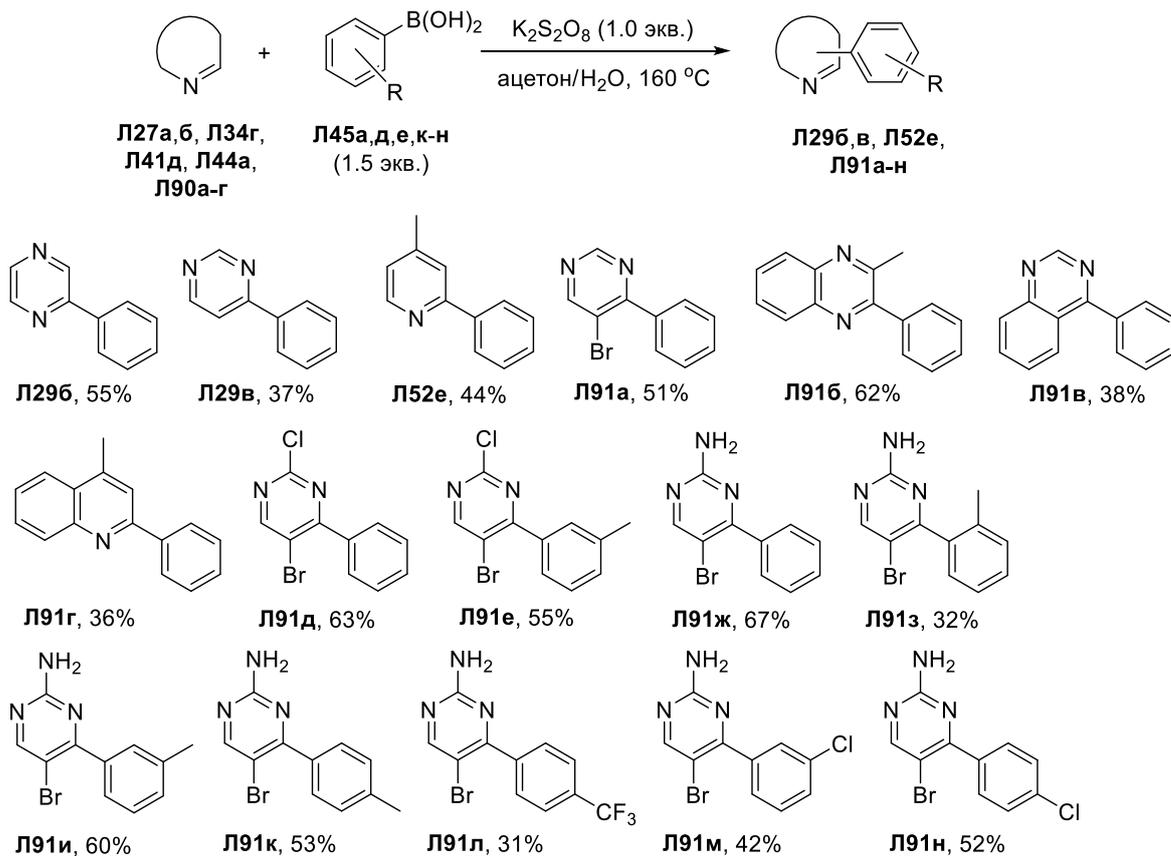


Схема 1.48

Сочетание *N*-оксида хинолина с борорганическими соединениями может быть осуществлено в отсутствие металлокатализа в растворе ДМСО. Сообщался только один пример взаимодействия с аренами, а именно с *p*-метоксифенилборной кислотой. Целевым

продуктом реакции оказался дезоксигенированный 2-(4-метоксифенил)хинолин. Согласно предложенному механизму, вначале происходит координация борной кислоты, что сближает реакционные центры. Затем следует нуклеофильная атака ареном С2-положения гетероцикла, после чего согласованная реароматизация и отщепление борной кислоты приводит к получению гетеробиарила [95].

Позднее был продемонстрирован метод взаимодействия *N*-оксидов хинолина с широким рядом арилборных кислот (Схема 1.49). Реакция протекала региоселективно в присутствии перманганата калия в ацетонитриле с образованием *N*-оксидов 2-арилхинолина. Использование хинолина в аналогичных условиях также позволяет получить гетеробиарильные продукты [96].

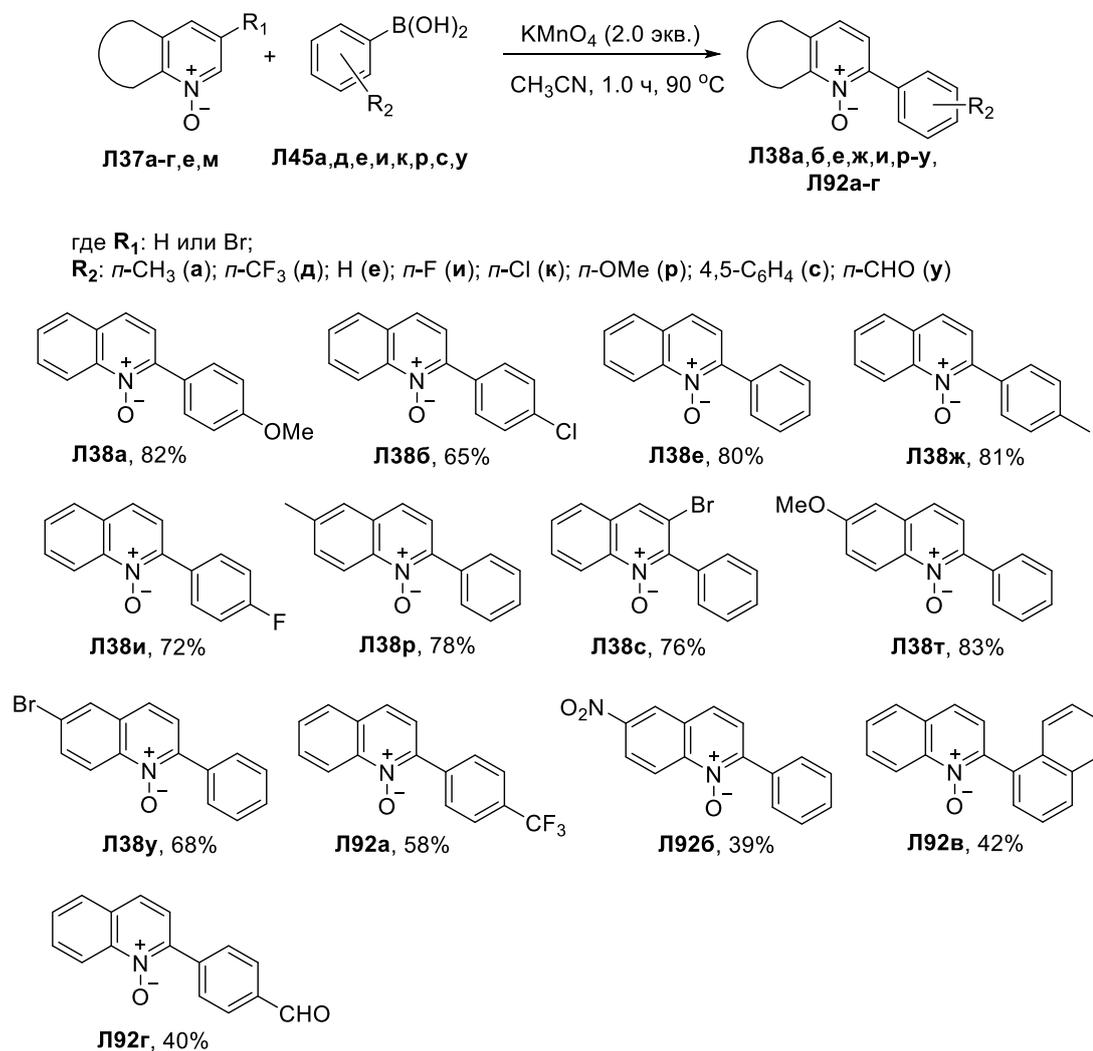


Схема 1.49

Арилирование *N*-метил-хиноксалин-2(1*H*)-она также может быть осуществлено под действием производных дибензоилпероксида (Схема 1.50). Было показано, что метод масштабируется и может быть применен в синтезе противоопухолевых агентов. Подтверждение радикального механизма процесса продемонстрировано на примере

взаимодействия *N*-метил-хиноксалин-2(1*H*)-она с дибензоилпероксидом в присутствии 2.0 экв. ТЕМПО. В результате реакции не был обнаружен гетеробиарильный продукт [97].

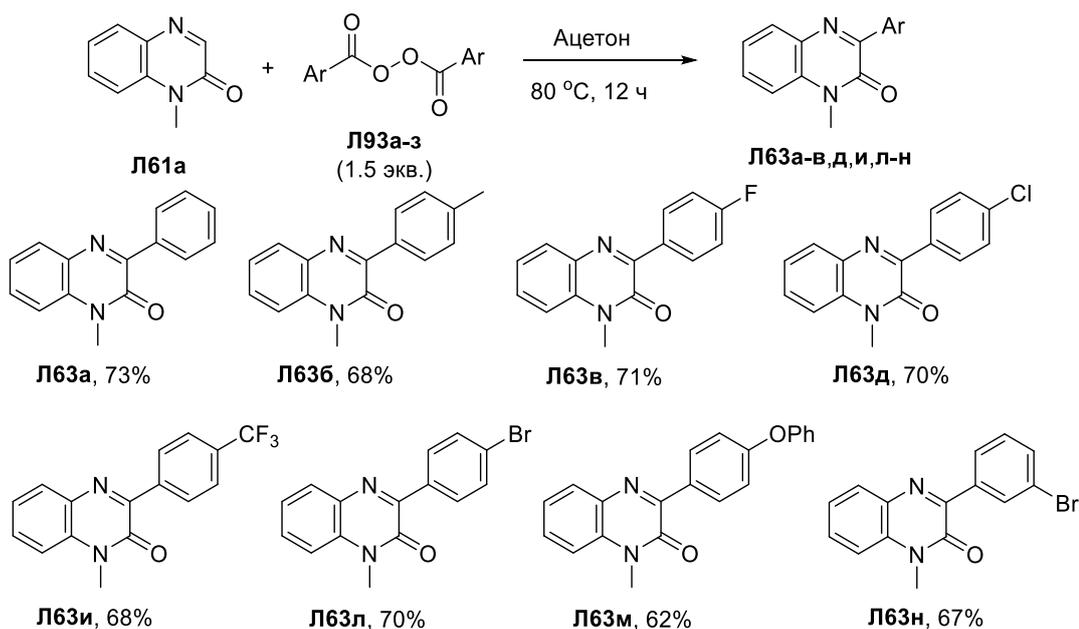


Схема 1.50

Кватернизация пиридиновых производных путем *N*-метилирования является эффективным приемом для активации С2 положения азина в прямом арилировании, катализируемом палладием [98].

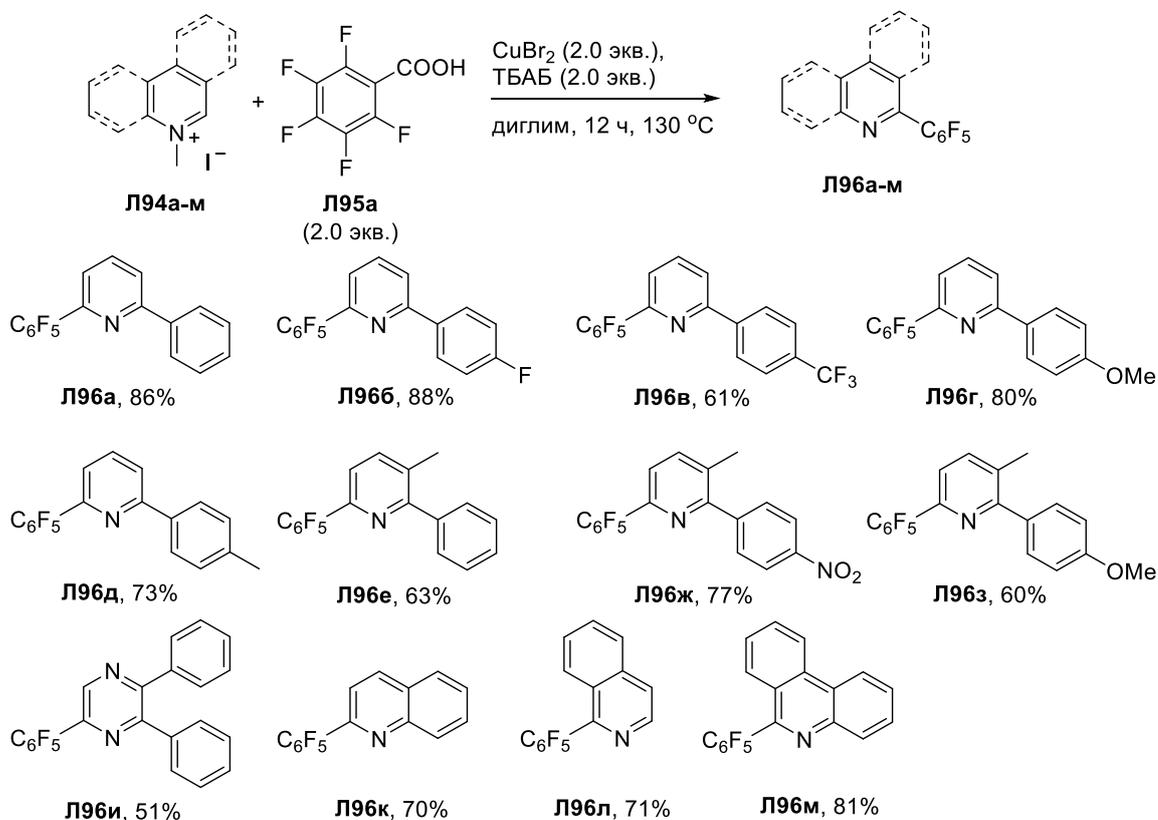


Схема 1.51

В литературе представлены несколько работ по селективному полифторарилрованию в отсутствие катализа металлами на примере хинолина [99] и его *N*-оксида [100]. Недавно был разработан метод взаимодействия пиридиниевых солей с пентафторфенилкарбоновой кислотой под действием эквимольных количеств бромида меди и тетрабутиламмоний бромида (Схема 1.51). Более 60 гетеробиариллов было получено с высокими выходами и региоселективностью. Практическое значение приема продемонстрировано в синтезе полупроводникового материала на основе оксида титана и 2-(пентафторфенил)-4,6-дифенил-хинолина (Схема 1.52). Также было показано, что диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля) выполнял роль не только растворителя, но и принимал непосредственное участие в реакции, как лиганд для бромида меди [101].

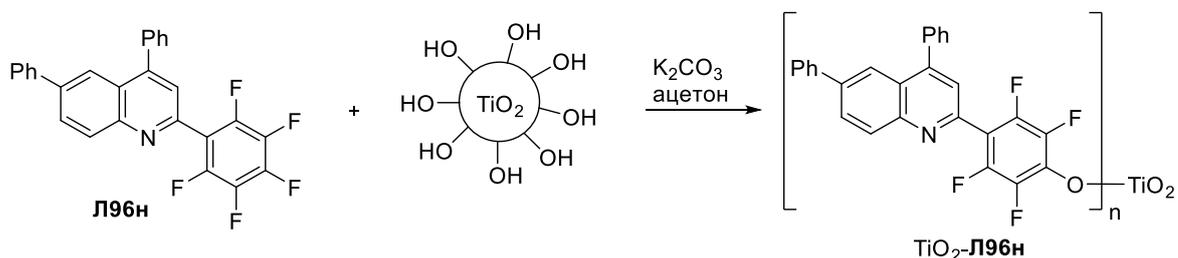


Схема 1.52

Как упоминалось ранее, магний- и литийорганические соединения подвергаются 1,2-присоединению к неактивированным *N*-гетероаренам с последующей ароматизацией под действием окисляющих реагентов [102]. Недавно было показано, что арилмагнийбромид взаимодействует с хинолином в присутствии основания - *N,N,N',N'*-тетраметилэтилен-1,2-диамина (ТМЕДА) (Схема 1.53). Сравнительно высокие выходы и использование кислорода воздуха в качестве окислителя делает эту процедуру потенциально пригодной для применения в промышленности [103].

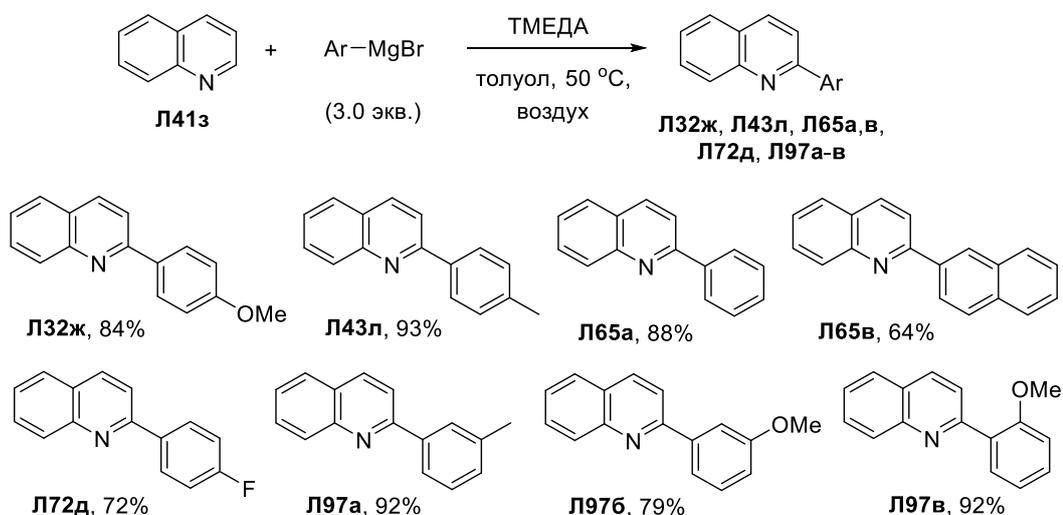


Схема 1.53

Региоселективная атака на 4-положение 3-замещенных пиридинов может быть осуществлена при активации азина кислотой Льюиса (Схема 1.54). В качестве нуклеофилов в реакции используются реактивы Гриньяра, которые участвуют в образовании продуктов присоединения. Окислительная ароматизация происходит под действием *p*-хлоранила. Метод оказался толерантен к эфирным, кето-, амидным, нитро- и циано- функциональным группам в гетероцикле. При исследовании ограничений метода установлено, что нуклеофильность реактива Гриньяра играет более важную роль, чем его стерические эффекты, а электронодефицитные пиридины легче подвергаются присоединению [104].

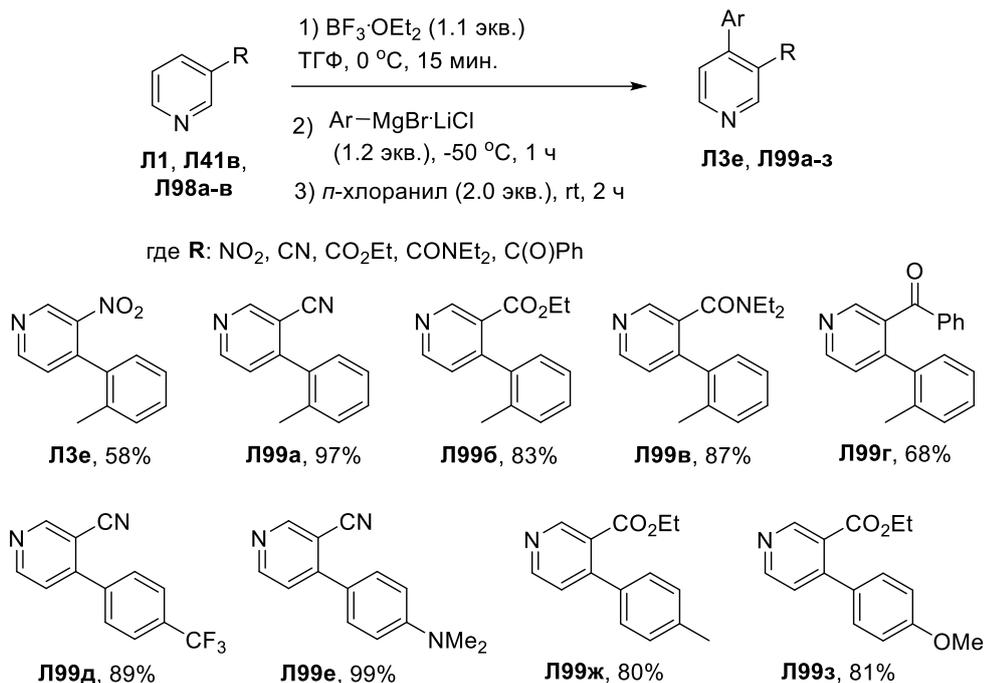


Схема 1.54

Гетеробиметаллический литий цинканный реагент может быть использован при арилировании акридина (Схема 1.55). При микроволновом облучении реакция протекала с образованием 9,10-дигидро-9-фенилакридина и 9-фенилакридина, добавление 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) позволяло получать только ароматический продукт [105].

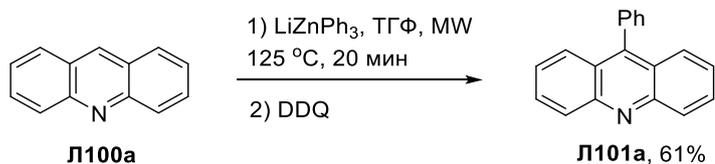
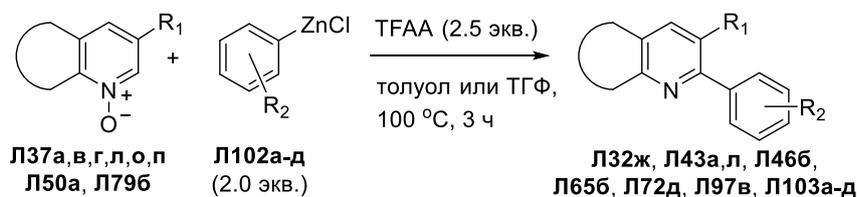


Схема 1.55

Получение 2-арилхинолинов и 2-арилпиридинов может быть осуществлено при сочетании соответствующих *N*-оксидов азинов и арилцинковых производных в отсутствие катализа металлами (Схема 1.56).



где  $R_1$ : H, Br, Me;  
 $R_2$ : *p*-CH<sub>3</sub> (а); *p*-OMe (б); *p*-CF<sub>3</sub> (в); *p*-F (г); *o*-OMe (д)

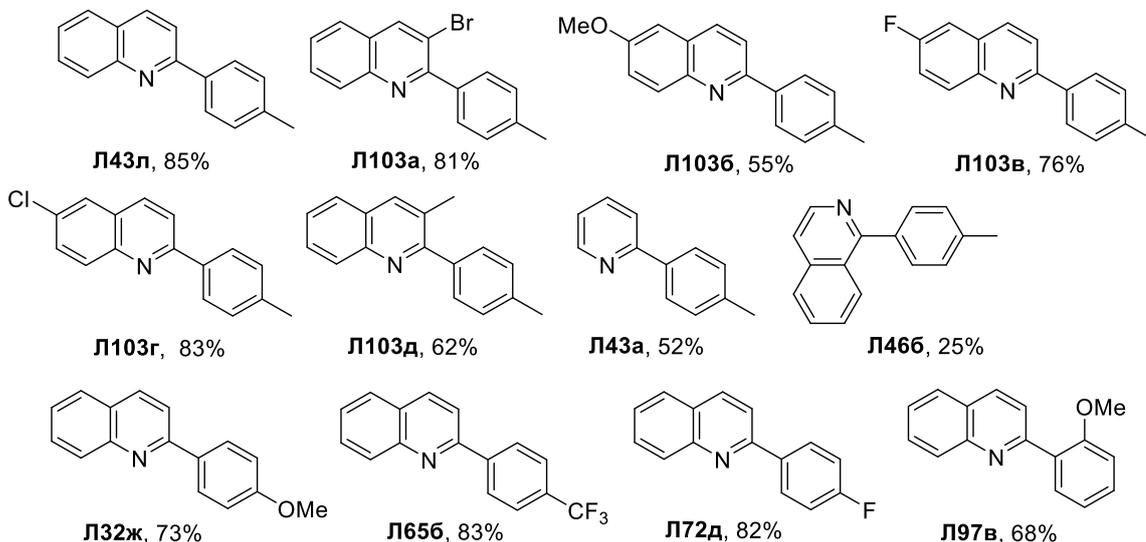


Схема 1.56

Авторы отмечают, что цинкорганические соединения демонстрируют более высокую реакционную способность, чем фенилборные кислоты, и лучшую совместимость функциональных групп, чем реактивы Гриньяра. Исследования механизма показали, что *N*-оксид хинолина взаимодействует с арилцинкхлоридом с образованием (2-арилхинолин-1(2*H*))-илокси)цинк хлоридного интермедиата, который под действием ангидрида трифторуксусной кислоты превращается в 2-арилхинолин-1(2*H*)-ил трифторацетат. Отщепление трифторуксусной кислоты приводит к получению арилированного хинолина [106].

Включение пентафторбензола в азины может быть осуществлено через его литиевые производные (Схема 1.57). Так было показано, что литийпентафторбензол взаимодействует с *N*-оксидами хинолина, хиноксалина, фталазина и 1,2,4-триазина с получением гетеробиариллов в две стадии. Первоначально происходит присоединение нуклеофила к азину с образованием  $\sigma^H$ -аддуктов. Далее в зависимости от условий реакции были выделены продукты «присоединения-окисления» **Л106а** или «присоединения-отщепления» **Л96к, Л105а-в** [107].

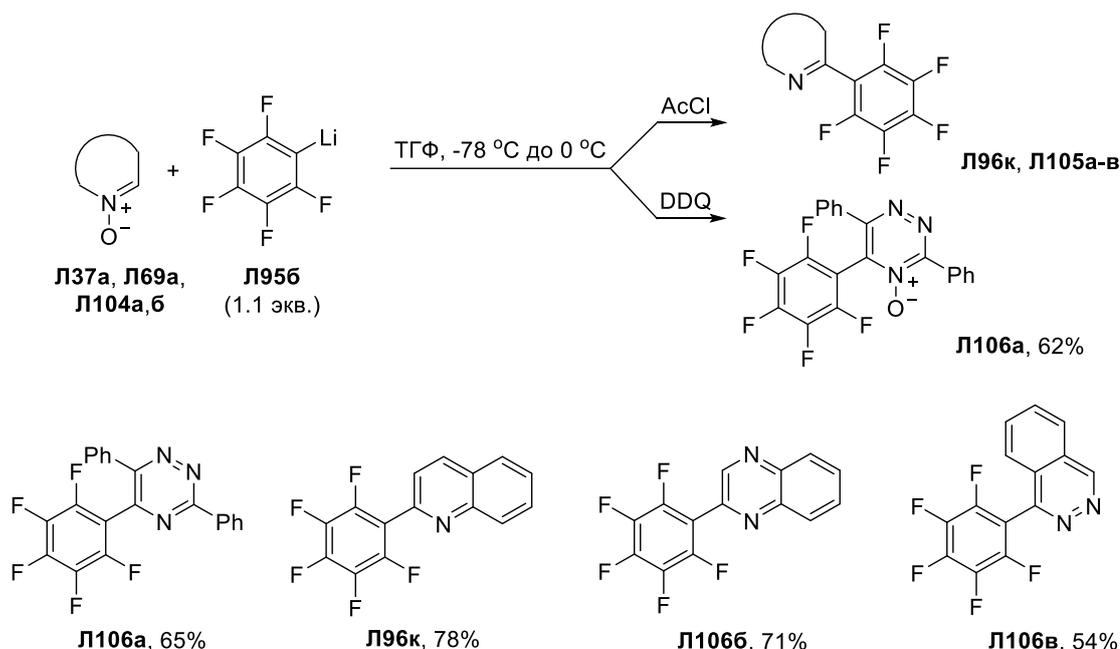


Схема 1.57

Недавно было продемонстрировано, что реактивы Гриньяра используются для последовательного диарилирования 6-бром-2-фенил-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов (Схема 1.58). Установлено, что первоначальное присоединение арилмагнийбромида протекает региоселективно по *C7*-положению с образованием  $\sigma^H$ -аддукта, который ароматизируется путем дегидробромирования в присутствии триэтиламина (*tele*-замещение).

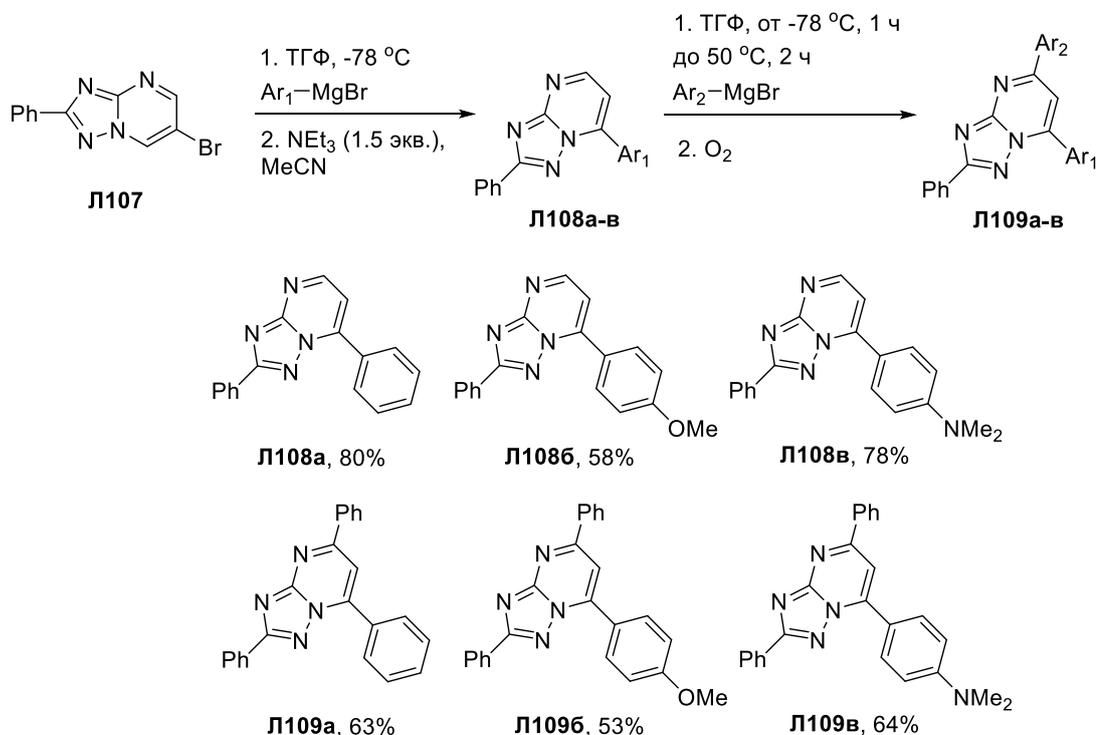


Схема 1.58

Включение второго арильного фрагмента по *C5*-углеродному атому может быть осуществлено через нуклеофильное замещение водорода в одnoreакторном режиме.

Триарилзамещенные триазоло[1,5-*a*]пиримидины обладают сильной флуоресценцией с квантовыми выходами до 61% [108].

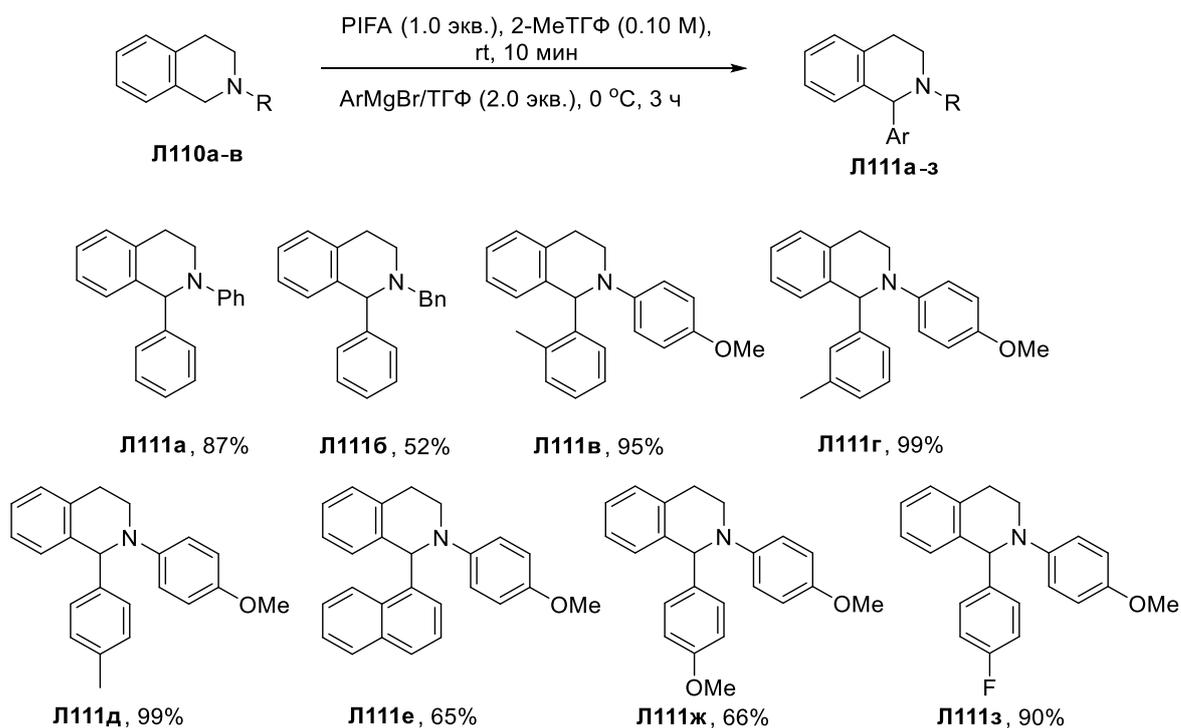


Схема 1.59

Использование тетрагидроизохинолина, как субстрата, было исследовано в прямом арилировании  $sp^3$ -гибридизованной С-Н связи в присутствии соединений гипервалентного йода (Схема 1.59). Предполагается, что под действием [бис(трифторацетокси)иодо]бензола происходит депротонирование с образованием иминиевого катиона. Присоединение арилмагнийбромидов позволяет получить продукты сочетания [109].

## 1.2. Кросс-дегидрогенизационные сочетания (окислительные С-Н/С-Н сочетания)

Окислительное С-Н/С-Н сочетание (кросс-дегидрогенизационные сочетания, CDC) представляет собой близкий к идеальному путь для конструирования новой химической связи. Такое сочетание устраняет подготовку функциональных групп и делает схему синтеза более короткой и эффективной. Несмотря на то, что эти превращения называют кросс-дегидрогенизационными, газообразный водород не выступает в качестве побочного продукта в этих превращениях. Термодинамика образования С-С связи с потерей  $H_2$  обычно неблагоприятна и, следовательно, требует внешней движущей силы, а именно, подходящего окислителя. В настоящем разделе будут представлены результаты по катализируемым металлами кросс-дегидрогенизационным сочетаниям и CDC процессам, протекающим в отсутствие катализа.

### 1.2.1. Катализируемые металлами кросс-дегидрогенизационные сочетания

Первая работа по катализируемому металлами кросс-дегидрогенизационному сочетанию была посвящена взаимодействию *N*-оксидов азинов с аренами [110]. В аналогичных условиях хинолин селективно реагирует с хлораренами в присутствии ацетата палладия и карбоната серебра с добавлением пивалиновой кислоты с образованием 2-арилхинолинов [111]. Позднее было продемонстрировано, что селективность этого превращения можно контролировать при помощи других добавок (Схема 1.60). Использование 1-адамантанкарбоновой кислоты вместо 2,2-диметилпропановой приводит исключительно к образованию 3-арилхинолинов. Авторы предполагают, что стерические затруднения, связанные с координацией адамантанового лиганда, играет ключевую роль в активации С3-положения посредством *транс*-эффекта. Важно отметить, что метод ограничен функциональным окружением в аренах. Наличие хлора требуется для успешного протекания реакции [112]. Высоко региоселективное С3-арилирование пиридина может быть осуществлено при добавлении 1,10-фенантролина. В этом случае, бензол и *n*-ксилол выступали в качестве реагентов [113].

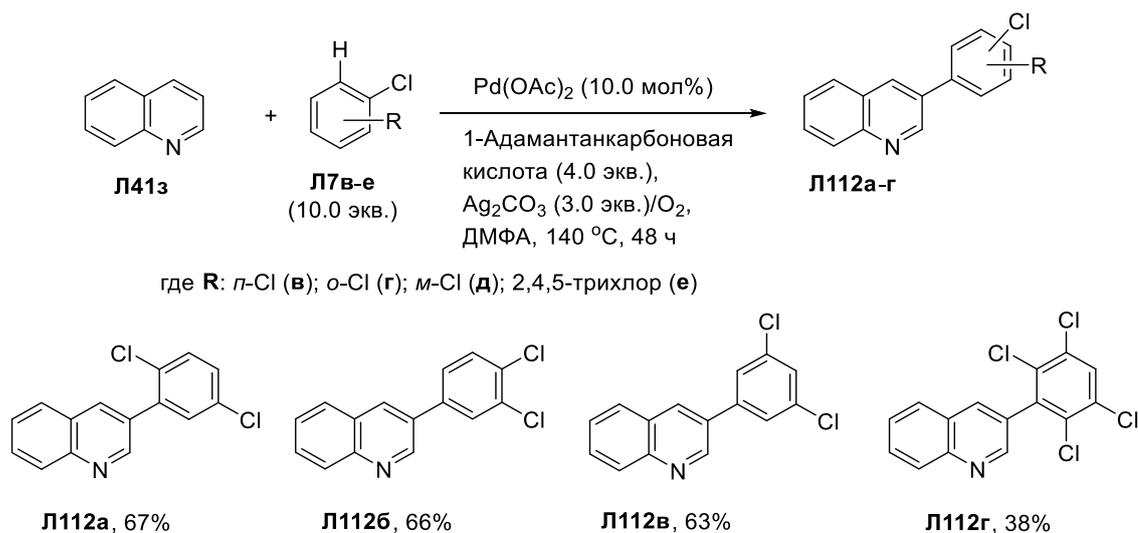


Схема 1.60

Кросс-дегидрогенизационное сочетание, катализируемое палладием, было использовано и в синтезе производных 2-пиридона (Схема 1.61). Электронодефицитные полифторарены взаимодействуют с *N*-метил-2-пиридонами региоселективно по С5-положению гетероцикла. В то же время наличие заместителей в субстрате приводит к атаке С3-атома [114].

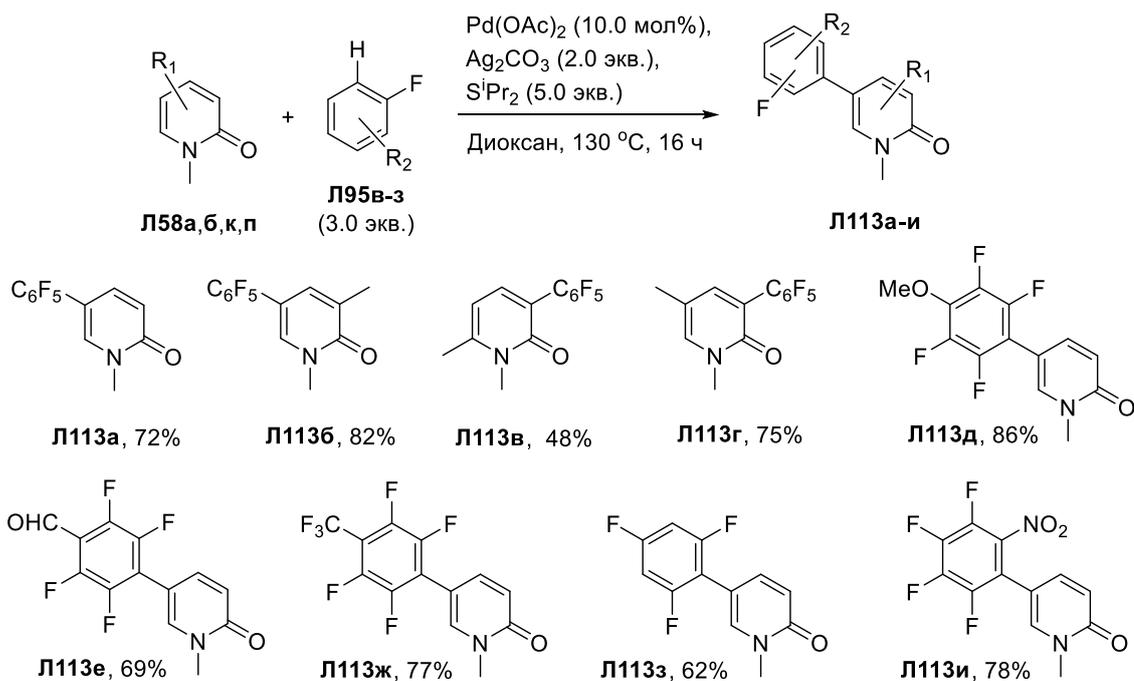


Схема 1.61

Кросс-дегидрогенизационное сочетание, катализируемое палладием, было применено для создания различных 3-арилхиноксалин-2-онов (Схема 1.62).

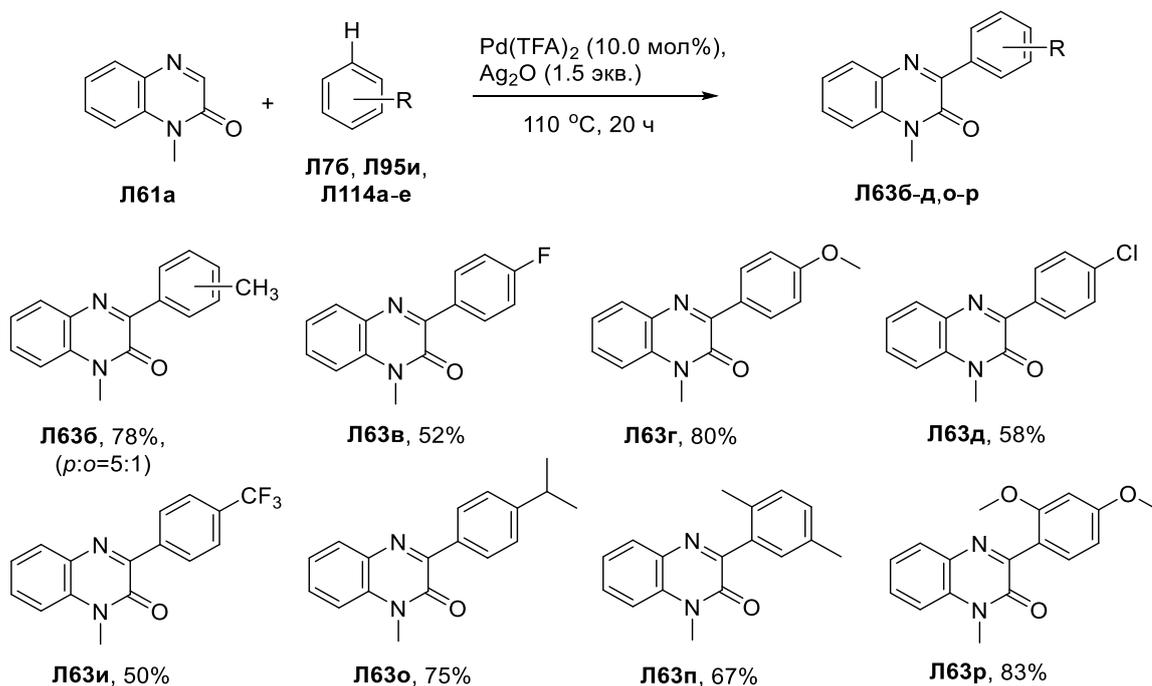


Схема 1.62

Представленный метод оказался эффективным для арилирования широкого спектра замещенных производных хиноксалин-2-она, бензо[*g*]хиноксалина и пиридо[3,4-*b*]пиразиона. Важной особенностью этого подхода является его атом экономичность [115].

Арилирование *N*-оксидов азинов, зачастую, сопровождается образованием смеси моно- и диариллированных гетероциклов.

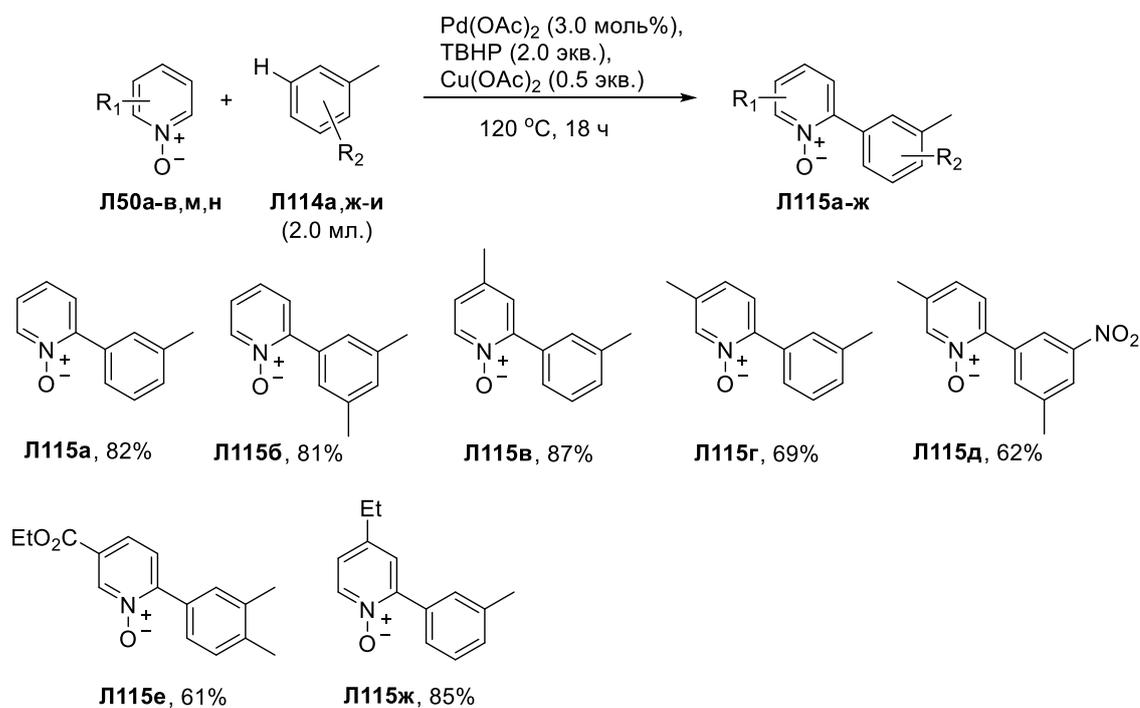


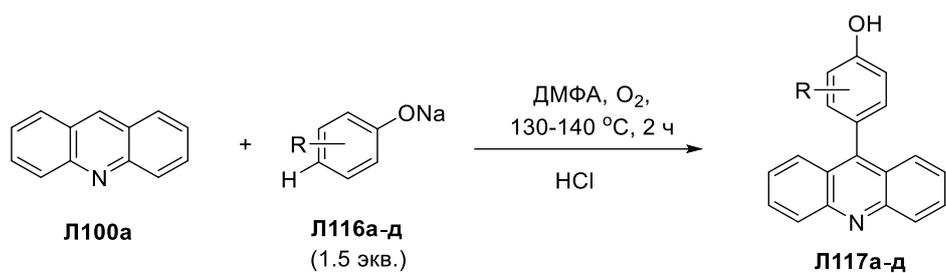
Схема 1.63

Позднее эта задача была решена при сочетании *N*-оксида пиридина и производных толуола с получением 2-толилпиридин *N*-оксидов **Л115а-ж** (Схема 1.63). В качестве окислителя был использован *трет*-бутилгидропероксид (ТВНР) и ацетат меди. Показано, что выход продукта резко снижался в отсутствие одного из реагентов [116].

### 1.2.2. Некатализируемые металлами кросс-дегидрогенизационные сочетания

Заметный вклад в развитие некатализируемых металлами C-H/C-H сочетаний внесла методология нуклеофильного замещения водорода в  $\pi$ -дефицитных системах ( $S_N^H\text{Ar}$ ). Одним из преимуществ методологии  $S_N^H\text{Ar}$  является то, что она предоставляет простые пути к новым углерод-углерод  $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ ,  $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$  и  $C(sp^2)$ - $C(sp)$  и  $C(sp^2)$ -X (где X-гетероатом) связям. Во-вторых, прямая нуклеофильная атака на углерод  $C(sp^2)$ -H позволяет избежать токсичных галогенсодержащих промежуточных продуктов, а значит, проводить химические процессы в соответствии с принципами атомной экономии.

Одним из первых сообщений по получению гетеробиариллов с использованием методологии нуклеофильного замещения водорода представляло собой работу по окислительному кросс-сочетанию акридина с фенолятами натрия в ДМФА при барботаже воздухом (Схема 1.64). Установлено, что в случае *m*-замещенных фенолов реакция протекала с более высокими выходами (к примеру, с *o*-крезолом **Л116б** и *m*-крезолом **Л116в**). Электронакцепторные заместители (нитро-, карбокси-, нитрозо-) приводят к деактивации арена. Было показано, что ближайшие аналоги **Л100а** – хинолин и изохинолин не вступали в реакцию, что объясняется высокой электрофильностью акридина [117].



где R: H (а); *o*-CH<sub>3</sub> (б); *m*-CH<sub>3</sub> (в); *o*-Br (г); *m*-NH<sub>2</sub> (д)

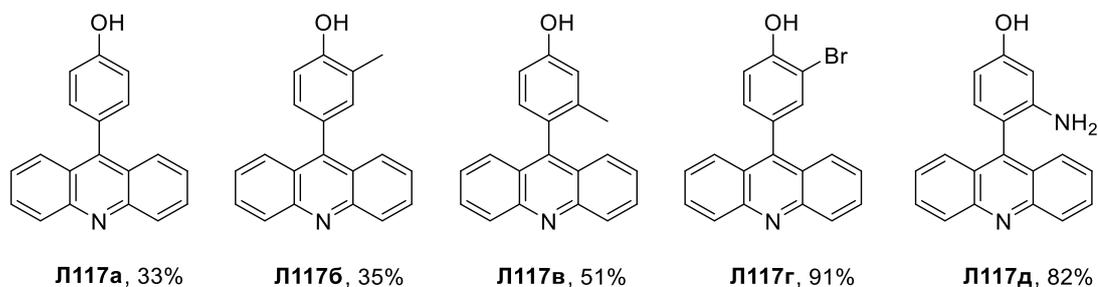


Схема 1.64

С другой стороны, электронодефицитные пиразины **Л118** способны взаимодействовать с фенолами в растворе ацетонитрила с образованием стабильных  $\sigma^H$ -аддуктов (Схема 1.65).

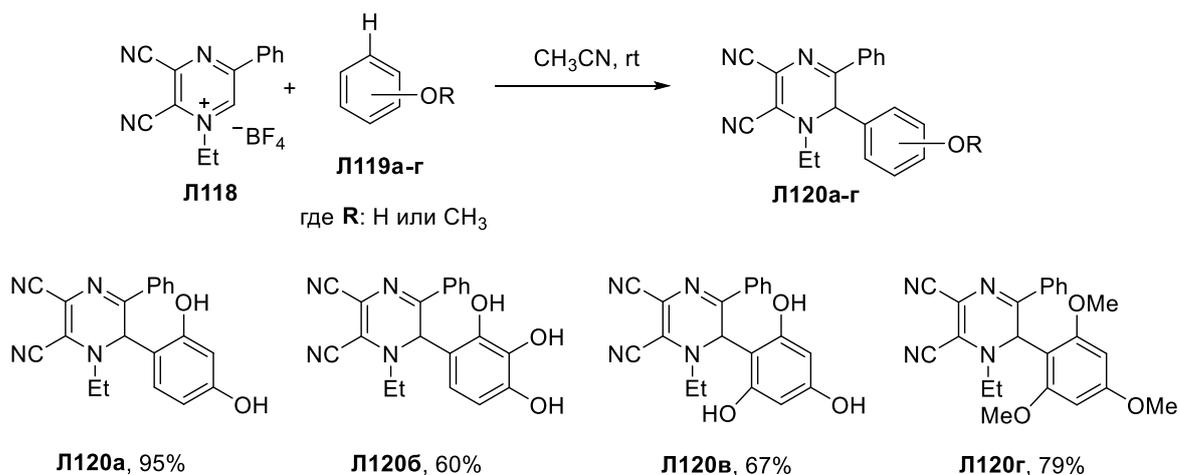
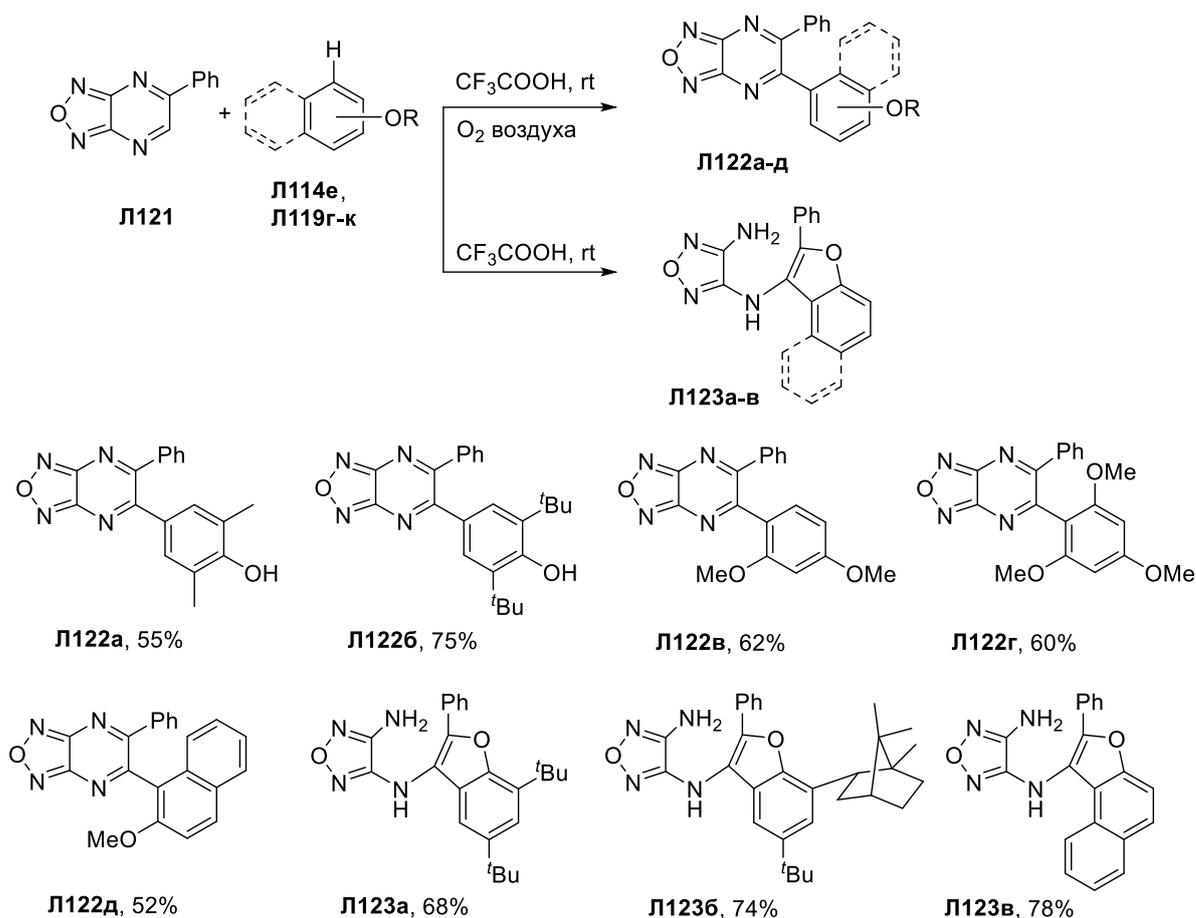


Схема 1.65

Структура полученных 1,2-дигидропиразинов **Л120а-г** подтверждена рентгеноструктурным анализом. Проведение реакции с незамещенным 2,3-дициано-1-этилпиразиний тетрафторборатом в присутствии трифторуксусной кислоты приводила к получению сложной многокомпонентной смеси.



5-Фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин был исследован в окислительном сочетании со стерически затрудненными фенолами, их метиловыми эфирами и 2-нафтолом (Схема 1.66). Установлено, что в присутствии трифторуксусной кислоты взаимодействие с 2-гидрокси-нафталином, 2,4-ди-*tert*-бутил-фенолом, 2-изоборнил-4-метилфенолом протекало с образованием производных фурана Л123а-в. Их получение авторы объясняют раскрытием тетрагидропирозинового кольца, полученного в результате межмолекулярного и внутримолекулярного присоединения. Стоит отметить, что  $\sigma^H$ -аддукты 5-фенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пирозина оказались нестабильны и спонтанно окислялись на воздухе [118].

Азолазины, как известно, обладают широким спектром биологической активности. Взаимодействие 2*H*-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*][1-3]триазоло[4,5-*e*]пиримидина Л124 с метиловыми эфирами фенолов в присутствии трифторуксусной кислоты приводит к образованию  $\sigma^H$ -аддуктов (Схема 1.67). Ароматические гетеробиарилы могут быть получены при добавлении фенилйодоацетата (PIDA) как окислителя [119].

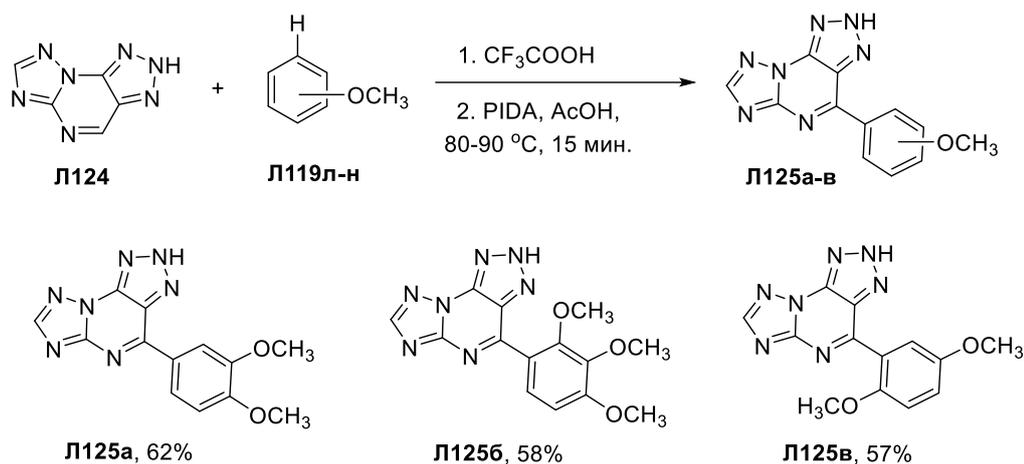


Схема 1.67

$S_N^H$  арилирования могут быть осуществлены и в электрохимических условиях в однореакторном режиме (Схема 1.68).

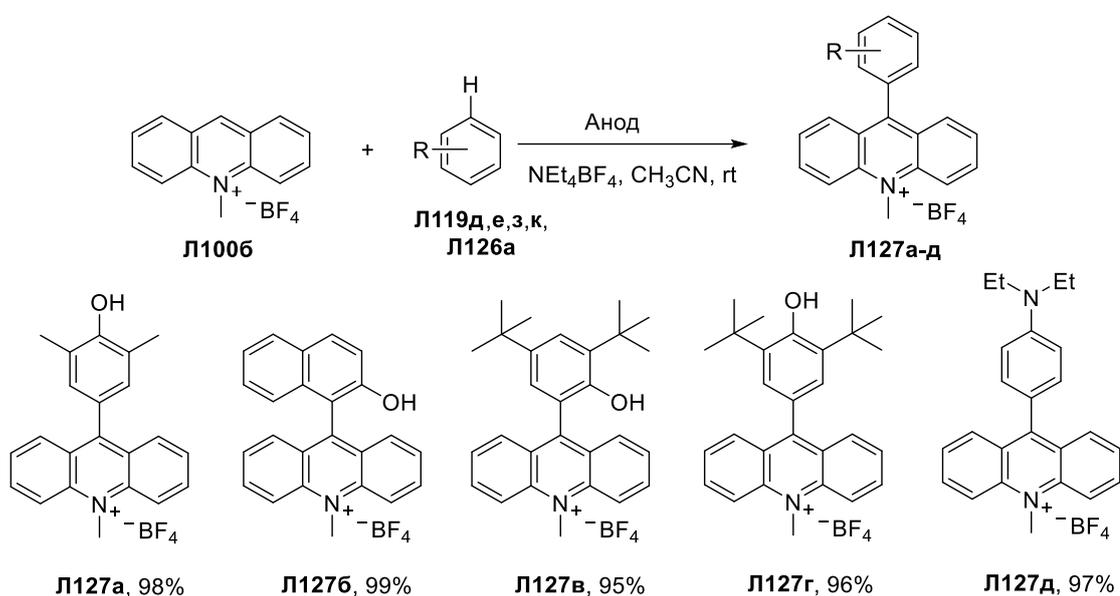


Схема 1.68

Установлено, что 10-метилакридиний тетрафторборат взаимодействует с производными фенола и диэтиланилина в смеси ацетонитрила и метанола с фоновым электролитом  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  в присутствии *трет*-бутилата калия в потенциостатических условиях (0.65 В,  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ). Гетеробиарилы были получены с количественными выходами. Использование стерически незатрудненного фенола в электрохимической реакции образует трудно разделяемую смесь продуктов. Ряд азиновых субстратов также был исследован в аналогичных условиях [120].

Окисление  $\sigma^H$ -аддуктов можно проводить аэробно в присутствии фотокатализатора (Схема 1.69). Показано, что хиназолин легко присоединяет диэтиланилин при комнатной температуре в смеси трифторуксусная кислота-бензол с образованием промежуточного дигидрохиназолинового производного. Окисление может быть осуществлено при

барботаже воздухом с использованием  $\text{TiO}_2$  как фотокатализатора при облучении светом с выходом **Л128а** 56%. Нагревание хиноксалин-2(1*H*)-она с *N,N*-диэтиланилином в уксусной кислоте в присутствии фотокатализатора дает гетеробиарил с количественным выходом. Арилированные иодиды 9-(4'-диэтиламинофенил)-10-метилакридиния (**Л128б**) и 9-(4'-аминофенил)-10-метилакридиния (**Л128в**) были получены при комнатной температуре в *n*-бутаноле с выходами 75% и 96%, соответственно [121].

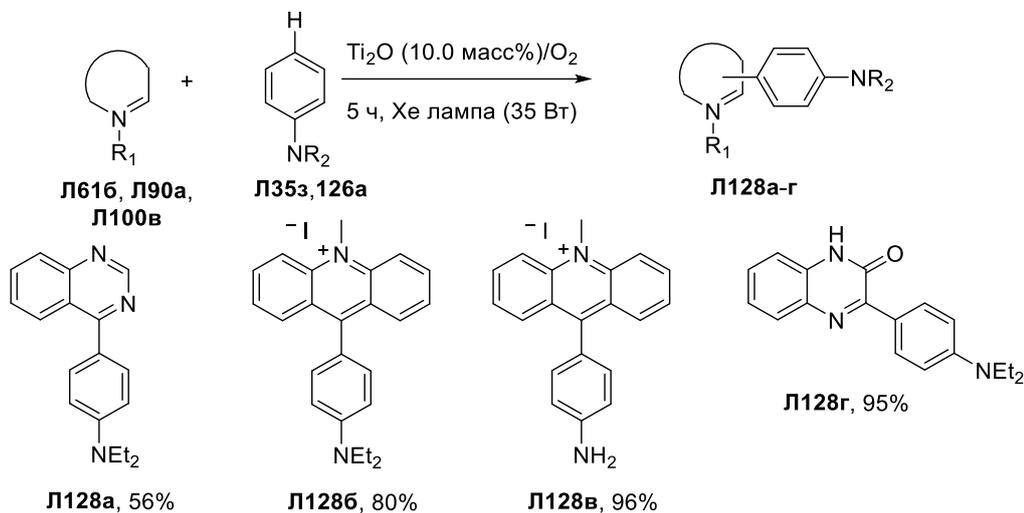
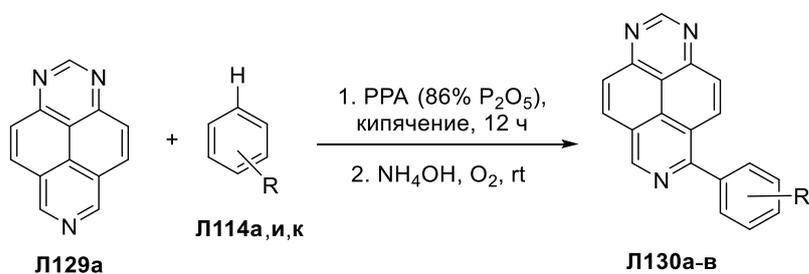


Схема 1.69

Для арирования 1,3,7-триазапиренов необходима активация гетероцикла при помощи полифосфорной кислоты (Схема 1.70).



где **R**:  $\text{CH}_3$  (**а**); 1,2-диметил (**и**); **H** (**к**)

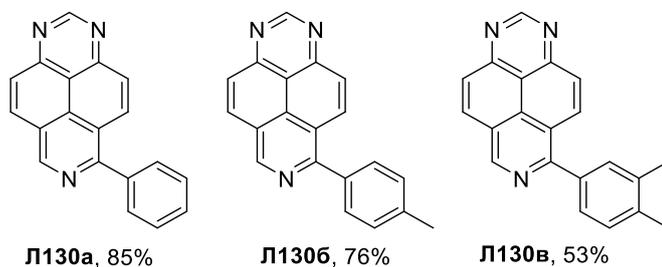


Схема 1.70

Так, были получены монозамещенные 6-арил-1,3,7-триазапирены с умеренными выходами. Стоит отметить, что продукты присоединения нестабильны и на воздухе образуют ароматические гетеробиарилы **Л130а-в** [122]. Арирование 1,3,7-триазапирена  $\pi$ -избыточными аренами было осуществлено в концентрированной соляной кислоте.

Продукты с фенолом, метилоксифенилом, этоксифенилом и анилином были получены с высокими выходами. Взаимодействие с *N,N*-диметиланилином давало дизамещенный 6,8-ди-(4-диметиламинофенил)-1,3,7-триазапирен на воздухе. В тоже время, проведение сочетания в атмосфере аргона с последующим окислением кислородом позволяло получить моноариллированный 1,3,7-триазапирен [123].

Прямая  $C(sp^2)$ -H функционализация азинов может быть осуществлена и макроциклическими соединениями (Схема 1.71). Ранее было продемонстрировано, что каликс[4]арен **Л132а** взаимодействует с 2-метилсульфид-1,2,4-триазином **Л131а**, 2-амино-1,2,4-триазином **Л131б** и хиназолином **Л90а** в трифторуксусной кислоте с образованием водорастворимых  $\sigma^H$ -аддуктов **Л133а-в** [124].

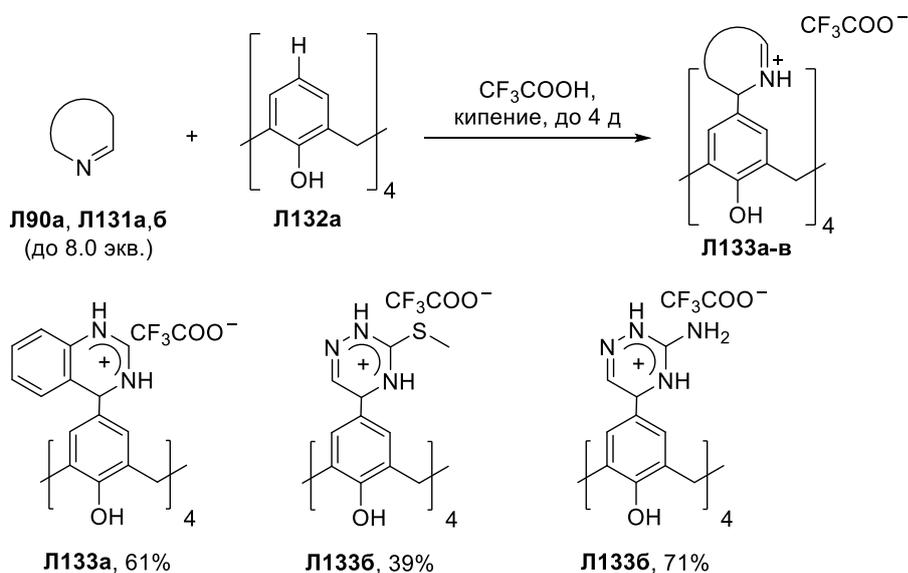


Схема 1.71

Методология нуклеофильного замещения водорода может быть применена и в синтезе хелатирующих полимерных сорбентов (Схема 1.72). Модификация фенол-формальдегидных и резорцин-формальдегидных смол с помощью 6-фенил-2-этил-1,2,4-триазин-4-оксида и 3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин-5(2*H*)-она в присутствии трифторуксусной кислоты приводила к образованию новых гетеробиарильных материалов **Л136а,б** со степенью замещения (DS) 20 и 75%, соответственно. Полученные сорбенты проявили селективность по отношению к ионам меди (II) [125].

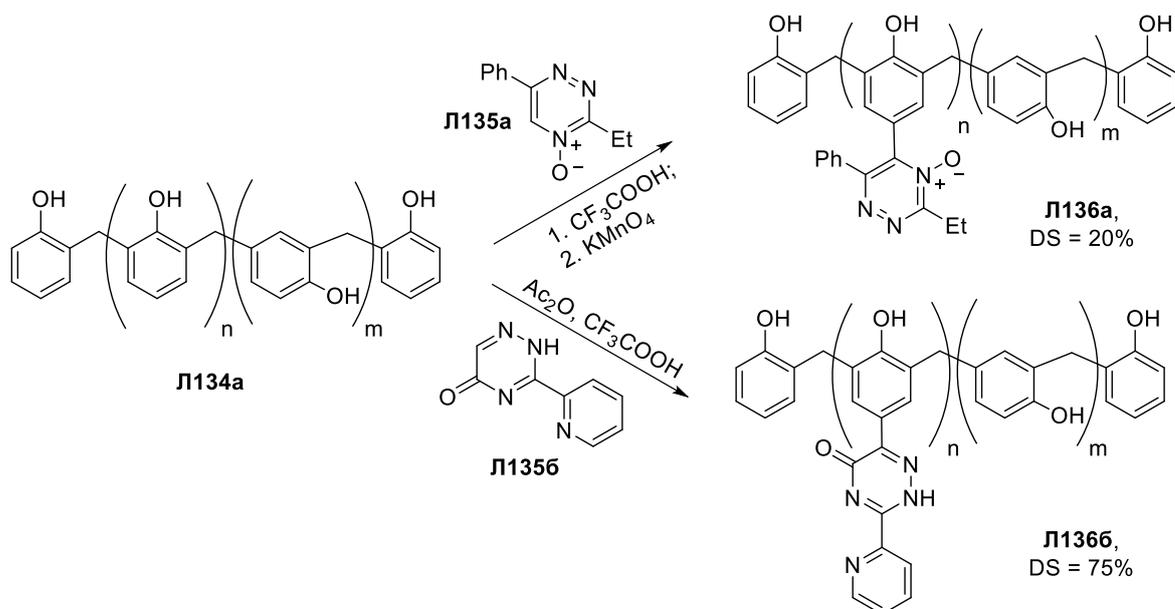


Схема 1.72

1,3-Диарилтетрагидроизохинолины, аналоги атропизомерного лиганда *QUINAP*, могут быть получены в отсутствие катализа металлами и предфункционализации реакционных партнеров (Схема 1.73). Было показано, что хиральный (*R*)-3-фенил-3,4-дигидроизохиолин взаимодействует с 2-нафтолами в воде с умеренными выходами (*S,R*)-гетеробиариллов. Полученные лиганды были исследованы в асимметрическом восстановлении альдегидов под действием диэтилцинка. Процесс протекал с высокими выходами и энантиоселективностью [126].

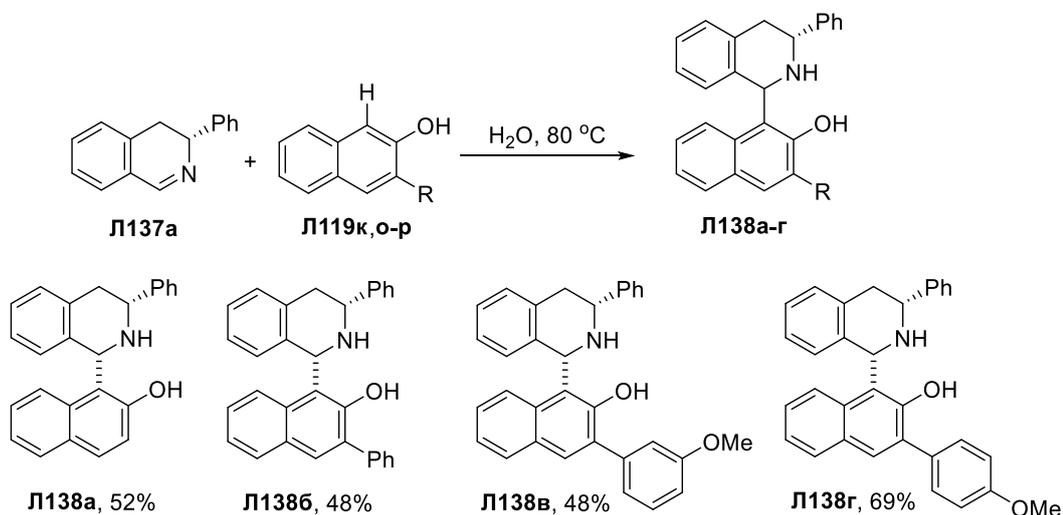


Схема 1.73

Недавно был разработан метод прямого арилирования 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина в отсутствие металлических реагентов, катализаторов, окислителей и растворителя (Схема 1.74). Сплавление гетероцикла и фенолов с добавлением имино-9-флуоренона при 110 °C образует *N*-флуоренил-4-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины, окисление которых в присутствии палладиевой черни приводит к

получению предшественников хирального лиганда *QUINAP* с 96% выходом [127]. Согласно предположению авторов, реакция протекает через образование 2-(9*H*-флуорен-9-ил)-3,4-дигидроизохинолиний катиона, который взаимодействует с нуклеофилом, обеспечивая арилированный *N*-флуоренил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин.

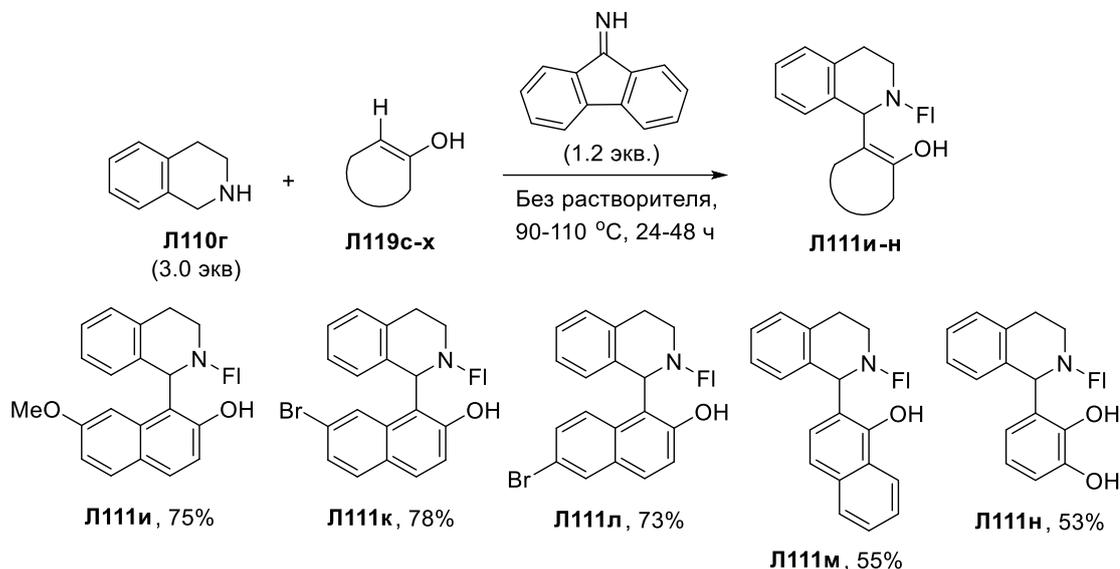


Схема 1.74

Обзор литературных данных по прямому арилированию азинов и его производных показал, что в последнее десятилетие востребованность таких превращений, как альтернативных традиционным кросс-сочетаниям, значительно возросла. В то же время, кросс-дегидрогенизационные сочетания становятся особенно полезными для конструирования гетеробиарильных связей из доступных, простых реагентов, с меньшими временными и экономическими затратами, что в большей степени соответствует принципам атомной экономии и «зеленой химии».

### 1.3. Применение хелатирующих и хиральных азинсодержащих лигандов на основе бензолхромтрикарбонила и 2-гидроксинафталина

В разделе продемонстрировано применение хелатирующих и хиральных гетеробиарильных лигандов бензолхромтрикарбонила и 2-гидроксинафталина, включающих азиновый остаток, в области катализа и создании люминесцентных материалов.

#### 1.3.1. Катализаторы на основе азинилбензолхромтрикарбониллов и 2-(гидроксинафталин-1-ил)азинов

В литературе представлены единичные случаи использования гетеробиарильных бензолхромтрикарбониллов. Катализируемое  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  асимметрическое гидроборирование стиролов было осуществлено в присутствии катехолборана и планарно-

хирального 2-дифенилфосфино(2,3-дигидро-1Н-перимидин-1-ил)бензолхромтрикарбонила (Схема 1.75).

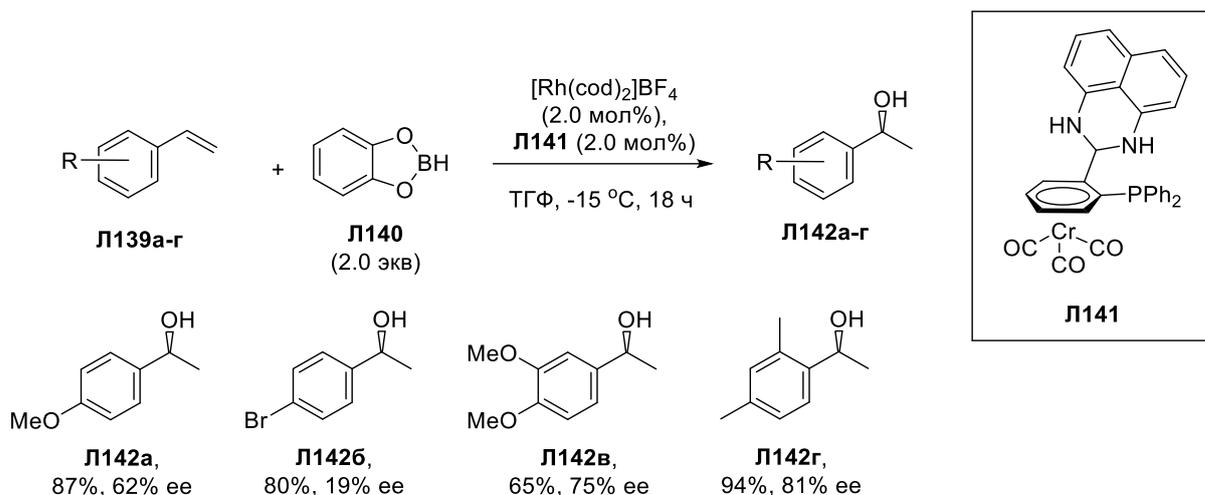


Схема 1.75

Все производные **Л139а-г** превращались в оптически активные (*R*)-1-арилэтанола **Л142а-г** с выходом до 94%. Наблюдалась умеренная энантиоселективность, а значения ее зависели от электронного и стерического эффекта заместителей на стирольном кольце. Стереохимический результат реакции объясняется переходным состоянием при образовании комплекса стирол-родий [128].

Ранее 2-пиридилбензолхромтрикарбонил был исследован в качестве хелатирующего *C,N*-лиганда для получения металлоциклов с Mn, Hg, Pd, Ru, Rh и Ir [129-132]. Биядерные комплексы на основе иридия оказались эффективными катализаторами для тандема превращений терминальных ароматических алкинов в *N*-фениламины (Схема 1.76) [133].

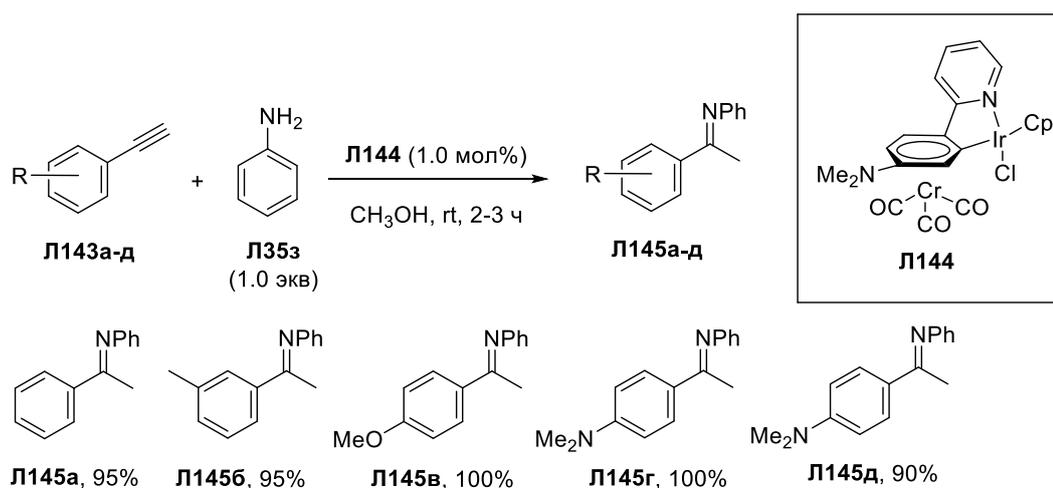


Схема 1.76

Было установлено, что фенилацетилен **Л143а** взаимодействовал с анилином **Л1266** с количественным образованием *N*-фениламина **Л145а**. В случае *tert*-бутиламина и

бензиамина не происходило никаких превращений ни органических субстратов, ни производного **Л144**. Необходимое наличие  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  фрагмента в катализаторе было продемонстрировано при использовании в модельной реакции фенилацетилена и анилина моноядерного комплекса иридия с 2-(4-диметиламинофенил)пиридином. *N*-фенилимин **Л145а** в контрольном эксперименте не был обнаружен. Получение *N*-фениламинов из соответствующих производных **Л145а-д** было осуществлено под действием триэтилсилана и каталитических количеств **Л144** (2.5 мол%) с количественным выходом.

Позднее тот же катализатор был эффективно применен в селективном гидросилилировании третичного амида – *N,N*-дибензилбензамида в присутствии 3.0 экв. триэтилсилана, 2.0 мол% тритилтетра(пентафторфенил)бората в тетрахлорэтаноле с образованием трибензиламина с 91% выходом [134].

Среди хиральных гетеробиарилов на основе 2-гидрокси-1-нафталина и азина также известны несколько примеров. Было показано, что атропизомерный лиганд **Л147** промотирует присоединение диэтилцинка к бензальдегиду (Схема 1.77).

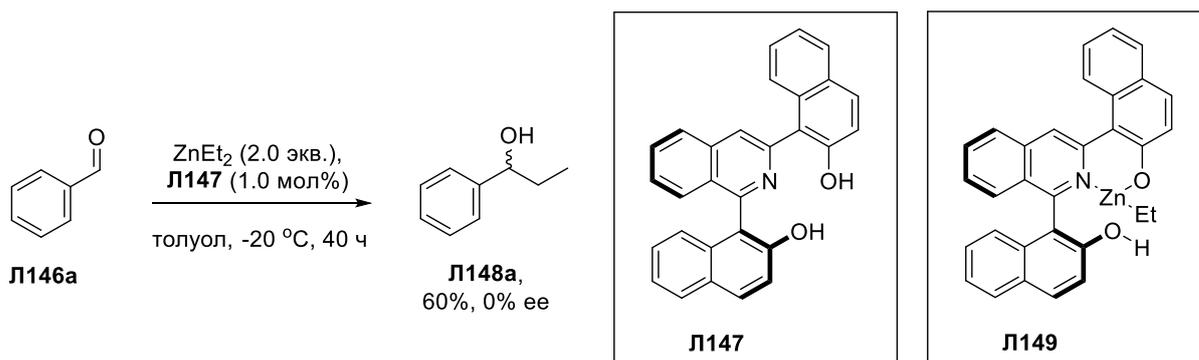


Схема 1.77

1-Фенилпропанол **Л148а** был получен с умеренным выходом в виде рацемической смеси. Наблюдаемый результат авторы связывают со способом связывания цинка. Образование бидентатного комплекса, наподобие **Л149**, не позволяет эффективно индуцировать энантиоселективность процесса [135].

Наиболее известным среди хиральных производных 1-(2-гидрокси-1-нафталин-1-ил)изохинолина является атропизомерный (*R*) или (*S*)-QUINOX ((*R*) или (*S*)-1-(2-метокси-1-нафтил)-изохинолин-*N*-оксид), который получил широкое применение в качестве органокатализатора в асимметрическом аллилировании альдегидов под действием аллилтрихлорсилана (Схема 1.78).

Показано, что введение электроноакцепторных заместителей в ароматическое кольцо альдегида **Л146** приводило к заметному увеличению как реакционной способности, так и энантиоселективности.

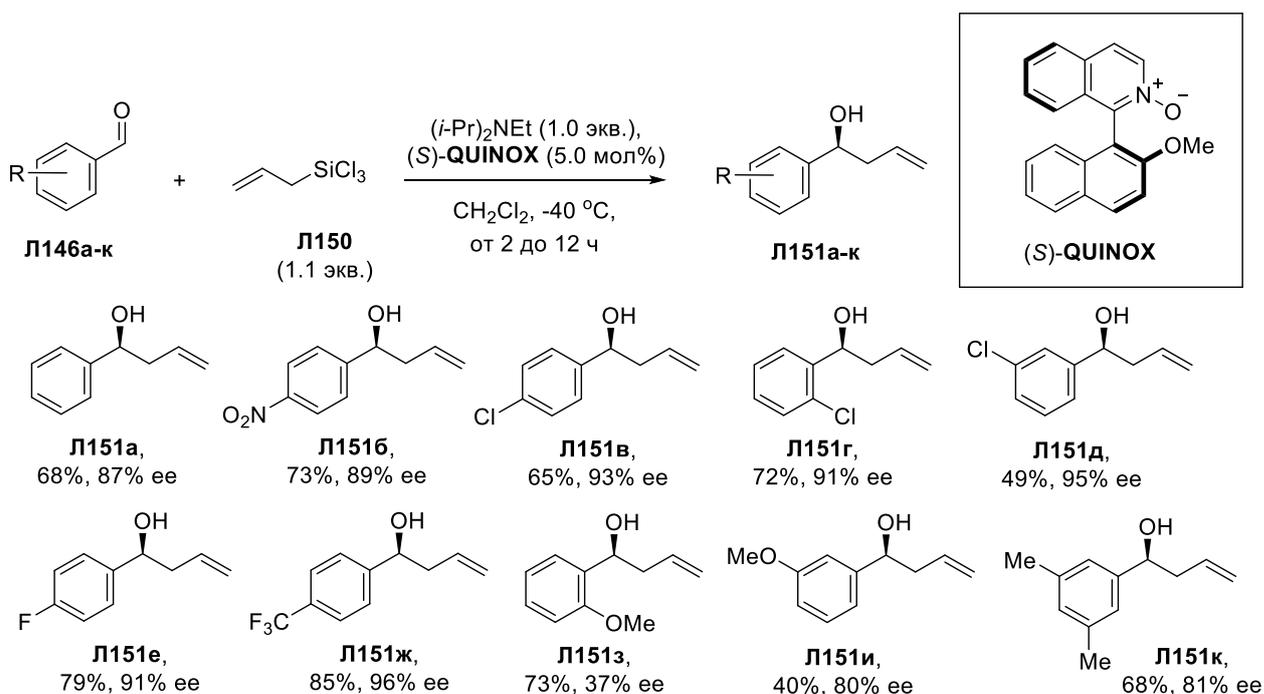


Схема 1.78

Предполагаемый механизм реакции был сделан на основании кинетических экспериментов (Схема 1.79). Аллилтрихлорсилан **Л150** и (S)-QUINOX обратимо формируют реакционноспособный комплекс **А**, который деактивируется в присутствии большого избытка силана с образованием каталитически неактивного соединения **Б**.

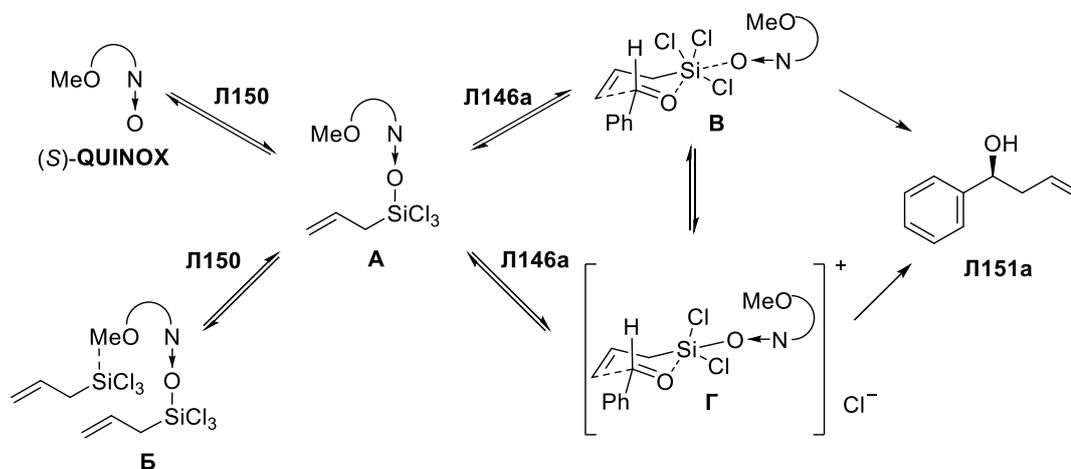


Схема 1.79

Следующая стадия реакции, связывающая бензальдегид **Л146а**, может протекать по ассоциативному (**В**) или диссоциативному (**Г**) механизмам. Поскольку октаэдрический комплекс **В** является более насыщенным, чем тригонально-бипирамидальный **Г**, то участие плотно упакованного переходного состояния **В** приведет к более высокой селективности [136].

Несмотря на то, что производные 1-(2-гидроксинафталин-1-ил)изохинолина могут быть применены в каталитических процессах, чаще всего они используются, как промежуточные продукты для синтеза аксиально-хиральных *P,N*-лигандов.

### 1.3.2. Люминесцентные комплексы на основе 2-(гидроксинафталин-1-ил)азинов

В литературе широко представлены исследования борных комплексов на основе 2-пиридилфенолов с ярко выраженными фотолюминесцентными и электролюминесцентными свойствами [137]. Замена фенольных групп нафтольными в лигандах вызывает незначительное изменение люминесцентной эффективности, что было продемонстрировано на примере мооядерных комплексов с Li **Л153а,б**, Zn **Л154а,б** и Sc **Л155а,б** (Схема 1.80).

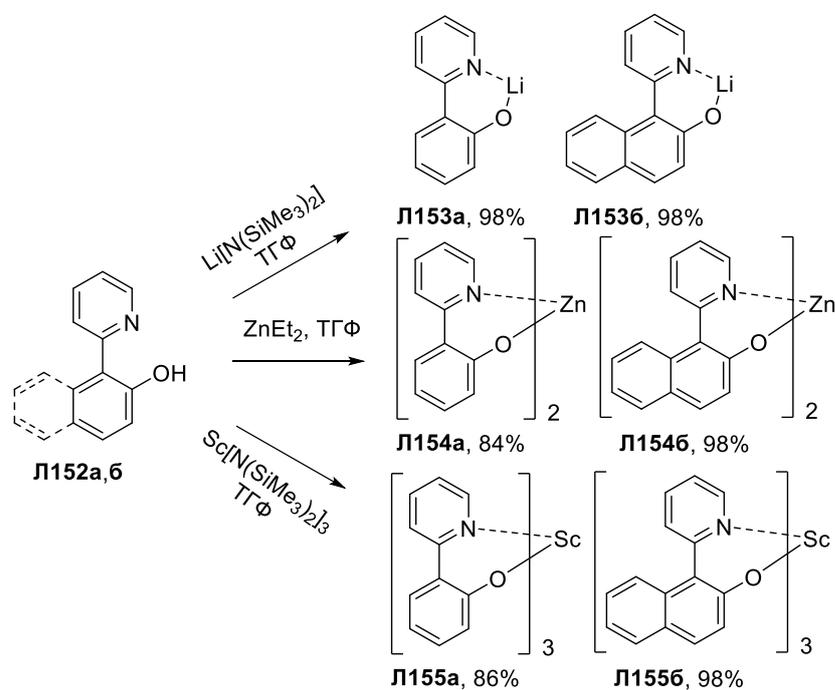


Схема 1.80

Спектры фотолюминесценции соединений **Л153-Л155** содержат одну широкую полосу с максимумом в области 447–473 нм. OLED-устройства с конфигурацией ITO (индий-олово оксид)/TPD ((*N,N'*-дифенил-*N,N'*-бис(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин)/комплекс (**Л153-Л155**)/4,7-дифенил-1,10-фенантролин/Yb дают синее-зеленое излучение. Максимальные выход по току 15.3 кд/А и световая отдача 8.12 лм/Вт при яркости 100 кд/м<sup>2</sup> были измерены для прибора с цинковым люминофором **Л154а**, наивысшая яркость 8300 кд/м<sup>2</sup> наблюдалась при 22.5 В с комплексом скандия **Л155а** [138]. Представленные данные позволяют относить соединения **Л154а** и **Л155а** к кандидатам для разработки электролюминесцентных устройств.

## ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. Прямое $S_N^H$ арилирование азгетероциклов

$S_N^H$  реакции, зачастую, осуществляются при дополнительной активации зарядом либо реагента (нуклеофила), либо электрофильного субстрата (модифицируемого азина). В разделе будут рассмотрены оба способа повышения реакционной способности в ходе прямого  $S_N^H$  арилирования азгетероциклов Li-БХТК или 2-гидроксиафталином.

#### 2.1.1. Прямое $S_N^H$ арилирование азгетероциклов литийбензолхромтрикарбонилем

Согласно литературным данным существует два основных подхода получения производных  $\pi$ -комплексов хрома. Первый метод основан на термическом комплексообразовании  $Cr(CO)_3L_3$  (где  $L = CO, Py, NH_3, CH_3CN$ ) с аренсодержащими лигандами в апротонных растворителях [139].

Ко второму подходу относятся методы функционализации аренхромтрикарбонилев по ароматическому кольцу, причем наличие  $Cr(CO)_3$  фрагмента оказывает существенное влияние на реакционную способность арена [140]. Под действием сильных оснований, таких как *n*-бутиллитий происходит образование Li-БХТК, который может быть подвержен реакциям с электрофилами, в том числе с азинами.

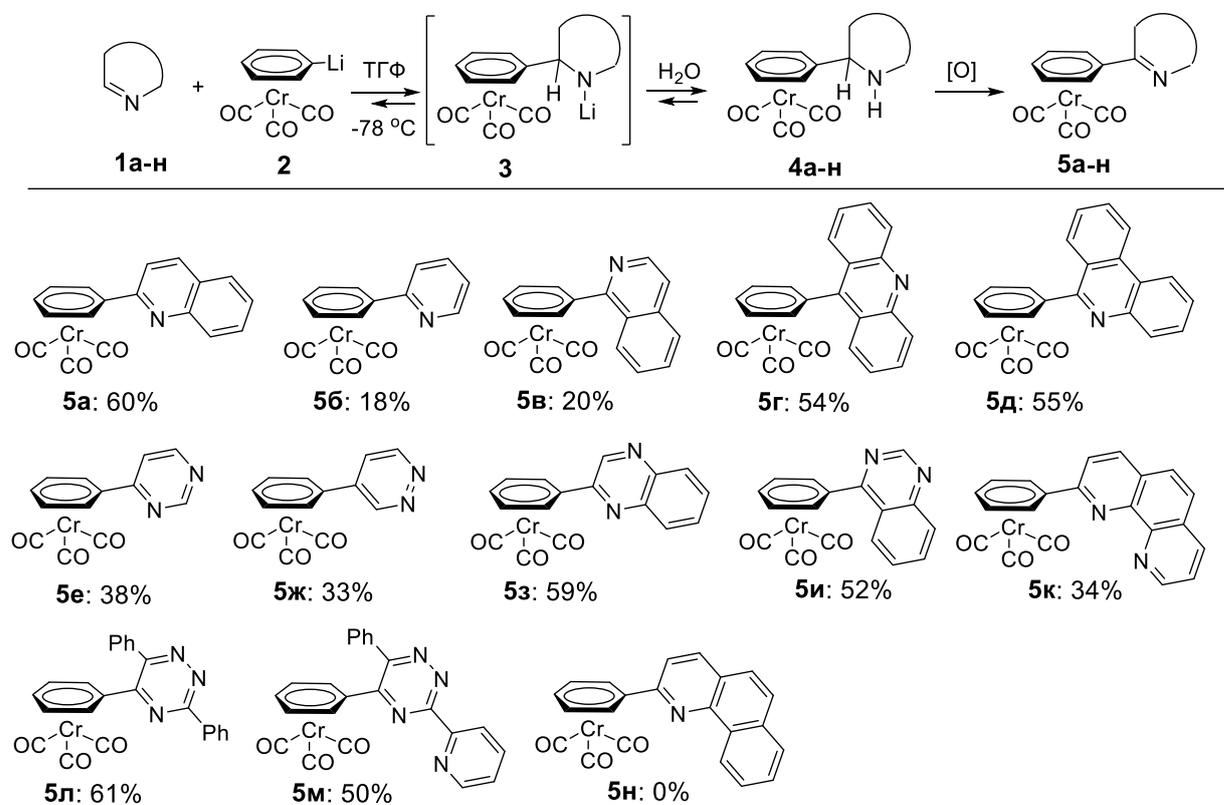


Схема 2.1

До настоящего исследования отсутствовали данные об использовании литийбензолхромтрикарбонила, как нуклеофильного арилирующего агента в рядах азагетероциклов.

Нами обнаружено, что Li-БХТК **2** (полученный *in situ* при взаимодействии 1.0 ммоль БХТК с 1.6 М *n*-BuLi в ТГФ при -78 °С) вступает в реакцию прямого С-Н/С-Li сочетания с азинами **1а-м** с образованием соответствующих азинилбензолхромтрикарбониллов **5а-м** (Схема 2.1). Были проведены эксперименты по подбору оптимальных условий стадий присоединения и окисления.

Известно, что окислитель играет важную, порой критическую роль в окислительных дегидрогенизационных кросс-сочетаниях. Поэтому, поведение различных реагентов на стадии ароматизации было изучено на модельном взаимодействии хинолина **1а** с Li-БХТК **2** (табл. 1).

Таблица 1 – Выбор оптимального окислителя<sup>а</sup>

	Окислитель [O]	Выход <b>5а</b> (%) <sup>б</sup>
1	O <sub>2</sub> воздуха	16
2	KMnO <sub>4</sub>	16
3	I <sub>2</sub>	12
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	16
5	<i>n</i> -бензохинон	15
7	<i>n</i> -хлоранил	28
8	DDQ	40

<sup>а</sup> Условия реакции: ТГФ (10.0 мл), хинолин (2.0 ммоль), БХТК (1.0 ммоль), 1.6 М *n*-BuLi в гексане (1.1 ммоль), ТМЕДА (1.1 ммоль), 1.5 ч при -78 °С и 0.5 ч при 20 °С. <sup>б</sup> Выходы представлены для выделенных соединений.

Установлено, что желаемый продукт **5а** был получен с низким выходом 8% в отсутствие окислителя после добавления воды (1 экв.), при этом аддукт **4а** не удалось обнаружить. Окисление реакционной массы путем барботажа воздуха или с добавлением неорганических реагентов несколько повышало выход (табл. 1, строка 1-4). Использование DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон), в качестве окислителя, позволяет увеличить выход производного **5а** до 40% (табл. 1, строка 8).

На стадии присоединения был осуществлен выбор оптимальных условий: времени выдержки, температуры и растворителя (табл. 2). Поскольку  $\sigma^H$ -аддукт **4а** не стабилен, то эффективность реакционных параметров определяли по выходу ароматического (хинолин-2-ил)бензолхромтрикарбонила.

Таблица 2 – Оптимизация стадии присоединения<sup>a</sup>

	Растворитель	Время (ч)	Температура (°C)	Выход <b>5a</b> (%)	Конверсия БХТК (%)
1	ТГФ	3.0	-78	13	20
2	ТГФ	3.0	0	10	40
3	ТГФ	1.0	0	32	42
4	ТГФ	1.0	-20	40	60
5	ТГФ	2.0	-20	60	70
6	ТГФ	4.0	-20	52	72
7	Толуол	2.0	-20	12	27
8	ТГФ-эфир	2.0	-20	16	30

<sup>a</sup> Условия реакции: растворитель (5 мл), хинолин (2.0 ммоль), БХТК (1.0 ммоль), 1.6 М *n*-BuLi в гексане (1.1 ммоль), ТМЕДА (1.1 ммоль), аргон.

Обнаружено, наибольшая конверсия БХТК достигается при проведении сочетания при -20 °C в ТГФ. Увеличение продолжительности реакции от 1.0 ч до 2.0 ч с последующим окислением DDQ повышает выход продукта на 20% (табл. 2, строка 5). Варьирование растворителя в подобранных условиях оказывало неблагоприятный эффект на стадию присоединения. Таким образом, оптимальными реакционными условиями являются проведение реакции в ТГФ в течение 2.0 ч при -20 °C с использованием DDQ в качестве окислителя.

Границы применимости нового S<sub>N</sub><sup>H</sup> арилирования Li-БХТК были изучены с различными моно-, ди- и триазидами. Обнаружено, что в ряду моноазинов наиболее реакционноспособными являются аннелированные производные пиридина. Изохинолин **1в** дает низкий выход продукта **5в** по сравнению с хинолином, а в случае бензо(h)хинолина **1н** продукт **5н** не был обнаружен. Известно, что полярографические потенциалы восстановления могут служить мерой реакционной способности веществ. Так, в случае хинолина и изохинолина эти значения составляют -2.11 В и -2.22 В, а для фенантридина и бензо(h)хинолина – -2.12 В и -2.21 В, соответственно [141]. Вероятно, эта разница в значениях потенциалов и объясняет низкую реакционную способность изохинолина **1в** и бензо(h)хинолина **1н**. Наличие дополнительных азагрупп в структуре пиридина позволяет таким азидам, как пиримидин **1е** и пиридазин **1ж** взаимодействовать с Li-БХТК с более высокими выходами продукта.

Использование в качестве исходных азагетероциклов высокоэлектрофильных акридина (**1г**), хиназолина (**1и**) и 3,6-дизамещенных-1,2,4-триазинов (**1л**, **1м**) в данном превращении позволяет *впервые* в химии БХТК получить устойчивые дигидропроизводные **4г,и,л,м** (Схема 2.2).

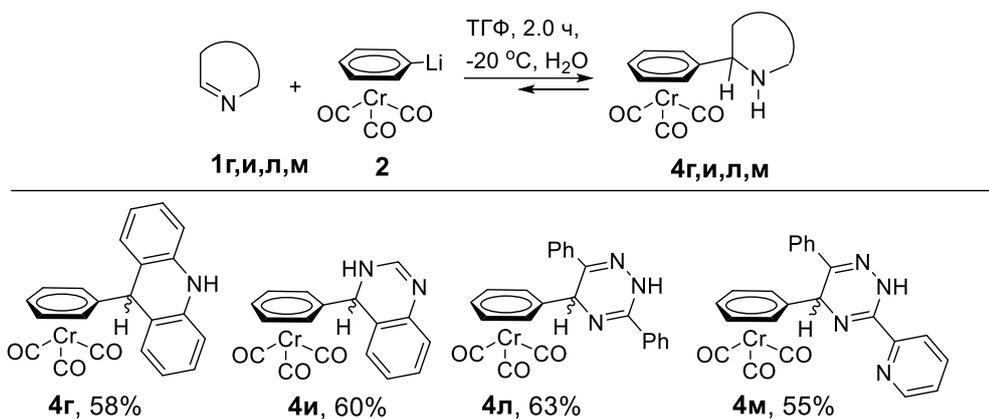


Схема 2.2

Ароматизация  $\sigma^{\text{H}}$ -аддуктов осуществлена в присутствии DDQ при комнатной температуре с количественными выходами. Методом СФХ анализа удалось установить, что дигидроазины **4г,и,л,м** образуются в виде рацемической смеси.

Повышенная стабильность и кристаллизуемость позволила охарактеризовать  $\sigma^{\text{H}}$ -аддукты рентгеноструктурным анализом. Пространственное строение дигидроазинов играет важную роль в понимании их склонности к ароматизации и/или протолитической диссоциации. Кристалл **4л** был получен при перекристаллизации из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - гептана (1:1) (рис. 2).

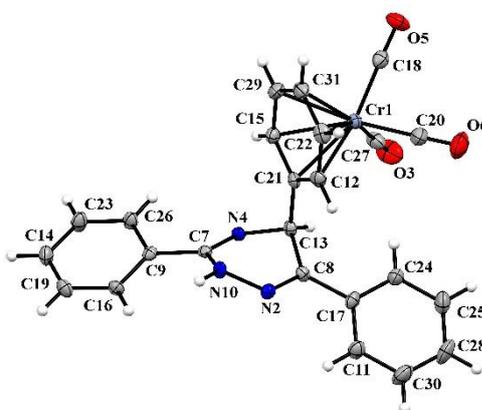


Рис. 2. Молекулярная структура **4л** в эллипсоидах тепловых колебаний с вероятностью 50%

Соединение **4л** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной системы. Общая геометрия и нумерация атомов представлена на рис. 2. Длины связей  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Cr}$  (от 2.20 до 2.23 Å) и  $\text{Cr-CO}$  (1.84 Å) сопоставимы с длинами связей незамещенного БХТК. Анализ длин связей дигидротриазинового фрагмента показывает различие между двойными и одинарными связями в сопряженной  $\pi$ -системе. С-С связи в связанном с хромом арене длиннее приблизительно на 0.02 Å связей в неметаллированном фениле, а также в среднем до 0.008 Å короче чем в БХТК. Гетероцикл является неплоским и имеет конформацию «(псевдо)лодки» с отклоненными от плоскости цикла атомами C13

и N10, атомы Н которых находятся в (псевдо)экваториальном положении. В кристалле имеется межмолекулярная водородная связь N10H..N4 [x, 0,5-y, z-0,5] и укороченный контакт между группой СО и дигидротриазиновым кольцом O5...C8 [x-1, y, z].

Кристалл (хиноксалин-2-ил)бензолхромтрикарбонила (**5з**) был получен путем медленной диффузии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> через слой гептана (рис. 3).

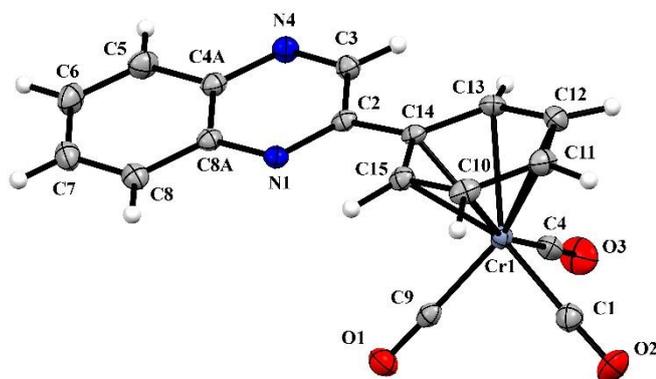


Рис. 3. Молекулярная структура **5з** в эллипсоидах тепловых колебаний с вероятностью 50%

По данным РСА, соединение **5з** кристаллизуется в P2<sub>1</sub>/c пространственной группе моноклинной системы и имеет обычную геометрию. В результате влияния СО-групп длина связей С-Сr в бензолхромтрикарбониле имеет некоторую асимметрию: минимальную для связей, размещенных в плоскости OCCrC<sub>Ar</sub> (примерно 2.204 Å), и максимальную для нерасположенных (примерно 2.228 Å). Плоскость фенильного фрагмента повернута к плоскости хиноксалина под углом 9.3°.

В кристаллической упаковке межмолекулярные укороченные контакты между группами СО составляют d (O1...O1) = 2.965 Å, а π-π-взаимодействия между арильной частью БХТК и хиноксалином наблюдается с минимальным межатомным расстоянием d (C8a...C13) = 3.284 Å.

Структуры продуктов арилирования подтверждены на основании данных ИК, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах соединений **5а-н** характерные сигналы валентных колебаний карбонильных групп наблюдаются в области 1844–1959 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания NH-групп и СО-групп σ<sup>H</sup>-аддуктов **4г,и,л,м** были обнаружены в области 2821–3164 см<sup>-1</sup> и 1868–1963 см<sup>-1</sup> соответственно. В масс-спектрах азинилбензолхромтрикарбониллов **5а,в,г,е,ж-и** и дигидропроизводных **4г,и** присутствуют пики молекулярных ионов с низкой интенсивностью. Полное соотнесение сигналов в ЯМР спектрах было осуществлено с помощью двумерных гетероядерных экспериментов <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC и <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (рис. 4). Установлено, что сигналы протонов монозамещенного арильного кольца были смещены, относительно некомплексованных фенилазинов (к

примеру, в 3,5,6-трифенил-1,2,4-триазине  $\delta = 7.36\text{--}8.69$  м.д. [142]), в более сильное поле и наблюдались в области  $\delta = 5.44\text{--}6.49$  м.д.

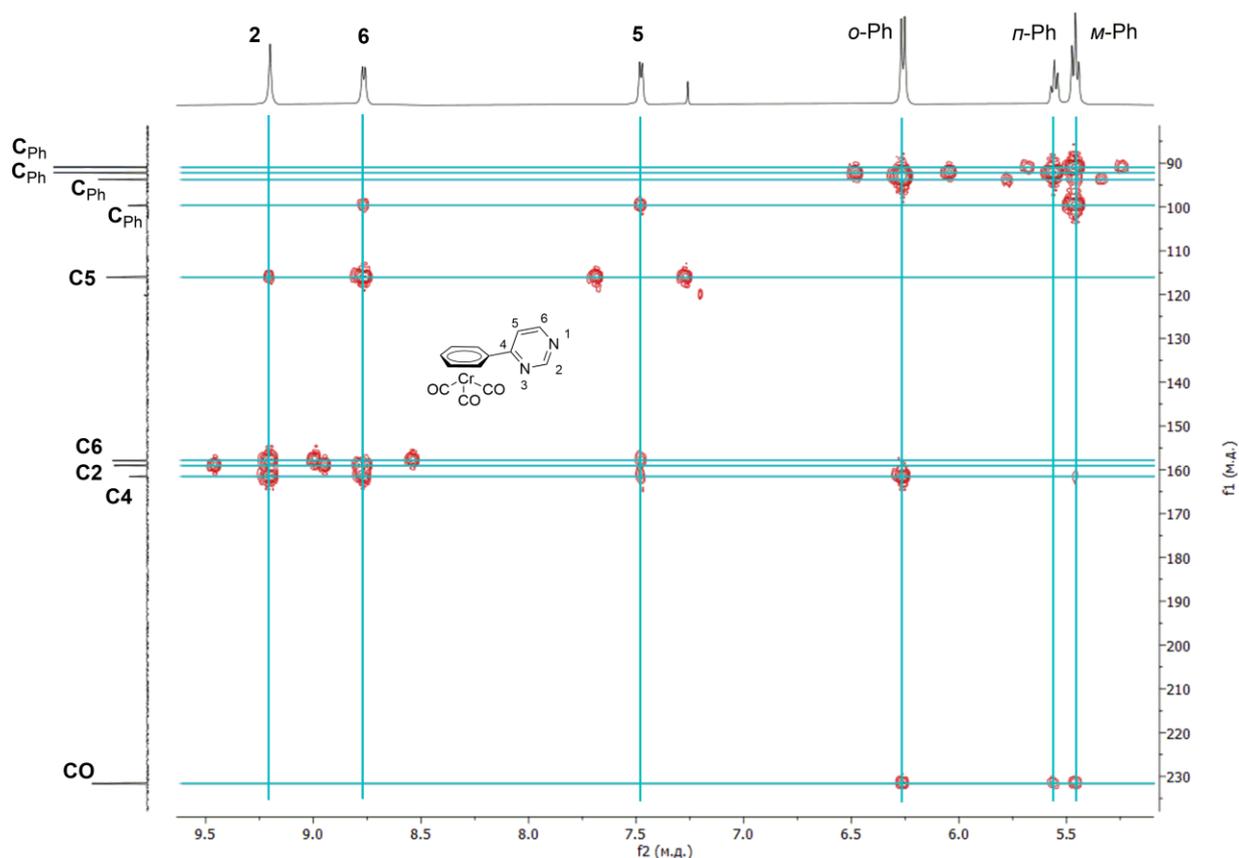


Рис. 4. Двумерный гетероядерный спектр  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  НМВС соединения **5e**

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  для дигидроазинов характерными сигналами являются синглет в области 4.99–5.81 м.д., соответствующий протону при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода, и синглет NH-группы при  $\delta = 9.06\text{--}11.61$  м.д. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  производных **4г,и,л,м** сигналы  $sp^3$ -гибризованных атомов углерода наблюдаются в области 45.41–94.26 м.д. Химический сдвиг CO-групп составил  $\delta = 231.14\text{--}233.95$  м.д.

Продемонстрировано, что Li-БХТК является эффективным нуклеофилом для  $S_N^H$  арилирования азгетероциклов и получения новых ансамблей «БХТК-азин». Разработанный метод может быть использован в синтезе планарно-хиральных лигандов на основе азинилбензолхромтрикарбониллов.

### 2.1.2. Прямое $S_N^H$ арилирование азгетероциклов 2-гидроксинафталином

Методология  $S_N^H$  арилирования была успешно применена и в синтезе гетеробиарильных *N,O*-лигандов аналогов *QUINAP* (1-(2-дифенилфосфино-1-нафтил)изохинолин). Ранее основные подходы для образования C-C связи между азином и 2-нафтолом были основаны на катализируемых переходными металлами реакциях кросс-сочетания и реакциях 2-нафтола с галогеназинами в присутствии кислот Льюиса [143,144].

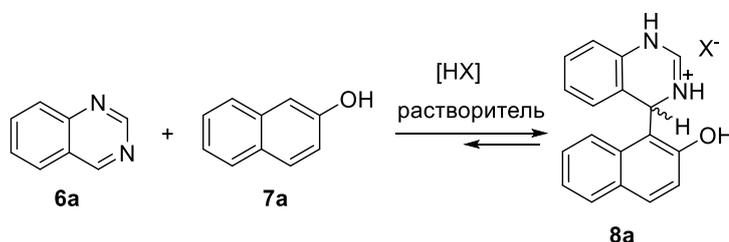
В представленной работе было исследовано *прямое* арилирование азагетероциклов 2-нафтолами.

Известно, что катионная активация азинов существенно облегчает  $S_N^H$  реакции с нуклеофилами. Так было показано, что хиназолин взаимодействует с рядом ароматических нуклеофильных реагентов в присутствии трифторуксусной кислоты [145]. Необходимо заметить, что 2-нафтол в этих превращениях *ранее не был использован*.

Для определения оптимальных условий стадии присоединения был произведен выбор кислоты, растворителя и соотношения реагентов (табл. 3). В качестве модельного превращения была выбрана реакция хиназолина с 2-нафтолом.

При проведении C-N/C-N сочетания хиназолина с 2-нафтолом в избытке трифторуксусной кислоты об окончании реакции свидетельствовали следовые количества исходного нуклеофила **7a** после 1.0 ч выдержки (контроль с помощью ТСХ) (табл. 3, строка 1). Было установлено, что реакция может быть осуществлена также в бензоле в присутствии эквивалентного количества  $CF_3COOH$  с 97% выходом (строка 2). Высокий выход **8a** был и при использовании сульфокислот (строки 3,4), тогда как уксусная, соляная и серная кислоты оказались менее активны (строки 5-7). В ходе дальнейшей оптимизации, в качестве основного протонирующего агента была выбрана метансульфокислота.

Таблица 3 – Оптимизация стадии присоединения<sup>a</sup>



	Кислота [HX]	Растворитель	Выход <b>8a</b> , % <sup>b</sup>
1	$CF_3COOH^B$	-	94
2	$CF_3COOH$	бензол	97
3	$CF_3SO_3H$	бензол	96
4	$CH_3SO_3H$	бензол	97
5	$CH_3COOH^Г$	бензол	88
6	$HCl^Г$	бензол + вода	87
7	$H_2SO_4^Г$	бензол + вода	83
8	$CH_3SO_3H$	$CH_2Cl_2$	99
9	$CH_3SO_3H$	ТГФ	45
10	$CH_3SO_3H$	гексан	78
11	$CH_3SO_3H$	метанол	92
12	$CH_3SO_3H$	HFIP	99

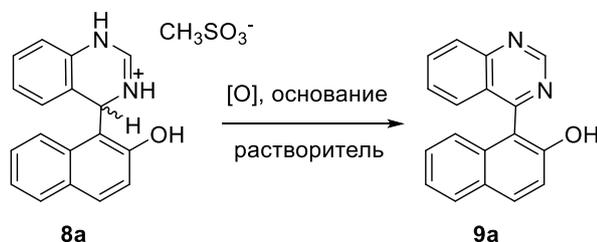
<sup>a</sup> Условия реакции: хиназолин (1.0 экв.), 2-нафтол (1.0 экв.), кислота (1.0 экв.), растворитель (5 мл), rt, 1.0 ч. <sup>b</sup> Выход определен по данным ЯМР спектроскопии реакционной массы. <sup>c</sup> Использовали 20.0 экв. кислоты. <sup>d</sup> Время реакции составило 2.0 ч.

Было показано, что реакция сочетания чувствительна к влиянию растворителя. Так, в дихлорметане аддукт **8a** образуется с выходом 99% (строка 8), в то время как использование ТГФ или гексана существенно снижает выход (строки 9-10). Несмотря на количественный выход, применение 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанола (HFIP) в качестве растворителя может ограничиваться его высокой стоимостью (строка 12). Таким образом, оптимальными условиями для стадии присоединения является осуществление превращений в дихлорметане, в присутствии 1.0 экв.  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при комнатной температуре в течение 1.0 ч.

Также была проведена оптимизация стадии окислительной ароматизации интермедиатов на примере **8a**, так как вещество устойчиво при хранении на воздухе (табл. 4).

Окисление 4-(2-гидроксиафталин-1-ил)-1,4-дигидрохиназолина **8a** может быть осуществлено в присутствии 2 ммоль  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в качестве окислителя и 4 ммоль основания в воде при комнатной температуре с 81% выходом (табл. 4, строка 1). Использование смеси растворителей может существенно влиять на выход **9a**. Установлено, что ароматизация дигидропроизводного **8a** в присутствии ТГФ/вода приводит к увеличению выхода продукта **9a** (строка 4), тогда как реакция в ДМФА/вода протекает с умеренным выходом (строка 5).

Таблица 4 – Оптимизация стадии окисления<sup>a</sup>



	Растворитель	Окислитель, [O]	Основание	Выход <b>9a</b> , % <sup>b</sup>
1	Вода	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaOH}$	81
2	Ацетон/вода	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaOH}$	81
3	Метанол/вода	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaOH}$	95
4	ТГФ/вода	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaOH}$	89
5	ДМФА/вода	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaOH}$	52
6	ТГФ/вода	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaHCO}_3$	22
7	ТГФ/вода	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	79
8	ТГФ/вода	$\text{O}_2/\text{TiO}_2/h\nu$	$\text{NaOH}$	следы
9	ТГФ/вода	DDQ	$\text{NaOH}$	не обнаружен
10	ТГФ	$\text{O}_2$	морфолин	не обнаружен

<sup>a</sup> Условия реакции: **8a** (1.0 экв.), окислитель (2.0 экв.), основание (4.0 экв.), растворитель/вода (1:1, 10 мл), rt, 8.0 ч. <sup>b</sup> Выходы представлены для выделенных соединений.

Применение в качестве основания карбоната, гидрокарбоната натрия ведет к снижению выхода (строки 6,7). Гетерофазная фотокаталитическая окислительная система  $O_2/TiO_2$  [121] и хиноны (строки 8,9) [146] оказались неэффективны. Высокий выход был получен и в смеси растворителей MeOH/вода, но в некоторых случаях метанол может выступать в роли нуклеофильного реагента и замещать атомы галогенов, например, в азинах **6ж,л** [147]. Поэтому в качестве растворителя была выбрана смесь ТГФ/вода.

Установлено, что синтез лиганда **9а** может быть проведен и в *однореакторном* режиме (*one-pot*) без выделения аддукта **8а** с последовательной загрузкой реагентов.

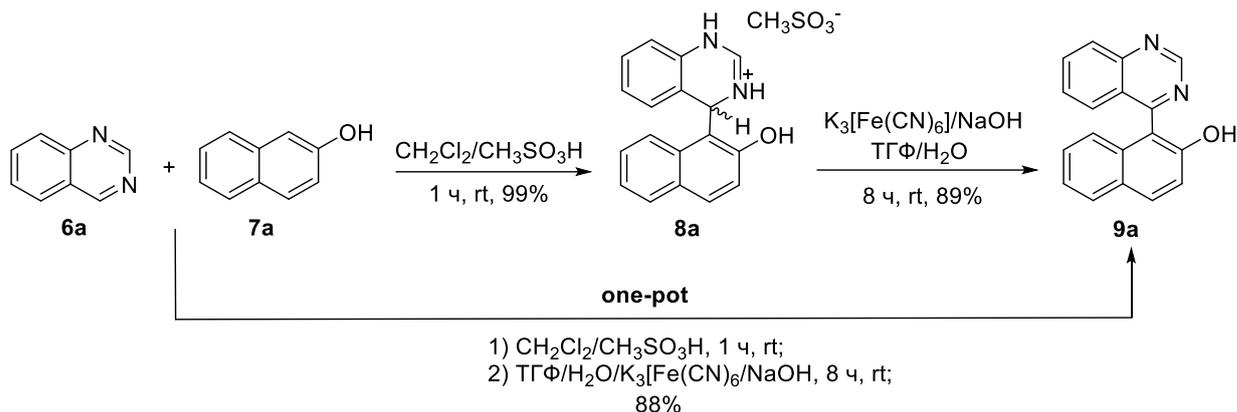


Схема 2.3

При этом продукт образуется с выходом 88%, что является наилучшим результатом среди известных методов его получения (Схема 2.3) [143,144].

Оптимальные условия были применены в окислительном C-H/C-N сочетании 1,3-диазинов, 1,2,4-триазинов с 2-нафтолом (Схема 2.4). Было показано, что **7а** легко реагирует с хиназолином и его производными с хорошими выходами продуктов **9а-в,д**. Пиримидин оказался менее активным в этих превращениях, выход соединения **9е** составил всего 33%. Наличие электроакцепторных заместителей в 5-положение пиримидина (**6ж**, **6з**) приводит к увеличению выходов до 69%. При взаимодействии 5-бромпиримидина **6ж** с 2-нафтолом помимо целевого продукта **9ж** был получен *ранее неизвестный* нафтофуоро[3,2-*d*]пиримидин **10а** с 10% выходом. Наличие объемной функциональной группы у C5 углеродного атома, например, фенильной (**6и**) не приводит к пространственным затруднениям и продукт **9и** образуется с 45% выходом. Взаимодействие с 2-хлор-1,3-диазинами **6г,л** протекает с низким выходом **9г,л**, поскольку побочным процессом реакции является образование продуктов *tele*-замещения. Было установлено, что остатки 2-нафтола были с успехом включены в 1,2,4-триазины и их *N*-оксиды. Так,  $S_N^H$  реакция 3,6-дифенил-1,2,4-триазина приводит к продукту **9м** с 87% выходом.

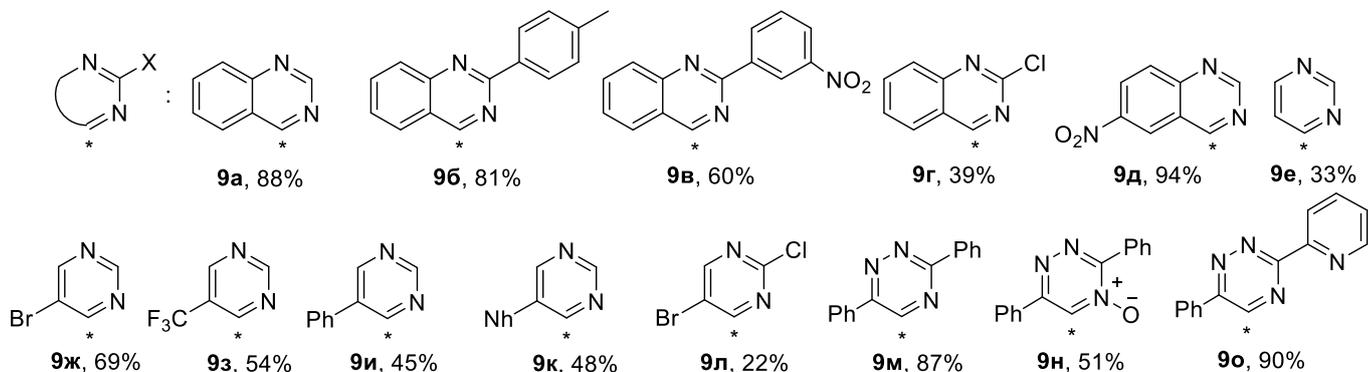
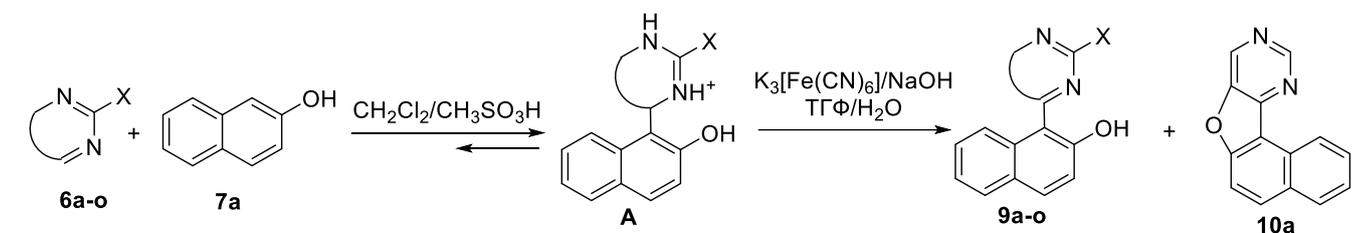


Схема 2.4

Реакционная способность 1,3-диазинов и 1,2,4-триазинов в реакции с нафтолом обусловлена, вероятно, их более высокой основностью по сравнению с другими азинами (к примеру,  $pK_b$  в воде: хиназолин 3.51; пиримидин 1.30; хиноксалин 0.8; пиразин 0.6) [148], а также возможностью образования стабильных структур амидинового типа [149], обладающих повышенной устойчивостью. Кроме этого, ранее было показано [150], что наибольшей электронной плотностью НСМО обладают атомы С4 и С2 в хиназолине, С4 и С6 в пиримидине по сравнению с изомерными диазинами, а при протонировании эти значения увеличиваются. Также величины  $\pi$ -электронной плотности [151] в этих соединениях коррелируют со значениями электростатического потенциала ( $\mu$ ), являющегося, как известно, дескриптором реакционной способности [152].

В случае моноазинов, 1,2- и 1,4-диазинов продукты сочетания с 2-нафтолом в кислых условиях не были обнаружены. Взаимодействие хиноксалина с 2-гидрокси-нафталином было исследовано в ячейке ЯМР спектрометра. После 48 ч выдержки изменения реакционной массы не были обнаружены.

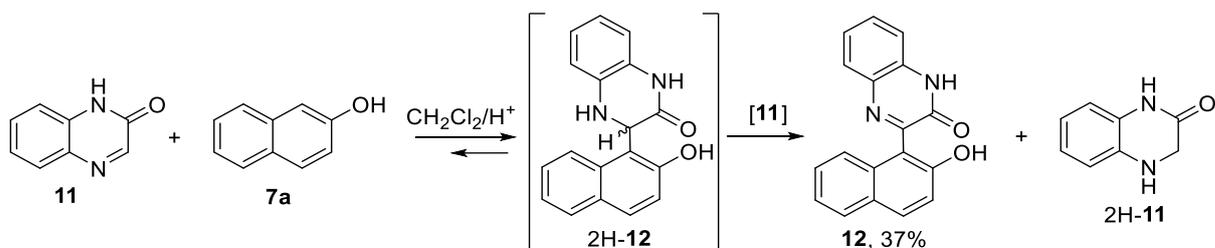


Схема 2.5

С другой стороны, 2-хиноксазон (11) вступает в окислительное сочетание с 2-нафтолом на воздухе с образованием продукта 12 с выходом 37% (Схема 2.5).

Дигидросоединение 2Н-12 в представленных превращениях выделить не удалось. Однако его наличие было зафиксировано в ячейке ЯМР спектрометра при регистрации спектров в CF<sub>3</sub>COOD (рис. 5).

В спектре был обнаружен синглет в области 6.35 м.д., который является характерным для протона при *sp*<sup>3</sup>-гибризованном углероде и соответствует сигналу протона для интермедиата 2Н-12. После 48 ч выдержки реакционной массы в спектре наблюдалось появление характерных сигналов, соответствующих продукту окислительного S<sub>N</sub><sup>H</sup> арилирования (12) и 3,4-дигидро-2-хиноксалону (2Н-11).

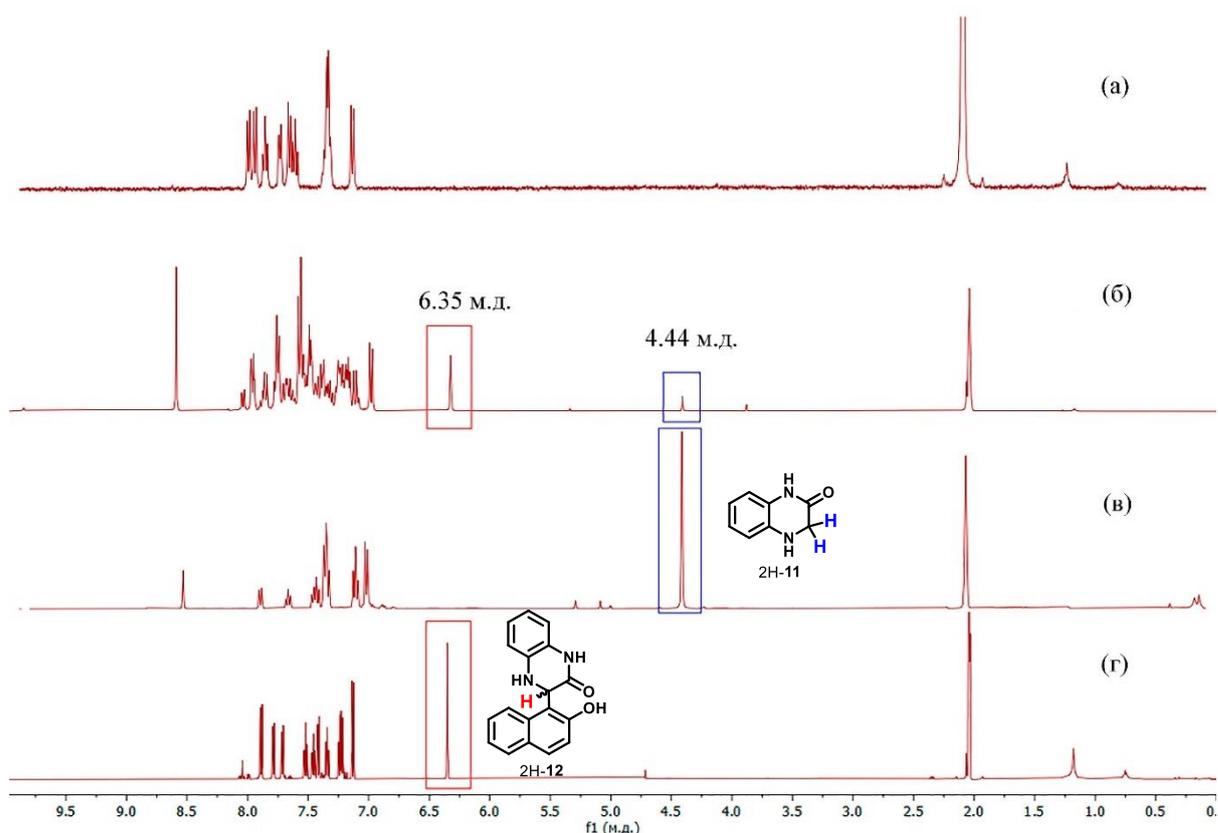


Рис. 5. Исследование реакции 2-хиноксалона (11) и 2-нафтола (7а) в ячейке ЯМР-спектрометра в CF<sub>3</sub>COOD: (а) спектр гетеробипарила 12 в CF<sub>3</sub>COOD; (б) спектр реакционной массы после 2 дней выдержки; (в) спектр 3,4-дигидро-2-хиноксалона 2Н-11 (полученный восстановлением 11) в CF<sub>3</sub>COOD; (г) спектр 1-(3,4-дигидро-3-хиноксалон)-2-гидроксиафталина 2Н-12 (полученный восстановлением 12) в CF<sub>3</sub>COOD.

Наличие в спектре сигналов 2Н-11 указывает на то, что роль окислителя в этом превращении, вероятно, выполняет исходный 2-хиноксалон 11. Это предположение обуславливает и низкий выход (37%) соединения 12. Для точного соотнесения сигналов в спектре производные 2Н-11 и 2Н-12 были синтезированы при восстановлении цинком в

уксусной кислоте исходного хиноксалона **11** и 3-(2-гидроксинафталин-1-ил)-2-хиноксалона **12** соответственно (рис. 5в,г).

Нами было также осуществлено окислительное  $S_N^H$  арилирование хиназолина **6а** производными 2-гидроксинафталина **7п-ц**, содержащими различные функциональные группы (Схема 2.6).

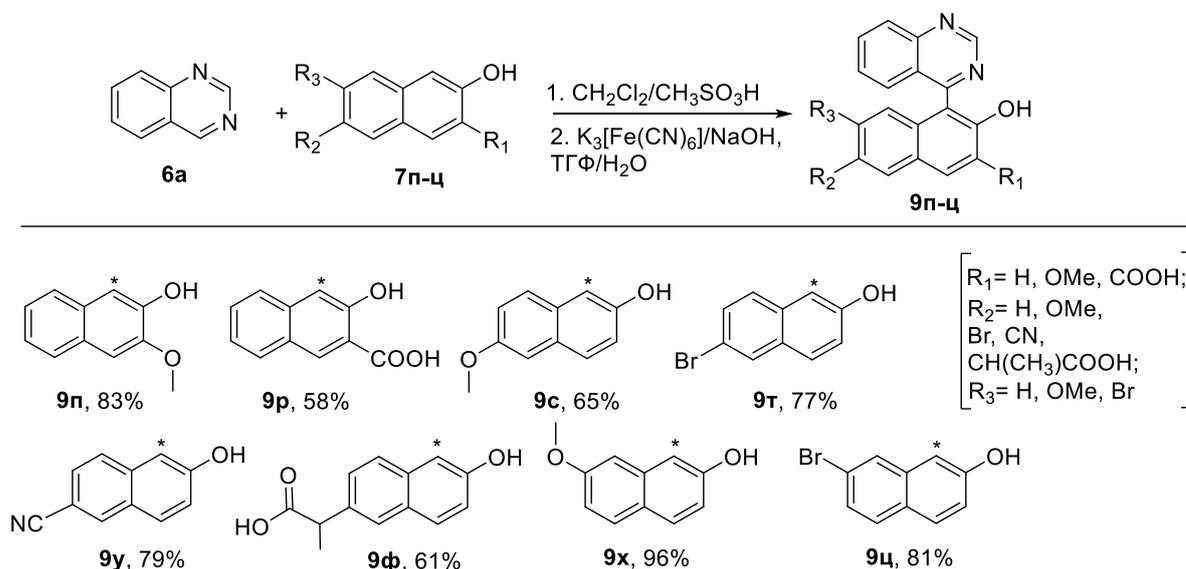


Схема 2.6

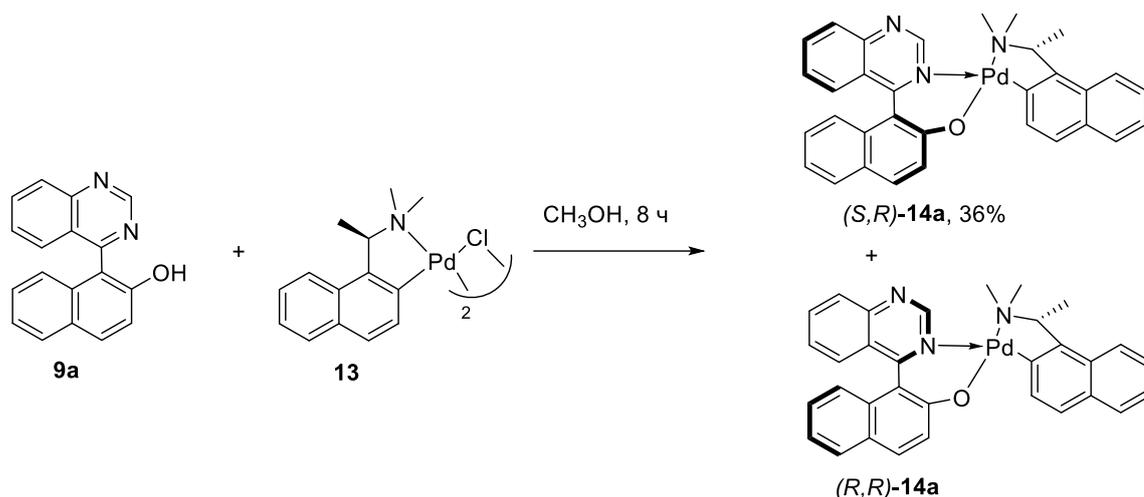
Наличие электронодонорных заместителей в нафтоле позволяет получать продукты с более высокими выходами от 65% для **7с** до 96% для **7х**. В случае электроноакцепторных заместителей продукты сочетания образуются с выходами 58-81%.

Предлагаемый метод  $S_N^H$  арилирования масштабируется, что практически важно при создании малотоннажных производств. Установлено, что при взаимодействии 2.0 г хиназолина и 2.2 г 2-гидроксинафталина образуется 3.68 г (88%) продукта окислительного сочетания.

Полученные гетеробиарилы **9а-ц** были выделены в виде рацемических смесей. Благодаря наличию хелатного узла *N,O*-лиганды могут участвовать в формировании новых металлокомплексов с перспективными люминесцентными и магнитными свойствами.

## 2.2. Разделение аксиально хиральных *N,O*-лигандов путем расщепления рацемической смеси

Один из широко используемых приемов для получения энантиомерно чистых веществ основан на расщеплении рацемической смеси при образовании диастереомеров. Разделение *N,O*-атропоизомерных гетеробиариллов было осуществлено при помощи хирального палладий-аминового комплекса **13** (Схема 2.7).



Установлено, что при взаимодействии лиганда **9a** и палладиевого димера **13** в соотношении 2 к 1 в метаноле образуется смесь диастереомеров (*S,R*)- и (*R,R*)-**14a**. Дробной перекристаллизацией из бутанона и диэтилового эфира получен диастереомерно чистый комплекс (*S,R*)-**14a**, структура которого подтверждена при помощи ЯМР, ИК-спектроскопии и РСА (рис. 6).

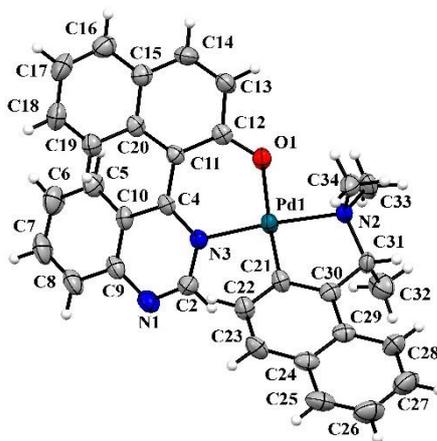


Рис. 6. Молекулярная структура (*S,R*)-**14a** в эллипсоидах тепловых колебаний с вероятностью 50%

Соединение (*S,R*)-**14a** является мооядерным комплексом, кристаллизующимся в хиральной ячейке. Тетракоординированный атом Pd имеет структуру плоского квадрата с отклонением менее чем на 0.12 Å. Расстояния связей Pd(1)-C(21) = 1.991 Å, Pd(1)-N(3) = 2.060 Å, Pd(1)-N(2) = 2.090 Å, Pd(1)-O(1) = 2.106 Å. Лиганды образуют с атомом Pd два хелатных кольца. Пятичленное хелатное кольцо имеет конформацию «конверт», а атом N(2) отклонен от плоскости Pd(1)C(21)C(30)C(31) на расстояние 0.624 Å. Шестичленное хелатное кольцо не является плоским и имеет конформацию «твист».

Молекулы гетеробиарильного лиганда являются неплоскими. Хиназолиновый цикл обращен к нафтильному фрагменту под углом 54°. Молекулы расположены стопками с

ориентацией вдоль оси 0b (рис. 7). Существенно укороченных межмолекулярных связей в кристалле не наблюдается.

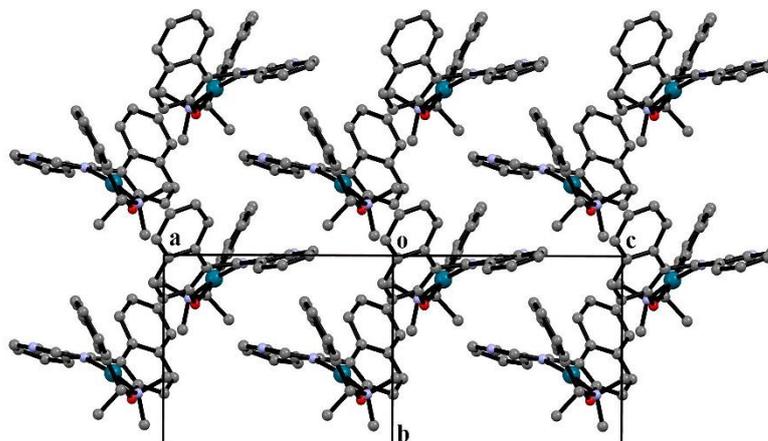


Рис. 7. Фрагмент упаковки молекул (*S,R*)-**14a**

Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии характерный квартет для H31 (рис. 6) наблюдается при 4.28 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) 6.4 Гц. Синглеты в области 2.73 м.д. и 2.95 м.д. соответствуют протонам при метиламино группах, дублет при 1.99 м.д. относится к протонам метила при асимметрическом атоме углерода. В слабом поле в диапазоне от 7.22 до 8.05 м.д. обнаружены сигналы нафтильных и гетероциклических протонов. Синглет в области 9.34 м.д. относится к протону при C2-атоме хиначолина. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР характерные сигналы метильных групп были обнаружены при 23.26, 46.60 и 53.37 м.д. Химический сдвиг асимметрического атома углерода составил 73.92 м.д.

Аксиально хиральный гетеробиарил (*S*)-**9a** был получен при разрушении палладацикла (*S,R*)-**14a** в присутствии 1,2-бис(дифенилфосфино)этана. Было обнаружено, что лиганд подвергается быстрой рацемизации с образованием смеси энантиомеров с соотношением 53:47 (ВЭЖХ анализ) спустя 12 ч после реакции. Вероятно, гидроксильный фрагмент не вызывает стерических затруднений и не оказывает существенного влияния на барьер вращения (гетеро)арильных заместителей.

### 2.3. Синтез *P,N*-хелатирующих лигандов на основе *N,O*-лигандах

Гемилабильные *P,N*-хелатирующие лиганды показали высокую эффективность в металлоорганическом катализе [153]. Наличие атома фосфора в полидентатных соединениях позволяет стабилизировать металлический центр в низком окислительном состоянии, в то время как  $\sigma$ -донорный азот делает металл более восприимчивым к реакциям окислительного присоединения. Ранее включение фосфинового остатка в процессе синтеза *QUINAP* осуществлялось в присутствии палладиевого катализатора через образование

фосфиноксидов [154]. Никель катализируемое фосфинирование сульфониловых производных стало альтернативным подходом к синтезу фосфиновых лигандов [155].

Известно, что сульфаты являются химическими эквивалентами галогенидов в катализируемых металлами кросс-сочетаниях. Модификация гидроксипроизводных **9е-к,м,о,п,с,х** в трифлаты **15а-к** была осуществлена в присутствии 1 экв. ангидрида трифторметансульфокислоты и 3 экв. 4-диметиламинопиридина (DMAP) в качестве основания в течение 8.0 ч при комнатной температуре (Схема 2.8). Получен ряд новых сульфонилованных гетеробиариллов с выходами от 77% до 91%.

Структура трифлатов **15а-к** была подтверждена при помощи ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В спектре  $^{19}\text{F}$  ЯМР сульфонилованных продуктов наблюдался синглет в области от -74.02 до -74.51 м.д. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР характерный кватер с химическим сдвигом от 112.56 м.д. и КССВ 320 Гц подтверждает наличие  $\text{CF}_3$ -группы в полученных образцах.

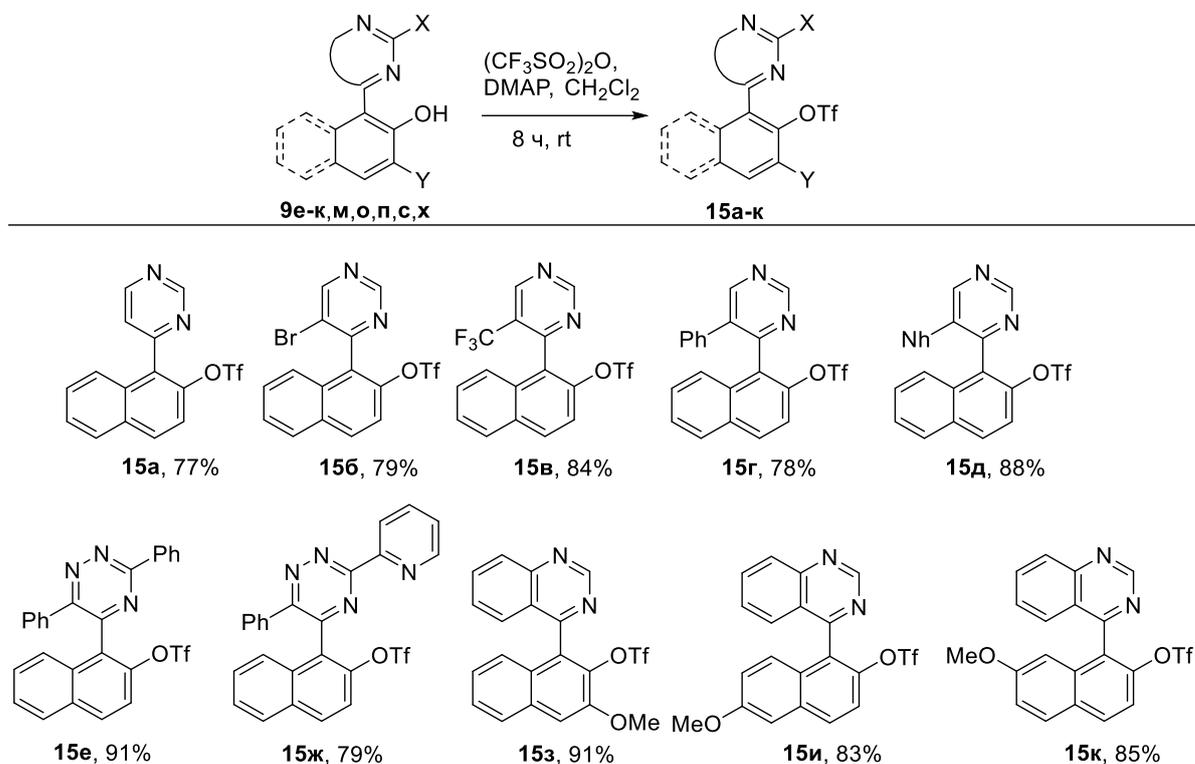


Схема 2.8

Согласно данным масс-спектрометрии для всех соединений были обнаружены пики молекулярных ионов. В ИК-спектрах характерные сигналы валентных колебаний S=O групп с высокой интенсивностью наблюдаются в области от 1130 до 1140  $\text{см}^{-1}$  и от 1200 до 1210  $\text{см}^{-1}$ .

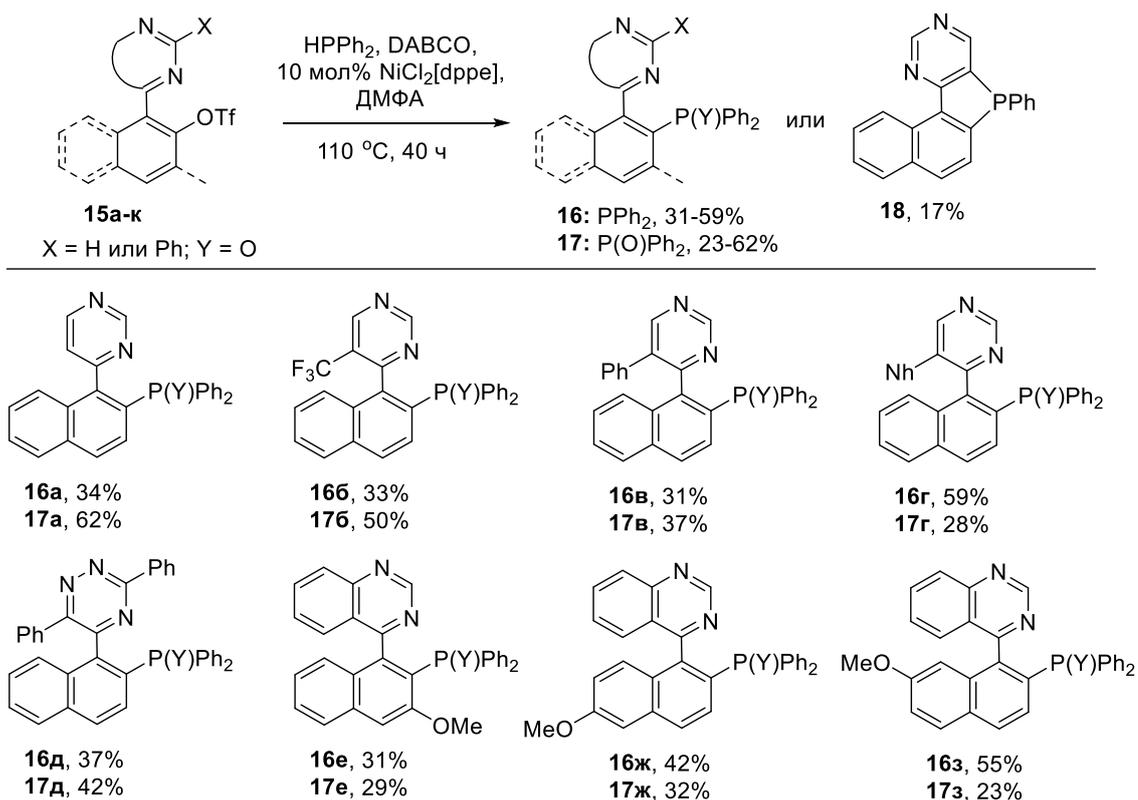


Схема 2.9

Ni-катализируемое фосфинирование трифлатов **15а-к** проводили в присутствии 4 экв. 1,4-диазобисцикло[2.2.2]октана (DABCO) и 1.2 экв.  $\text{HPPPh}_2$  в ДМФА (Схема 2.9). Было установлено, что целевые фосфины **16а-з** образуются с выходами от 31 до 59%. В качестве побочного продукта были получены фосфиноксиды **17а-з**. В случае галогенсодержащего производного **15б** происходит внутримолекулярная циклизация с образованием 7-фенилбензо[4,5]фосфиндоло[3,2-*d*]пиримидина **18** с 17% выходом. Такие фосфорсодержащие гетероциклы могут быть полезными для получения электрон-транспортного слоя в ОЛЕДах [156]. Ni-катализируемое фосфинирование оказалось неэффективным для трифлата **15ж**, вероятно, это связано с образованием устойчивых никелевых комплексов.

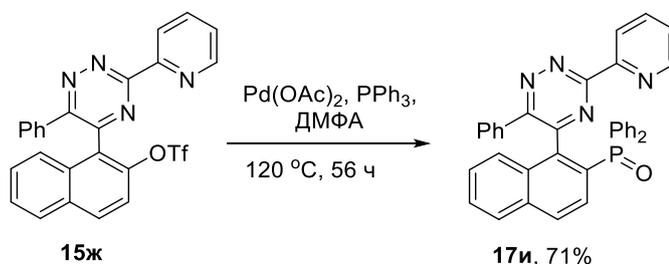


Схема 2.10

Превращение **15ж** в соответствующий полупродукт **17и** было осуществлено при взаимодействии с трифенилфосфином в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в течение 56 ч при  $120\text{ }^\circ\text{C}$

(Схема 2.10). Дезоксигенирование фосфиноксида **17и** под действием триметилсилилхлорида приводит к образованию фосфина **16и**.

Структура полученных *P,N*-лигандов была подтверждена при помощи РСА. Кристалл соединения **16д** был получен путем медленной диффузии  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  через слой гептана.

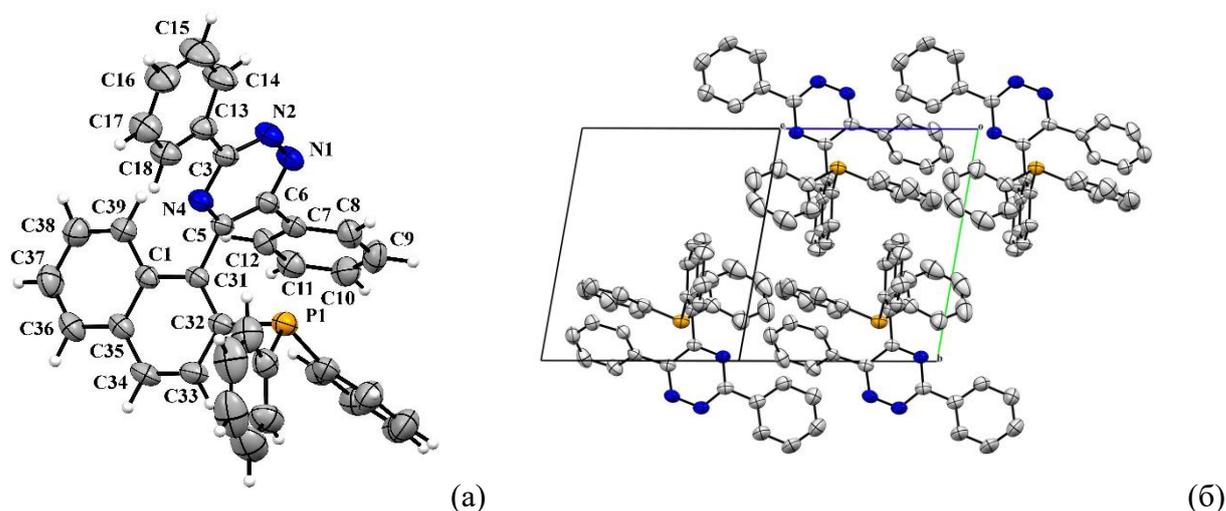


Рис. 8. (а) Молекулярная структура **16д** в эллипсоидах тепловых колебаний с вероятностью 50%; (б) Фрагмент упаковки молекул **16д**.

5-(2'-(Дифенилфосфин)нафталин-1'-ил)-(3,6-дифенил)-1,2,4-триазин **16д** кристаллизуется в триклинной системе, как смесь двух энантиомеров. Общая геометрия и нумерация атомов представлена на рис. 8. Длина связей  $\text{P}(1)\text{-C}(32) = 1.821(2)$ ,  $\text{C}(5)\text{-C}(31) = 1.491(2)$ ,  $\text{P}(1)\text{-C}_{\text{Ph}} = 1.818(2)$  и  $1.824(3)$  короче аналогичных связей в 1-(2'-(дифенилфосфин)нафталин-1'-ил)изохинолине от 0.007 до 0.022 Å.

Упаковка структуры **16д** образована слоями, расположенными перпендикулярно оси *a*, в которых молекулы уложены по искаженному квадратному мотиву. Расстояние  $\text{P}\dots\text{P}$  в стопках составляет 12.65 Å. В кристаллической упаковке присутствуют несколько межмолекулярных контактов:  $d(\text{H}11\text{..H}36) = 2.37$  Å,  $d(\text{N}2\text{..H}34) = 2.72$  Å,  $d(\text{H}10\text{..C}38) = 2.76$  Å,  $d(\text{H}10\text{..C}39) = 2.89$  Å. Диэдральный угол между гетероциклом и нафталином составляет 78.3°.

Согласно данным  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии сигнал  $^{31}\text{P}$  в виде синглета для соединений **16** регистрируется в области от -12.91 до -15.84 м.д., и в слабом поле от 27.61 до 29.97 м.д. для производных **17**.

Полученные гетеробиарилы **16а-з** были выделены в виде рацемических смесей. Благодаря наличию хелатного узла и аксиальной хиральности *P,N*-лиганды являются перспективными аналогами коммерчески доступного *QUINAP*.

## 2.4. Разделение аксиально хиральных *P,N*-лигандов путем расщепления рацемической смеси

Для получения энантимерно обогащенных образцов было осуществлено разделение рацемических *P,N*-лигандов **16ж,з** при помощи оптически активного палладий-аминового комплекса **13**.

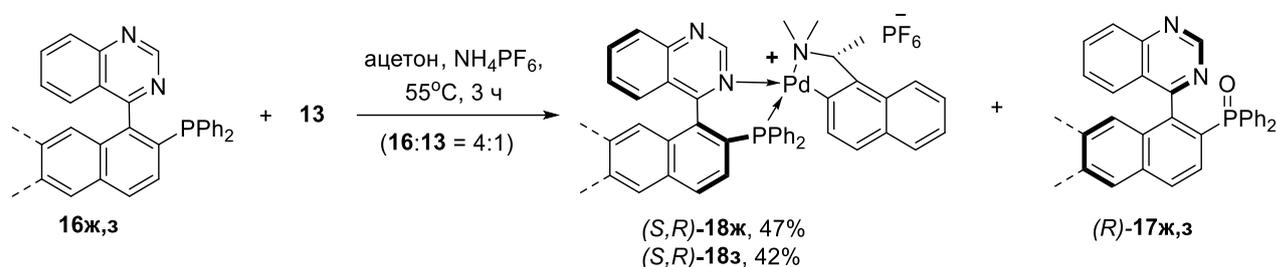


Схема 2.11

Установлено, что взаимодействие гетеробииарила с (+)-ди-хлоробис[*(R)*-диметил(1-(1-нафтил)этил)аминато-*C2,N*]дипалладием(II) **13** в соотношении 2:1 в метаноле приводит к образованию смеси диастереомеров (1:1), как и при разделении *N,O*-лиганда. *Стереоселективное* проведение реакции может быть осуществлено в ацетоне при использовании 4-кратного избытка субстрата с получением одного палладацикла  $(S,R)$ -**18** (Схема 2.11).

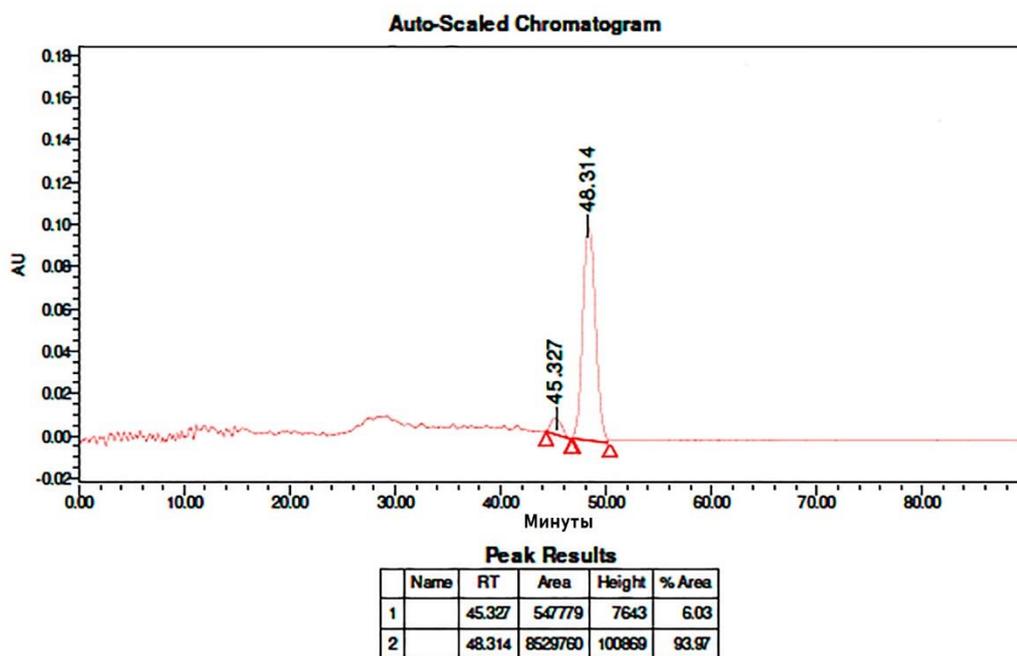


Рис. 9. СФХ анализ  $(R)$ -**17з**

В результате кинетического разделения непрореагировавший лиганд был выделен в виде обогащенного фосфиноксида  $(R)$ -**17ж,з**. Так, для производного  $(R)$ -**17з** соотношение энантимеров согласно СФХ анализу составило 94:6 (рис. 9). Палладациклы  $(S,R)$ -**18ж,з** были получены в диастереомерном чистом виде при дробной кристаллизации из смеси

бутанон-диэтиловый эфир и охарактеризованы ЯМР, ИК-спектроскопией. Конфигурация (*S,R*)-**18з** установлена методом PCA (на основании известной конфигурации хирального центра в производном **13**) (рис. 10).

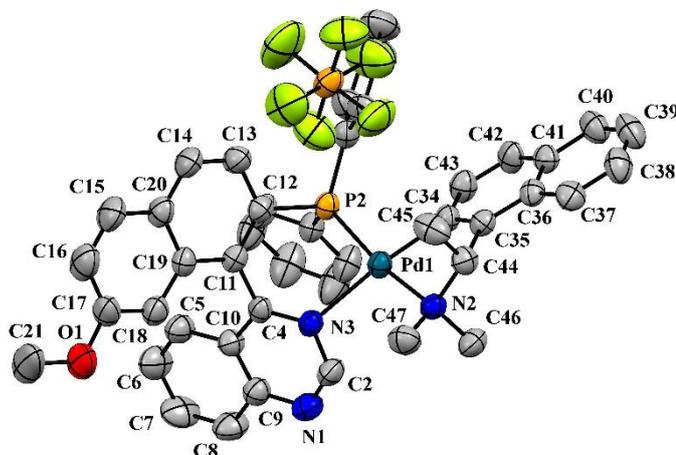


Рис. 10. Молекулярная структура (*S,R*)-**18з** в эллипсоидах тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода исключены для ясности.

Соединение (*S,R*)-**18з** является мооядерным комплексом, кристаллизующимся в  $P2_12_12_1$  пространственной группе орторомбической сингонии. Тетракоординированный атом Pd имеет структуру плоского квадрата с отклонением менее чем на 0.25 Å. Расстояния связей Pd(1)-C(34) = 2.008 Å, Pd(1)-N(2) = 2.156 Å, Pd(1)-N(3) = 2.225 Å, Pd(1)-P(2) = 2.236 Å. Лиганды образуют с атомом Pd два хелатных кольца. Пятичленное хелатное кольцо имеет конформацию «конверт», а атом N(2) отклонен от среднеквадратичной плоскости Pd(1)C(34)C(35)C(44) на расстояние 0.778 Å. Шестичленное хелатное кольцо не является плоским и имеет конформацию «твист». Хиназолиновый цикл обращен к нафтильному фрагменту под углом 61°. В кристалле наблюдаются несколько межмолекулярных C-H...F контактов с расстоянием от 2.454 Å до 2.642 Å.

Энантиомерные лиганды (*S*)-**16ж,з** были получены при разрушении соответствующих диастереомеров (*S,R*)-**18ж,з** в присутствии 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppe) в дихлорметане в течение 3.0 ч (Схема 2.12).

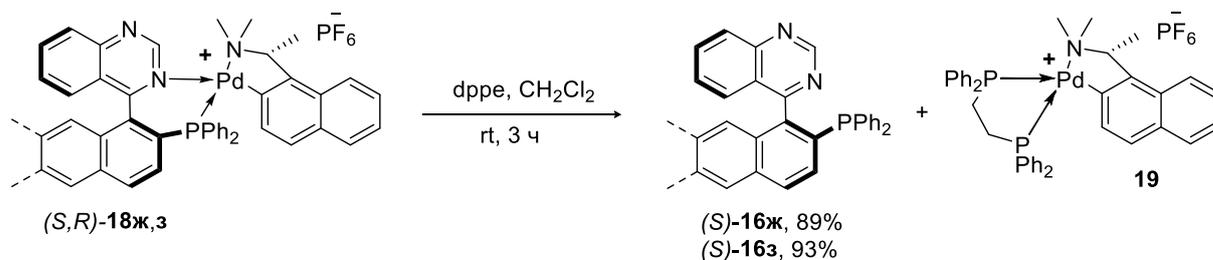


Схема 2.12

Определение энантиомерного избытка (ee) было осуществлено при помощи СФХ анализа, основные данные которого представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Данные СФХ анализа

Лиганд	Колонка	Элюент	$\tau$ , (мин)	е <sub>е</sub> , %
( <i>S</i> )- <b>16ж</b>	Lux Amylose-2	CO <sub>2</sub> :метанол 70:30	10.67	99.0
( <i>S</i> )- <b>16з</b>	ChiralCel ODH	CO <sub>2</sub> :метанол 85:15 + 0.25 мл/с Et <sub>2</sub> NH	45.80	100.0

Таким образом, был разработан метод кинетического разделения аксиально хиральных гетеробиариллов **16ж,з**. Полученные атропоизомеры (*S*)-**16ж,з** были исследованы в асимметрическом Pd-катализируемом аллильном алкилировании.

#### 2.4.1. Исследование (*S*)-**16ж,з** в асимметрическом синтезе

Асимметрическое аллильное алкилирование (асимметрическая реакция Тсуи-Троста), катализируемое переходными металлами, обеспечивает эффективную стратегию образования четвертичных стереогенных центров. Реакция включает нуклеофильное замещение уходящей ацетильной группы под действием аллилпалладий(II)хлорида и хиральных лигандов.

Было исследовано, что выделенные палладиевые диастереомеры (*S,R*)-**14а** и (*S,R*)-**18ж,з** оказались каталитически неактивны в асимметрическом аллильном алкилировании. А в отсутствие оптически активных лигандов не наблюдается стереоселективность. Поэтому в модельном взаимодействии 1,3-дифенил-2-пропенилацетата **20** и диэтилмалоната **21** была изучена асимметрическая индукция хиральных гетеробиариллов (*S*)-**16ж,з** (Схема 2.13).

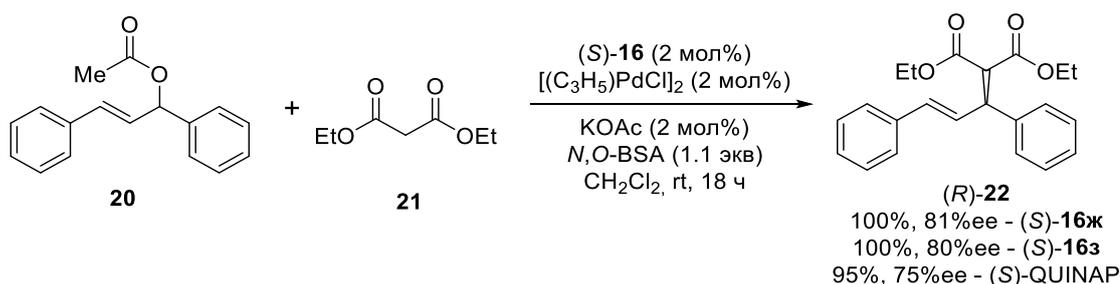


Схема 2.13

Палладиевый катализатор был приготовлен *in situ* из аллилпалладийхлорида (II) и соответствующего лиганда в соотношении 1:1. Установлено, что использование (*S*)-**16ж,з** приводит к полной конверсии исходного 1,3-дифенил-2-пропенилацетата **20** с количественным образованием диэтил[(*IR,2E*)-1,3-дифенилпропен-2-ил]малоната **22** и энантиомерным избытком (е<sub>е</sub>) большим, чем для коммерчески доступного (*S*)-QUINAP.

Определение энантиомерного избытка (ee) было осуществлено при помощи СФХ анализа (рис. 11).

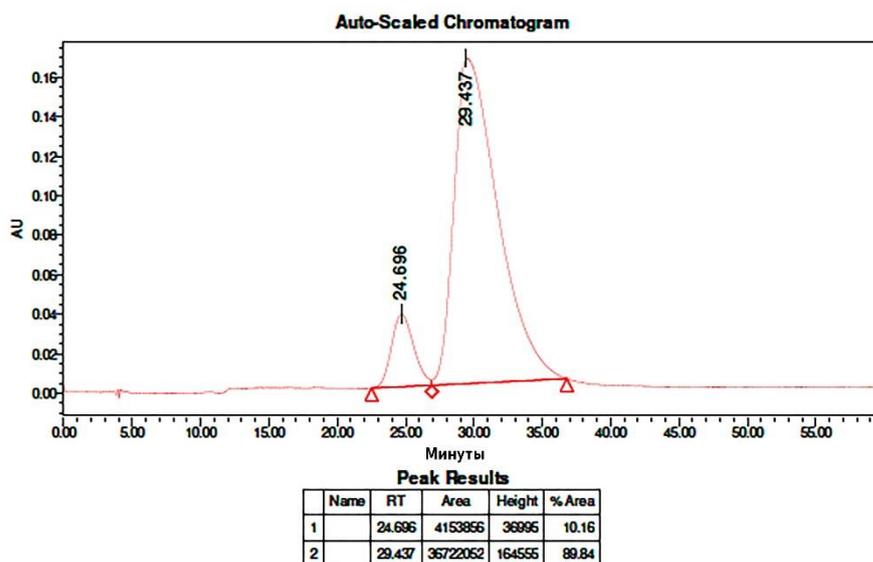


Рис. 11. СФХ спектр (*R*)-**22**

Конфигурация диэтил[(*1R,2E*)-1,3-дифенилпропен-2-ил]малоната **22** установлена на основании данных поляриметрического анализа и соответствующих литературных сведений.

## 2.5. Исследование координационных свойств *N,O*-лигандов\*

Одним из многообещающих направлений использования триазиновых лигандов является разделение редкоземельных элементов методом жидкостной экстракции из ядерного топлива [157]. Производные 2,6-бис-(1,2,4-триазин-3-ил)пиридины демонстрируют селективность в отношении актиноидов по сравнению с лантаноидами, имеют высокую растворимость и соответствуют принципу “CHON” [158]. Образование цветных и устойчивых хелатных комплексов с 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазином, подобно 2,2'-бипиридину, позволяет определять аналитическими методами наличие ионов Fe(II), Cd(II), Hg(II) и других металлов в сточных водах [159]. Кроме этого, комплексы Cu(II), Ni(II), Zn(II) на основе 3,5,6-тризамещенных 1,2,4-триазинов показали противоопухолевую активность в отношении раковых MCF-7 клеток [160]. Модификация триазинового цикла электронодонорными или акцепторными заместителями в различные положения является привлекательной особенностью для управления спиновым состоянием хелатного иона металла и перспективным подходом в разработке новых магнитных материалов [161].

\* Выражаю искреннюю признательность д.х.н. М.А. Кискину (Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва) за помощь при выполнении исследований по разделу 2.5 и 2.5.1

Включение 2-нафтола в 5-положение 3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазина (**6o**) приводит к появлению донорного центра, способного участвовать в образовании хелатов, а также выполнять мостиковую функцию между металлоцентрами.

Для изучения координационных свойств было осуществлено взаимодействие лиганда **9o** с пивалатами кобальта, меди и цинка при кипячении в ацетонитриле с образованием биядерных комплексов **24a-в** (Схема 2.14).

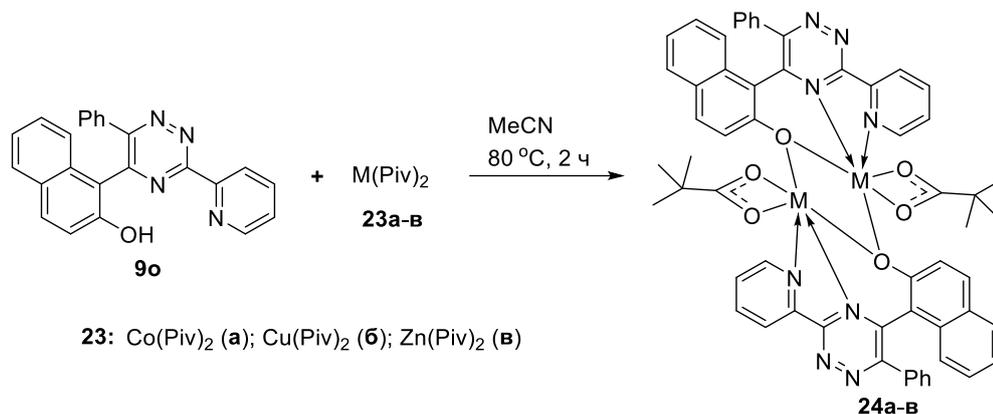


Схема 2.14

Полученные продукты были выделены при перекристаллизации в виде монокристаллов от оранжевого до темно-вишневого цвета. Структура соединений **24a-в** была установлена на основании ИК, УФ-спектроскопии, данных элементного анализа и РСА. В ИК-спектре биядерных комплексов наблюдались характерные полосы поглощения в области 3422–2864 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям карбоксильных групп пивалинового фрагмента.

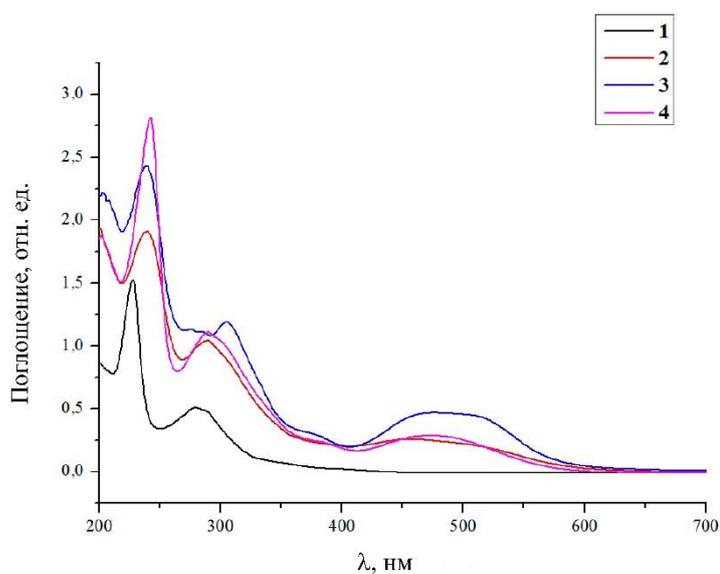


Рис. 12. УФ-спектры поглощения растворов **9o** (1), **24a** (2), **24b** (3), **24c** (4) в ацетонитриле ( $C = 2.5 \cdot 10^{-5}$  M).

УФ-спектры поглощения были записаны в растворе ацетонитрила в диапазоне от 200 до 700 нм (рис. 12). Полученные результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Данные УФ-спектроскопии

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ . (нм) ( $\varepsilon/10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>9o</b>	228 (6.1); 279 (2.0)
<b>24a</b>	240 (7.6); 289 (4.2); 456 (1.0)
<b>24б</b>	238 (9.7); 274 (4.5); 305 (4.7); 475 (1.9)
<b>24в</b>	243 (11.2); 289 (4.4); 472 (1.1)

Установлено, что лиганд **9o** имеет две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 228 и 279 нм, первая из которых относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу, а вторая описывает  $n \rightarrow \pi^*$  переход, связанный с переносом неподеленных пар, расположенных при атомах N и O. Комплексы **24a-в** демонстрируют три интенсивные полосы поглощения, смещенные в длинноволновую область примерно на 10-15 нм. Полоса поглощения в диапазоне 456-475 нм относится к переносу заряда лиганд–металл.

Молекулярные структуры соединений **24a-в** были установлены методом РСА. Монокристаллы были получены при кристаллизации из раствора ацетонитрила в случае **24a,б** и медленной диффузией дихлорметана через слой гептана для **24в**. Данные основных структурных параметров представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Выбранные межатомные расстояния, длина связи и углы

Комплекс	M...M, Å	M-O( $\mu_2$ -O), Å	M-O(O <sub>2</sub> CR), Å	M-N, Å	M-O( $\mu_2$ -O)-M, °
<b>24a</b>	3.1842(7)	2.004(2)– 2.102(2)	2.058(2)– 2.173(2)	2.110(2)– 2.116(2)	101.68(8)
<b>24б</b>	3.310(1)	1.915(4)– 2.487(4)	1.955(4)– 2.469(4)	1.964(5)– 2.001(5)	96.6(2)
<b>24в</b>	3.1720(8)	2.040(3)– 2.108(3)	2.103(3)– 2.174(3)	2.117(4)– 2.174(4)	99.59(12), 99.91(12)

Структура  $[\text{Co}_2(\text{Piv})_2(\text{L})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  (**24a**) является centrosymmetric димером (рис. 13). Каждый атом металла имеет октаэдральное окружение ( $\text{CoN}_3\text{O}_3$ ). Кобальт координирует тридентатный лиганд **9o** через O(1), N(3) и N(4) атомы, вместе с мостиковым атомом кислорода O(1a) ( $a = 1-x, 1-y, 1-z$ ) от второго лиганда и хелатирующую

карбокисьную группу. Расстояние между двумя атомами кобальта составляет 3.18 Å, а угол между Co(1)-O(1)-Co(1a) равен 101.7°. Пиридиновый фрагмент обращен к триазиновому на 6.7°, а фенил на 43.1°. Угол между нафтильным и триазиновым фрагментами составляет 42.5°.

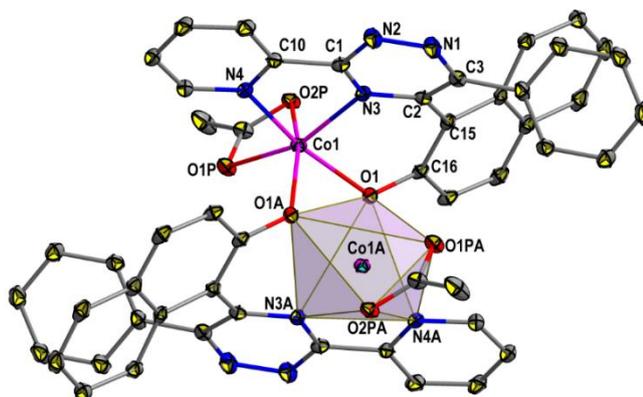


Рис. 13. Молекулярная структура **24a** и геометрия Co октаэдра. Атомы водорода и *tert*-бутильный фрагмент исключены для ясности.

В кристалле наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг между пиридиновым и триазиновым фрагментами. Самое короткое расстояние между атомами N(3) и C(13b) ( $b = 2-x, 1-y, 1-z$ ) составляет 3.382(4) Å. Эти взаимодействия приводят к образованию супрамолекулярной цепи вдоль оси *a* (рис. 14).

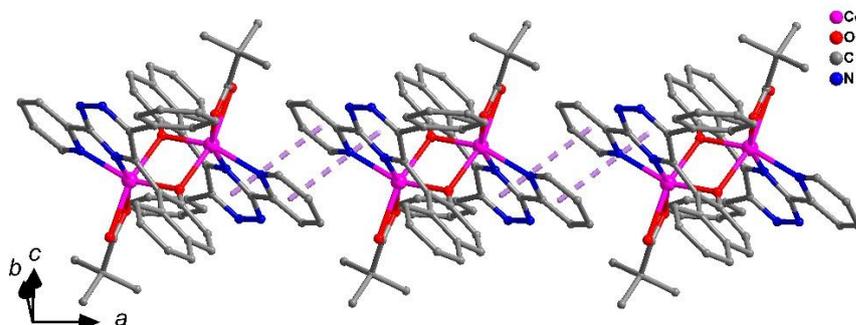


Рис. 14. Фрагмент упаковки молекул комплекса **24a**

Структура  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_2(\text{L})_2]$  (**246**) является центросимметричным димером (рис. 15a). Поскольку ион Cu(II) подвержен эффекту Яна Теллера, его координационное окружение искажено (рис. 15б). Удлинение расстояний наблюдается между металлом и аксиальными атомами (Cu(1)-O(1a) 2.49 Å ( $a = 1,5-x, 1,5-y, 1-z$ ) и Cu(1)-O(2P) 2.47 Å) в октаэдре  $\text{CuN}_3\text{O}_3$ .

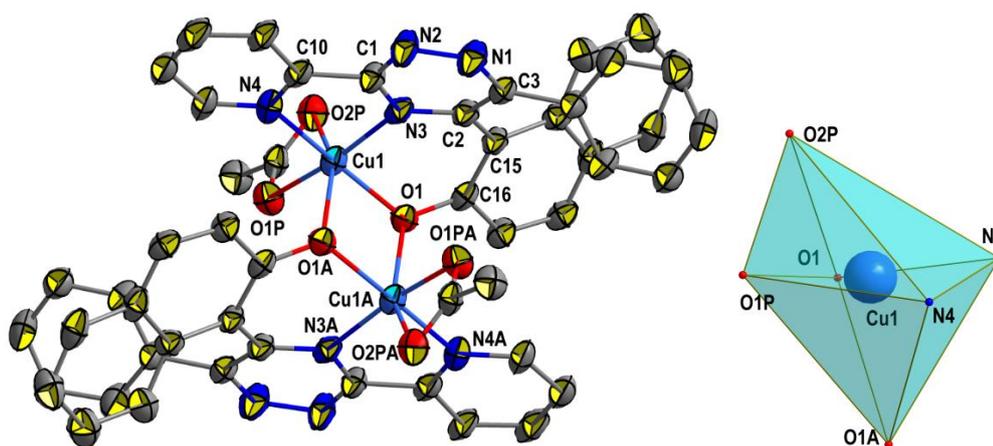


Рис. 15. (а) Молекулярная структура **246**; (б) геометрия Cu октаэдра. Атомы водорода и *трет*-бутильный фрагмент исключены для ясности.

Расстояние между двумя атомами меди составляет 3.31 Å, а угол между Cu(1)-O(1)-Cu(1a) равен 96.7°. Пиридиновый фрагмент обращен к триазиновому на 6.2°, а фенил на 37.4°. Угол между нафтильным и триазиновым фрагментами составляет 42.3°.

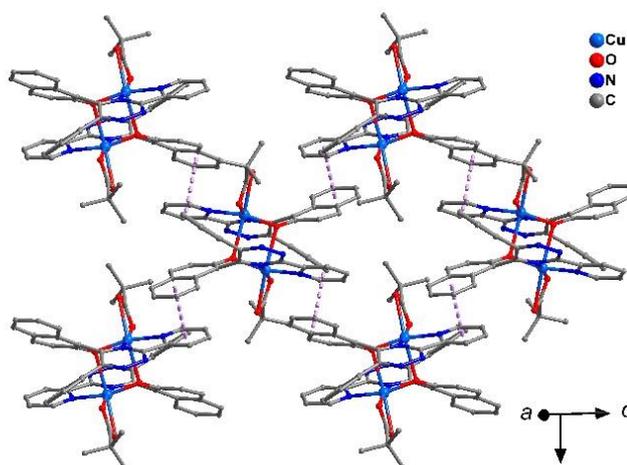


Рис. 16. Фрагмент упаковки молекул комплекса **246**

В кристалле наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг между пиридиновым и нафтильным фрагментами. Самое короткое расстояние между атомами C(6) и C(28b) ( $b = x, 1-y, -0.5+z$ ) составляет 3.321(10) Å. Эти взаимодействия приводят к образованию супрамолекулярной цепи вдоль оси  $bc$  (рис. 16).

Комплекс цинка,  $[Zn_2(Piv)_2(L)_2]$  (**24в**), кристаллизуется в виде сольвата с одной молекулой  $CH_2Cl_2$ . Два атома Zn имеют октаэдрическое координационное окружение ( $ZnN_3O_3$ ) и не являются кристаллографически эквивалентными (рис. 17).

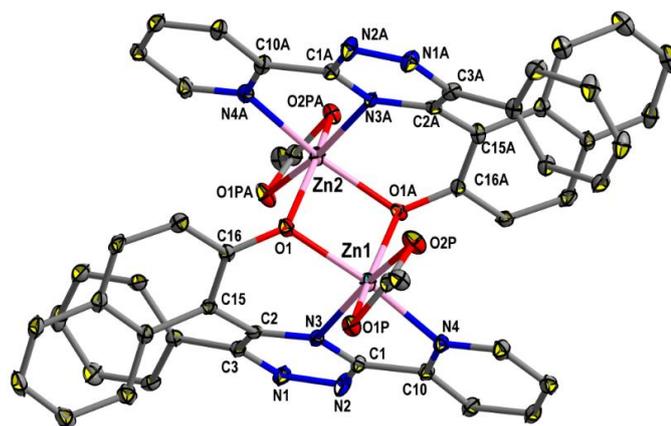


Рис. 17. Молекулярная структура **24в**. Атомы водорода и *tert*-бутильный фрагмент исключены для ясности.

Расстояние между двумя атомами цинка составляет 3.17 Å, а углы между Zn(1)-O(1)-Zn(2) и Zn(1)-O(1A)-Zn(2) соответственно равны 100.0° и 99.5°. Пиридиновый фрагмент обращен к триазиновому на 10.1° и 8.5°. Углы между фенильными и триазиновыми фрагментами составляют 38.4° и 34.2°, а между нафтильными и триазиновыми 46.8° и 47.2°.

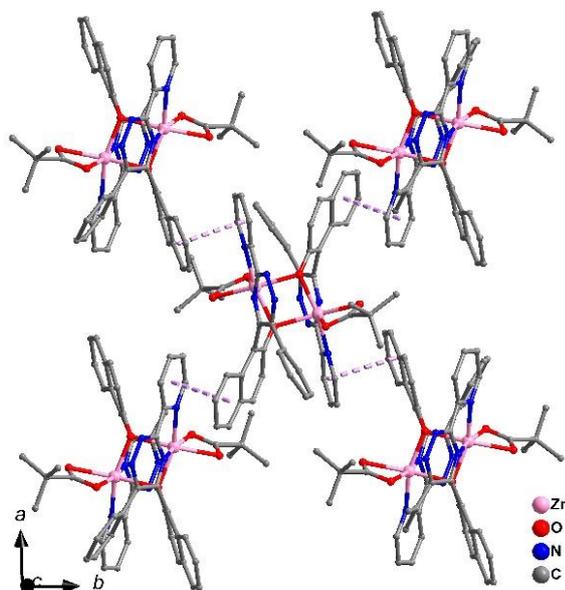


Рис. 18. Фрагмент упаковки молекул комплекса **24в**

В кристалле наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг между пиридиновым и триазиновым фрагментами одной молекулы и нафтильным фрагментом другой. Самое короткое расстояние между атомами C(44) и C(5b) ( $b = 1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ) составляет 3.377(8) Å. Эти взаимодействия приводят к образованию супрамолекулярной цепи вдоль оси *ab* (рис. 18).

Структуры описанных соединений имеют аналоги из числа биядерных комплексов переходных металлов и полидентатных лигандов, содержащих феноксильную группу в мостиковом режиме [162].

### 2.5.1. Исследование магнитных свойств комплексов **24a,б**

Данные твердотельной магнитной восприимчивости ( $\chi_M$ ) при переменной температуре (2–300 К) в приложенном поле 5 кЭ были получены на поликристаллических образцах соединений **24a** и **24б** (рис. 19).

Значение  $\chi_M T$  при 300 К составляет  $6.52 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$  для комплекса **24a**, что значительно выше, чем ожидаемое значение для двух невзаимодействующих высокоспиновых ионов Co(II) ( $3.75 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ ). Высокое  $\chi_M T$  значение может быть вызвано вкладом орбитальных моментов в общий магнитный момент ионов Co(II). Понижение температуры до 100 К не вызывает существенных отклонений величины магнитной восприимчивости, в то время как дальнейшее снижение до 12 К приводит к увеличению  $\chi_M T$  до  $7.42 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ , а при 2 К уменьшается до  $5.34 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$  (рис. 19, линия 1). Принимая во внимание, что Co-Co связывается через два атома O (Co...Co 3.184 Å), то обменные взаимодействия Co-Co, вероятно, вносят вклад в магнитное поведение комплекса.

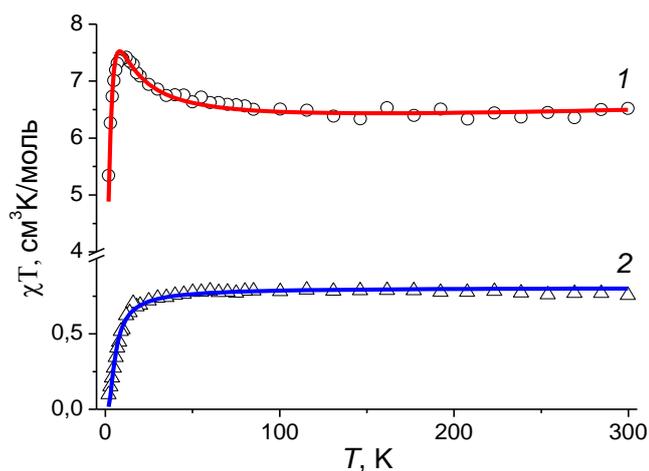


Рис. 19. Графики зависимости  $\chi_M T$  от  $T$  для **24a** (1) и **24б** (2)

Зависимость  $\chi_M T$  от  $T$  рассчитывалась в рамках спинового гамильтониана (1), который непосредственно учитывал расщепление в нулевом поле (ZFS) электронных уровней Co(II). Такое ZFS можно рассматривать как осевую составляющую расщепления, вызванную спин-орбитальной связью [163].

$$\hat{H} = -2JS_1S_2 + D_1(\hat{S}_{1z}^2 - \frac{1}{3}S_1(S_1 + 1)) + D_2(\hat{S}_{2z}^2 - \frac{1}{3}S_2(S_2 + 1)) + g_1\beta\hat{S}_1 \cdot H + g_2\beta\hat{S}_2 \cdot H \quad (1)$$

где  $D_i$  являются скалярными параметрами расщепления в нулевом поле ( $D_1 = D_2 = D$  благодаря их структурной эквивалентности),  $J$  — изотропная константа обменного взаимодействия между ионами Co.

Определение параметров моделирования проводилось методом полноматричной диагонализации в программе Mjöllnir [164]. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных получены при  $J = 1.2(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $D = -2.8(2) \text{ см}^{-1}$ ,  $g(\text{Co}_z) = 2.0023$  (fixed),  $g(\text{Co}_{xy}) = 2.80(2)$ ,  $\text{tip} = 9 \cdot 10^{-4}$  ( $R^2 = 2.9 \cdot 10^{-4}$ ).

Данные для соединения **246** показывают, что в комплексе присутствуют очень слабые антиферромагнитные взаимодействия ионов Cu(II). Значение  $\chi_{MT}$  при 300 К составляет  $0.76 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ , что хорошо согласуется с ожидаемым для двух невзаимодействующих спинов  $S = 1/2$ , предполагая, что  $g = 2$  ( $0.75 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ ), оно не меняется при охлаждении примерно до 50 К, но снижается и достигает  $0.10 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$  при 2К (рис. 18, линия 2). Экспериментальные магнитные данные были аппроксимированы, используя уравнение Bleaney–Bowers для биядерных комплексов Cu(II) [165]. Наилучшие параметры соответствия были найдены для  $J = -3.64(3) \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 2.07(6)$  ( $R^2 = 7.0 \cdot 10^{-4}$ ). Значение g-фактора в приближении близко к значению, полученному из ЭСР эксперимента.

Низкое значение  $J$  параметра в **246** можно объяснить особенностями его строения. В работе [166] для фрагментов  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  было показано, что Cu-O (апикальное) расстояние определяет величину обменного взаимодействия. Увеличение Cu-O (апикальное) расстояния (с 2.221 до 2.399 Å) приводит к снижению эффективности обменных взаимодействий между ионами Cu(II) в димерах (с  $-54.2$  до  $-0.39 \text{ см}^{-1}$ ). Причина этого эффекта заключается в том, что один электрон на каждом ионе меди находится в основном на орбиталях  $d_{x^2-y^2}$ , и ожидается, что взаимодействие между магнитными орбиталями ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ) двух атомов меди будет незначительным [167].

### 2.5.2 ЭПР исследования комплекса **246**<sup>†</sup>

ЭПР спектры **246** получены при комнатной температуре в X-диапазоне ( $\nu_{\text{mw}} \approx 9.677$  ГГц) и Q-диапазоне ( $\nu_{\text{mw}} \approx 34.177$  ГГц) (рис. 20).

Спектр ЭПР в X-диапазоне (рис. 20а) показывает слабо разрешенную спектральную особенность в центральном магнитном поле. В дополнении слабый переход с  $\Delta m_s = 2$  обнаружен в половине магнитного поля, что является отпечатком димерной системы с полным спином  $S = 1$  (увеличено на вставке а). Спектр ЭПР в непрерывном режиме в Q-диапазоне (рис. 20б) сложен, и сигнал полуполя не может быть измерен. В целом эти наблюдения показывают, что расщепление в нулевом поле (ZFS) в **246** довольно слабое, сравнимое с расщеплением из-за g-анизотропии.

---

<sup>†</sup> Выражаю искреннюю признательность д.ф.-м.н. М.В. Федину (Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск) за помощь при выполнении исследований по разделу 2.5.2.

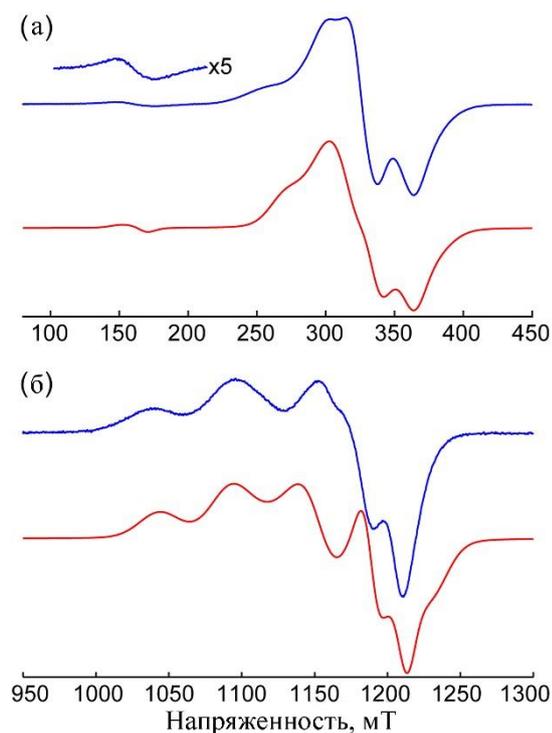


Рис. 20. (а) Спектры ЭПР в X-диапазоне, измеренные при комнатной температуре; (б) Спектры ЭПР в Q-диапазоне, измеренные при комнатной температуре. Эксперимент – синий график, моделирование – красный график. Спектры нормированы.

Данные магнитной восприимчивости продемонстрировали, что обменная связь между двумя ионами Cu(II) в димере относительно слабая и составляет около  $\sim 3 \text{ см}^{-1}$ . Чаще всего оксомостиковые димеры Cu(II) или подобные «лопастные» звенья демонстрируют гораздо более сильные обменные взаимодействия, порядка  $100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$  [168]. Это также приводит к сильному вкладу анизотропного обмена в расщепление в нулевом поле и заметным значениям ZFS около  $\sim 0.3\text{--}1.0 \text{ см}^{-1}$ . Однако, в вышеупомянутых случаях, отдельные ионы соединены мостиком через экваториальные лиганды, обеспечивая значительное распространение электронной плотности между двумя соответствующими  $d_{x^2-y^2}$  орбиталями. Соединение **246** имеет отличительную структуру, где каждый из двух атомов кислорода в мостиковых лигандах экваториален по отношению к одному из Cu(II) и апикален по отношению к другому. Поэтому обменное взаимодействие в димере необычно мало, и, как следствие, величина ZFS также довольно мала. Предполагается, что в этом случае ZFS будет определяться диполь-дипольным вкладом между двумя спинами Cu(II). Для расстояния Cu-Cu ( $3.31 \text{ \AA}$ ) значение D в приближении точечного диполя составляет  $\approx 75 \text{ мТл}$ , что сравнимо с шириной спектра ЭПР в X-диапазоне.

Спектры X- и Q-диапазонов были теоретически смоделированы с использованием одного и того же набора параметров. Направление Cu-O (апикальные), которое обозначаем

осью  $Z$ , коллинеарно для двух ионов меди, поэтому их отдельные  $g$ -тензоры также считаются коллинеарными. Направление Cu-Cu имеет угол  $\approx 35^\circ$  к оси  $Z$ , что означает, что  $D$ -тензор не коллинеарен  $g$ -тензору, а наклонен на  $\approx 35^\circ$ . Принимая это во внимание и пренебрегая для простоты сверхтонкими взаимодействиями с ядрами  $^{63}\text{Cu}$ , набор параметров для моделирования данных X- и Q-диапазонов выглядит следующим образом:  $g = [2.04 \ 2.05 \ 2.28]$ ,  $D = 45 \text{ мТс}$  ( $0.042 \text{ см}^{-1}$ ),  $E/D = 0.26$ , где  $D$  и  $E$  имеют свои обычные значения скалярных параметров  $D$ -тензора. Несмотря на то, что данные теоретических расчетов и эксперимента хорошо согласуются, возможность моделировать спектры в двух частотных диапазонах с использованием одних и тех же параметров является достоверным фактом полученных параметров.

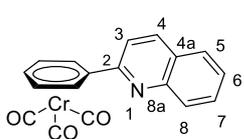
В результате исследования магнитных свойств установлено, что магнитное поведение комплекса **24a** определяется путем слабого ферромагнитного обменного взаимодействия между атомами Co. Удлинение расстояния Cu-O(апикальное) ( $2.49 \text{ \AA}$ ) во фрагменте  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  в производном **24b** приводит к снижению эффективности обменных взаимодействий между двумя ионами Cu(II), что хорошо согласуется с поведением  $\chi_{\text{MT}}$  и анализом спектров ЭПР в X- и Q-диапазонах.

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400, 600 МГц),  $^{13}\text{C}$  (100, 150 МГц),  $^{19}\text{F}$  (376, 564 МГц),  $^{31}\text{P}$  (162, 243 МГц) записаны на спектрометре Bruker AVANCE-400, Bruker AVANCE-600 в ДМСО- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{MeOH}-d_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ,  $\text{CD}_3\text{COOD}$ . Химические сдвиги приведены в м.д. с использованием ТМС (ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CCl}_3\text{F}$  (ЯМР  $^{19}\text{F}$ ), 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ) в качестве внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия представлены в Гц. Значение  $R_f$  измерено на пластинах с закрепленным слоем Poligram Alox N/UV254 (Macherau-Nagel). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов **4л**, **5з**, **14а**, **16д**, **18з**, **24а-в** был выполнен на дифрактометрах «XcaliburEos», «Xcalibur 3», Bruker APEX II, используя стандартную процедуру (МоК-облучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование с шагом  $1\sigma$ ) [169]. Во время сбора данных кристалл выдерживался при 150.00 (10) К, применялась эмпирическая поправка на поглощение [170]. Структуры были решены прямым методом с помощью программы ShelXS и уточнены с помощью пакета уточнения ShelXL с использованием минимизации наименьших квадратов [171]. EI-MS спектры регистрировали масс-спектрометром Shimadzu GC - 2010 «Plus» с использованием метода ионизации электронным ударом (EI). Для колоночной хроматографии был применен силикагель 60 фирмы «Merck» (0.063–0.200 мм). Элементный анализ проводился на элементном анализаторе CHN PE 2400, с. II «Perkin Elmer Instruments». Показатель точности (границ абсолютной погрешности)  $\pm 0.3\%$ . ИК спектры были записаны на PerkinElmer Spectrum-65LS FT-IR в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Углы вращения были измерены на PerkinElmer Instruments Model 343 plus Polarimeter. Аналитическая ВЭЖХ (Smartline, Knauer, Berlin, Germany) и СФХ (Waters Corporation, Milford, MA, USA) были выполнены, используя хиральные колонки. УФ спектры были записаны на Perkin-Elmer Lambda 35 спектрофотометре. ЭПР измерения были выполнены на Bruker Elexsys E580 X/Q-band ЭПР спектрометре в режиме непрерывной волны. Моделирование ЭПР спектров осуществлены в EasySpin [172]. Данные магнитной восприимчивости были получены на Quantum Design PPMS-9 в диапазоне температур от 1.8 до 300 К в приложенном поле 5 кЭ. 3,6-Дифенил-1,2,4-триазин (**1л**) [173], 3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (**1м**) [174], хиनाзолины (**6б,в**) [175], 5-фенилпиримидин (**6и**) и 5-(нафталин-1-ил)пиримидин (**6к**) [176], 2-хлор-5-бром-пиримидин (**6л**) [177], 3,6-дифенил-1,2,4-триазин-*N*-оксид (**6н**) [178], (+)-ди- $\mu$ -хлорбис[(*R*)-диметил(1-(1-нафталин)этил)амино- $\text{C}_2\text{N}$ ]дипалладий (**II**) (**13**) [179],  $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$  **23а** [180],  $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$  **23б** [181],  $[\text{Cu}(\text{Piv})_2]_n$  **23в** [182] были получены согласно ранее описанным методикам. Растворители были приобретены из коммерческих источников, высушены и очищены согласно стандартным процедурам перед использованием.

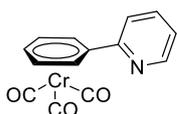
## Общая процедура синтеза азинилбензолхромтрикарбониллов 5а-м

К раствору бензолхромтрикарбонила (1.0 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл) в колбе Шленка при помощи шприца были последовательно добавлены ТМЕДА (1.1 ммоль) и *n*-BuLi (1.6 М раствор в гексане, 1.1 ммоль) при -78 °С. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин в атмосфере аргона. После раствор гетероцикла (2.0 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл) был добавлен при помощи шприца и реакцию оставили перемешиваться при -20 °С на 2 ч. По окончании времени добавляли раствор DDQ (1.1 ммоль) в ТГФ (5 мл). Полученная суспензия фильтруется через слой окиси алюминия и промывается этилацетатом (50-100 мл). Фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток очищали колоночной хроматографией, используя соответствующий элюент.

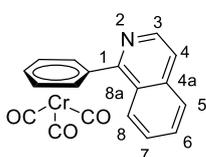


**Хинолин-2-илбензолхромтрикарбонил (5а).** Оранжевый порошок.

Выход 0.205 г (60%), т.пл. 152 °С. Элюент дихлорметан,  $R_f = 0.4$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3109, 3056, 1955, 1865, 1593, 1504, 1428, 1282, 1144, 1041, 759, 624. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.47\text{--}5.55$  (м, 3H, Ph), 6.36–6.38 (м, 2H, Ph), 7.56 (т, 1H,  $J = 7.6$ , 6-H), 7.63 (д, 1H,  $J = 8.6$ , 3-H), 7.74 (т, 1H,  $J = 7.6$ , 7-H), 7.82 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5-H), 8.09 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 8.21 (д, 1H,  $J = 8.6$ , 4-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 92.00$  (2C-Ph), 92.79 (2C-Ph), 92.90 (C-Ph), 105.39 (C-Ph), 117.83 (C3), 127.22 (C6), 127.71 (C5), 127.85 (C4a), 129.81 (C8), 130.29 (C7), 137.24 (C4), 147.87 (C8a), 153.60 (C2), 232.54 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 341 ([M]<sup>+</sup>, 2), 257 ([M-3CO], 91). Найдено (%): С, 63.06; Н, 3.32; N, 4.08.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CrNO}_3$ . Вычислено (%): С, 63.34; Н, 3.26; N, 4.10.

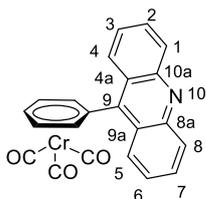


**2-Пиридилбензолхромтрикарбонил (5б).** Желтый порошок. Выход 0.052 г (18%). Элюент дихлорметан 10:1,  $R_f = 0.20$ . Вещество идентифицировано как соединение **5б** согласно литературным данным [183].



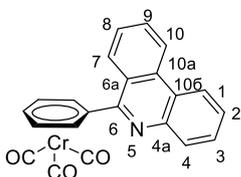
**Изохинолин-1-илбензолхромтрикарбонил (5в).** Желтый порошок.

Выход 0.068 г (20%), т.пл. 184 °С. Элюент дихлорметан,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3093, 3068, 1954, 1877, 1579, 1554, 1497, 1379, 1346, 1261, 1242, 821, 748, 630, 617. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.91$  (м, 3H, Ph), 6.28 (м, 2H, Ph), 7.73 (м, 1H, 7-H), 7.83–7.91 (м, 2H, 4-H, 6-H), 8.08 (м, 1H, 5-H), 8.40 (м, 1H, 8-H), 8.60 (м, 1H, 3-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 93.65$  (2C-Ph), 94.96 (2C-Ph), 97.70 (C-Ph), 110.49 (C-Ph), 121.34 (C4), 125.42 (C8a), 125.57 (C8), 127.63 (C5), 128.09 (C7), 130.54 (C6), 136.34 (C4a), 141.81 (C3), 154.22 (C1), 233.59 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 341 ([M]<sup>+</sup>, 1), 257 ([M-3CO], 100). Найдено (%): С, 63.61; Н, 3.56; N, 4.13.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CrNO}_3$ . Вычислено (%): С, 63.34; Н, 3.26; N, 4.10.



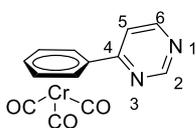
**Акридин-9-илбензолхромтрикарбонил (5г).** Оранжевый порошок.

Выход 0.211 г (54%), т.пл. 234 °С. Элюент дихлорметан – этилацетат 100:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3074, 3024, 1959, 1868, 1516, 1454, 1403, 1147, 1011, 746, 624. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.55\text{--}5.58$  (м, 2H, Ph), 5.67 (т, 1H,  $J = 6.0$ , Ph), 5.76–5.77 (м, 2H, Ph), 7.48–7.52 (м, 1H, Acr), 7.67–7.71 (м, 1H, Acr), 7.76–7.85 (м, 2H, Acr), 7.96 (д, 1H,  $J = 8.8$ , Acr), 8.27–8.29 (м, 2H, Acr), 9.30 (д, 1H,  $J = 8.8$ , Acr). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 90.22$  (2C-Ph), 93.58 (C-Ph), 97.93 (2C-Ph), 104.79 (C-Ph), 122.93 (C-Acr), 125.11 (C-Acr), 125.43 (C-Acr), 126.27 (C-Acr), 126.57 (C-Acr), 126.84 (C-Acr), 129.79 (C-Acr), 130.41 (C-Acr), 130.59 (C-Acr), 130.69 (C-Acr), 139.05 (C9), 148.42 (C-Acr), 149.02 (C-Acr), 231.94 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 391 ([M]<sup>+</sup>, 11), 307 ([M-3CO], 97). Найдено (%): C, 67.60; H, 3.39; N, 3.57.  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{CrNO}_3$ . Вычислено (%): C, 67.52; H, 3.35; N, 3.58.



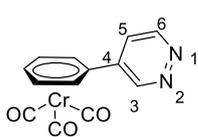
**Фенантридин-6-илбензолхромтрикарбонил (5д).** Оранжевый

порошок. Выход 0.215 г (55%), т.пл. 137 °С. Элюент дихлорметан,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2922, 1952, 1881, 1605, 1557, 1484, 1443, 1133, 1095, 1013, 948, 800, 614. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.50\text{--}5.54$  (м, 3H, Ph), 6.09–6.10 (м, 2H, Ph), 7.71–7.74 (м, 2H, 8-H, 2-H), 7.76–7.79 (м, 1H, 3-H), 7.88–7.90 (м, 1H, 9-H), 8.23 (д, 1H,  $J = 7.8$ , 10-H), 8.59–8.62 (м, 2H, 1-H, 7-H), 8.71 (д, 1H,  $J = 7.6$ , 4-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 91.11$  (2C-Ph), 92.45 (C-Ph), 96.12 (2C-Ph), 109.39 (C-Ph), 122.05 (C1), 122.93 (C4), 122.95 (C6a), 124.15 (C106), 127.18 (C7), 127.52 (C2), 127.89 (C8), 129.23 (C3), 130.65 (C10), 130.88 (C9), 133.74 (C10a), 143.58 (C4a), 154.91 (C6), 232.58 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 363 ([M-CO], 2), 307 ([M-3CO], 100). Найдено (%): C, 67.14; H, 3.51; N, 3.82.  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{CrNO}_3$ . Вычислено (%): C, 67.52; H, 3.35; N, 3.58.



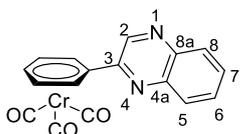
**Пиримидин-4-илбензолхромтрикарбонил (5е).** Оранжевый порошок.

Выход 0.111 г (38%), т.пл. 142 °С. Элюент гексан – этилацетат 1:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3086, 1951, 1887, 1866, 1573, 1449, 1390, 1281, 1152, 819, 613. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.44\text{--}5.47$  (м, 2H, Ph), 5.56 (т, 1H,  $J = 6.0$ , Ph), 6.25–6.27 (м, 2H, Ph), 7.47 (д, 1H,  $J = 4.8$ , 5-H), 8.76 (д, 1H,  $J = 4.8$ , 6-H), 9.20 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 90.95$  (2C-Ph), 92.19 (2C-Ph), 93.75 (C-Ph), 99.64 (C-Ph), 116.06 (C5), 157.85 (C6), 159.05 (C2), 161.53 (C4), 231.61 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 292 ([M]<sup>+</sup>, 4), 208 ([M-3CO], 58). Найдено (%): C, 53.40; H, 2.85; N, 9.46.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 53.43; H, 2.77; N, 9.59.



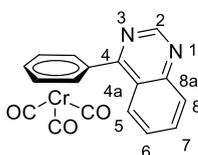
**Пиридазин-4-илбензолхромтрикарбонил (5ж).** Оранжевый порошок.

Выход 0.096 г (33%), т.пл. 192 °С. Элюент этилацетат,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3089, 1952, 1867, 1576, 1503, 1340, 1154, 970, 871, 609. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.50$  (м, 3H, Ph), 5.73-5.74 (м, 2H, Ph), 7.53 (д, 1H,  $J = 5.2$ , 5-H), 9.23 (д, 1H,  $J = 5.2$ , 6-H), 9.33 (с, 1H, 3-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 91.40$  (2C-Ph), 91.71 (2C-Ph), 92.76 (C-Ph), 100.28 (C-Ph), 123.25 (C5), 135.94 (C4), 149.10 (C3), 151.36 (C6), 231.25 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 292 ([M]<sup>+</sup>, 16), 208 ([M-3CO], 58). Найдено (%): С, 53.30; Н, 2.75; N, 9.47.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): С, 53.43; Н, 2.77; N, 9.59.



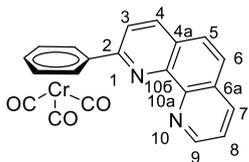
**Хиноксалин-2-илбензолхромтрикарбонил (5з).** Красный порошок.

Выход 0.202 г (59%), т.пл. 179 °С. Элюент дихлорметан,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3090, 1957, 1905, 1867, 1525, 1419, 1303, 1126, 1039, 950, 767, 614. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.54$  (м, 3H, Ph), 6.40 (м, 2H, Ph), 7.78 (м, 2H, 5-H, 7-H), 8.09-8.11 (м, 2H, 6-H, 8-H), 9.10 (с, 1H, 3-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 91.43$  (2C-Ph), 92.27 (2C-Ph), 93.17 (C-Ph), 101.26 (C-Ph), 129.45 (C6), 129.64 (C5), 130.46 (C7), 130.93 (C8), 141.85 (C4a), 141.92 (C3), 142.26 (C8a), 148.74 (C2), 231.89 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 342 ([M]<sup>+</sup>, 3), 258 ([M-3CO], 63). Найдено (%): С, 59.54; Н, 2.99; N, 8.11.  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): С, 59.65; Н, 2.95; N, 8.19. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. CCDC 1576532. Сингония - моноклинная,  $a = 10.2249(7)$  Å,  $b = 12.9066(12)$  Å,  $c = 11.6304(6)$  Å,  $\beta = 114.710(7)^\circ$ ,  $V = 1394.31(18)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/c$  (№ 14),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.837$   $\text{cm}^{-1}$ , количество отражений - 11253, количество независимых отражений - 4990 ( $R_{\text{int}} = 0.0235$ ), которые использовались во всех расчетах. R-Фактор  $wR_2$  был 0.073 (по всем отражениям) и  $R_1$  был 0.0336 ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ ,  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  - 0.582/-0.396  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ .



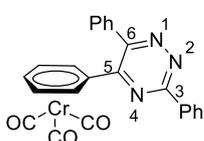
**Хиназолин-4-илбензолхромтрикарбонил (5и).** Красный порошок.

Выход 0.178 г (52%), т.пл. 162 °С. Элюент дихлорметан – этилацетат 8:2,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3083, 1957, 1877, 1610, 1557, 1488, 1373, 1337, 832, 770, 616. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.50$ -5.54 (м, 3H, Ph), 6.08-6.09 (м, 2H, Ph), 7.70 (т, 1H,  $J = 7.6$ , 6-H), 7.94 (т, 1H,  $J = 7.6$ , 7-H), 8.11 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 8.45 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5-H), 9.35 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 90.79$  (2C-Ph), 92.94 (C-Ph), 95.68 (2C-Ph), 104.11 (C-Ph), 122.43 (C4a), 125.37 (C5), 128.38 (C6), 129.78 (C8), 134.14 (C7), 151.49 (C8a), 154.31 (C2), 163.62 (C4), 231.70 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 342 ([M]<sup>+</sup>, 1), 258 ([M-3CO], 63). Найдено (%): С, 59.60; Н, 2.99; N, 8.14.  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): С, 59.65; Н, 2.95; N, 8.19.



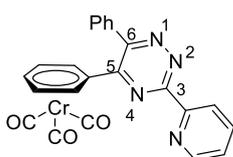
**Фенантролин-2-илбензолхромтрикарбонил (5к).** Желтый порошок.

Выход 0.133 г (34%), т.пл. 188 °С. Элюент этилацетат,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055, 1939, 1844, 1587, 1509, 1488, 1444, 1213, 823, 773, 691, 629. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.49-5.57$  (м, 3H, Ph), 6.48-6.49 (м, 2H, Ph), 7.65 (м, 1H, 8-H), 7.80 (м, 2H, 5-H, 6-H), 7.87 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 3-H), 8.24 (д, 1H,  $J = 7.6$ , 7-H), 8.30 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 4-H), 9.22 (м, 1H, 9-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 92.32$  (2C-Ph), 92.92 (C-Ph), 93.49 (2C-Ph), 106.17 (C-Ph), 120.39 (C3), 123.30 (C8), 126.35 (C5), 127.34 (C6), 128.44 (C4a), 129.39 (C6a), 136.31 (C7), 137.25 (C4), 145.77 (C10b), 146.27 (C10a), 150.69 (C9), 154.17 (C2), 232.67 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 308 ([M-3CO], 100). Найдено (%): C, 64.01; H, 3.13; N, 6.98.  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{CrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 64.28; H, 3.09; N, 7.14.



**3,6-Дифенил-1,2,4-триазин-5-илбензолхромтрикарбонил (5л).**

Оранжевый порошок. Выход 0.271 г (61%), т.пл. 218 °С. Элюент дихлорметан – этилацетат 9:1,  $R_f = 0.7$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060, 1955, 1866, 1598, 1487, 1391, 1153, 1075, 781, 699, 628. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.23$  (м, 2H, Ph), 5.50 (м, 1H, Ph), 5.90 (м, 2H, Ph), 7.51-7.58 (м, 6H, Ph), 7.69 (м, 2H, Ph), 8.67 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 88.86$  (2C-Ph), 94.19 (C-Ph), 96.05 (2C-Ph), 100.15 (C-Ph), 128.75 (2C-Ph), 129.09 (2C-Ph), 129.22 (2C-Ph), 129.59 (2C-Ph), 130.19 (C-Ph), 132.06 (C-Ph), 134.39 (C-Ph), 134.95 (C-Ph), 152.24 (C5), 154.54 (C6), 161.30 (C3), 231.24 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 361 ([M-3CO], 47). Найдено (%): C, 64.37; H, 3.58; N, 9.36.  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{CrN}_3\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 64.71; H, 3.40; N, 9.44.

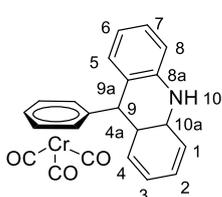


**3-(2-Пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин-5-илбензолхромтрикарбонил (5м).**

Красный порошок. Выход 0.223 г (50%), т.пл. 166 °С. Элюент бензол – этилацетат 7:3,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3054, 2987, 1957, 1864, 1577, 1488, 1388, 1360, 1150, 766, 698, 608. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.22-5.25$  (м, 2H, Ph), 5.50 (т, 1H,  $J = 6.0$ , Ph), 5.93-5.95 (м, 2H, Ph), 7.47-7.52 (м, 4H, 4-Pyr, Ph), 7.70-7.72 (м, 2H, Ph), 7.91 (дт, 1H,  $J_1 = 7.8$ ,  $J_2 = 1.2$ , 5-Pyr), 8.65 (д, 1H,  $J = 7.8$ , 6-Pyr), 8.92 (д, 1H,  $J = 4.0$ , 3-Pyr). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 89.02$  (2C-Ph), 94.18 (C-Ph), 95.91 (2C-Ph), 99.54 (C-Ph), 124.42 (C6-Pyr), 125.73 (C4-Pyr), 129.24 (2C-Ph), 129.60 (2C-Ph), 130.33 (C-Ph), 134.79 (C-Ph), 137.27 (C5-Pyr), 150.60 (C3-Pyr), 152.17 (C5), 152.58 (C1-Pyr), 155.31 (C6), 160.33 (C3), 231.14 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 362 ([M-3CO], 51). Найдено (%): C, 61.81; H, 3.32; N, 12.57.  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{CrN}_4\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 61.88; H, 3.17; N, 12.55.

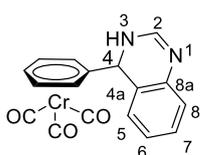
#### Общая процедура синтеза дигидроазирилбензолхромтрикарбониллов 4

К раствору бензолхромтрикарбонила (1.0 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл) в колбе Шленка при помощи шприца были последовательно добавлены ТМЕДА (1.1 ммоль) и *n*-BuLi (1.6 М раствор в гексане, 1.1 ммоль) при -78 °С. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин в атмосфере аргона. После раствор гетероцикла (2.0 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл) был добавлен при помощи шприца и реакцию оставили перемешиваться при -20 °С на 2 ч. По окончании времени добавляли 5 мл воды. Полученную суспензию экстрагировали при помощи этилацетата (2x10 мл). Органический слой сушили при помощи Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а затем концентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток очищали колоночной хроматографией, используя соответствующий элюент.



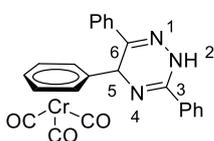
#### **(R,S)-(9,10-дигидро-2(H)-акридин-9-ил)бензолхромтрикарбонил (4г).**

Светло-зеленый порошок. Выход 0.228 г (58%), т.пл. 187 °С. Элюент гексан – этилацетат 7:3,  $R_f = 0.4$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3087, 1944, 1868, 1607, 1582, 1522, 1479, 1456, 1410, 1309, 1285, 1162, 759, 655, 627. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц):  $\delta = 4.99$  (с, 1H, 9-H), 5.44-5.46 (м, 4H, Ph), 5.60 (м, 1H, Ph), 6.92 (м, 4H, 1-H, 3-H, 6-H, 8-H), 7.17 (м, 2H, 2-H, 7-H), 7.44 (м, 2H, 4-H, 5-H), 9.06 (с, 1H, 10-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц):  $\delta = 44.93$  (C9), 92.97 (2C-Ph), 95.29 (2C-Ph), 95.54 (C-Ph), 113.91 (C1, C8), 118.70 (C-Ph), 120.32 (C3, C6), 120.41 (C4a, C9a), 127.91 (C2, C7), 128.92 (C4, C5), 139.91 (C8a, C10a), 233.95 (CO). Масс-спектр, *m/z* (I, %): 393 ([M]<sup>+</sup>, 20), 309 ([M-3CO], 100). Найдено (%): C, 66.89; H, 3.72; N, 3.74. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 67.17; H, 3.84; N, 3.56.



#### **(R,S)-(3,4-дигидро-2(H)-хинозолин-4-ил)бензолхромтрикарбонил (4и).**

Светло-зеленый порошок. Выход 0.206 г (60%), т.пл. 135 °С. Элюент дихлорметан – этилацетат 9:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3164, 2914, 1952, 1873, 1648, 1588, 1536, 1488, 1447, 1276, 1259, 1191, 1147, 1014, 657, 626. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц):  $\delta = 5.35$  (с, 1H, 4-H), 5.47 (д, 1H, *J* = 6.0, Ph), 5.61-5.65 (м, 4H, Ph), 6.84 (д, 1H, *J* = 7.2, 5-H), 7.01 (т, 1H, *J* = 7.2, 6-H), 7.16-7.19 (м, 2H, 7-H, 8-H), 7.36 (с, 1H, 2-H), 9.34 (с, 1H, 3-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц):  $\delta = 93.78$  (C4), 93.94 (2C-Ph), 94.04 (2C-Ph), 94.69 (C-Ph), 117.29 (C-Ph), 123.41 (C6), 126.72 (C4a), 126.99 (C5, C7), 128.29 (C8), 128.46 (C8a), 145.79 (C2), 233.83 (CO). Масс-спектр, *m/z* (I, %): 344 ([M]<sup>+</sup>, 3), 260 ([M-3CO], 100). Найдено (%): C, 59.11; H, 3.86; N, 7.99. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 59.31; H, 3.51; N, 8.14.

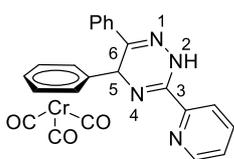


#### **(R,S)-(3,6-Дифенил-2,5-дигидро-2(H)-1,2,4-триазин-5-ил)бензолхромтрикарбонил (4л).**

Бледно-желтый порошок. Выход 0.282 г (63%), т.пл. 198 °С. Элюент дихлорметан – этилацетат 9:1,  $R_f =$

0.5. ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3066, 2821, 1963, 1881, 1599, 1567, 1455, 1336, 1152, 992, 710, 629. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.08$  (м, 1H, Ph), 5.13 (м, 1H, Ph), 5.32 (м, 1H, Ph), 5.42 (дд, 1H,  $J_1 = 5.2$ ,  $J_2 = 0.8$ , Ph), 5.69 (дд, 1H,  $J_1 = 5.2$ ,  $J_2 = 0.8$ , Ph), 5.87 (с, 1H, 5-H), 7.45-7.54 (м, 6H, Ph), 7.83-7.85 (м, 2H, Ph), 7.88-7.90 (м, 2H, Ph), 8.89 (м, 1H, 2-NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 54.35$  (C5), 89.45 (C-Ph), 89.96 (C-Ph), 93.61 (C-Ph), 94.30 (C-Ph), 94.47 (C-Ph), 108.09 (C-Ph), 126.61 (2C-Ph), 126.71 (2C-Ph), 128.94 (C-Ph), 128.98 (C-Ph), 129.06 (2C-Ph), 129.15 (2C-Ph), 130.24 (C-Ph), 131.62 (C-Ph), 143.04 (C6), 153.41 (C3), 232.50 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 363 ([M-3CO], 47). Найдено (%): C, 64.18; H, 3.74; N, 9.48.  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{CrN}_3\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 64.42; H, 3.84; N, 9.39.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. CCDC 1576533. Сингония - моноклинная,  $a = 9.8260(5)$  Å,  $b = 22.7589(10)$  Å,  $c = 9.9970(6)$  Å,  $\beta = 112.976(7)^\circ$ ,  $V = 2058.25(19)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/c$  (№ 14),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.587$   $\text{cm}^{-1}$ , количество отражений - 12007, количество независимых отражений - 5649 ( $R_{\text{int}} = 0.0573$ ), которые использовались во всех расчетах. R-Фактор  $wR_2$  был 0.1220 (по всем отражениям) и  $R_1$  был 0.0573 ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ,  $\text{e}\text{\AA}^{-3} - 0.75/-1.00$   $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ .



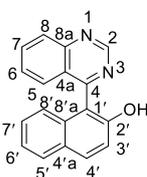
**(R,S)-(3-(2-Пиридил)-6-фенил-2,5-дигидро-2(H)-1,2,4-триазин-5-илбензолхромтрикарбонил (4м).** Коричневый порошок. Выход 0.246 г (55%), т.пл. 178 °С. Элюент бензол – этилацетат 7:3,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3154, 3056, 2936, 1960, 1872, 1623, 1565, 1453, 1349, 1153, 748,

630. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 5.06$ -5.13 (м, 2H, Ph), 5.31-5.34 (м, 1H, Ph), 5.45 (д, 1H,  $J = 6.0$ , Ph), 5.65 (д, 1H,  $J = 6.0$ , Ph), 5.81 (с, 1H, 5-H), 7.44-7.45 (м, 4H, 4-Пур, Ph), 7.83-7.90 (м, 3H, 5-Пур, Ph), 8.35 (д, 1H,  $J = 7.6$ , 6-Пур), 8.59 (д, 1H,  $J = 3.6$ , 3-Пур), 10.40 (с, 1H, 2-NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 54.61$  (C5), 89.47 (C-Ph), 89.92 (C-Ph), 94.09 (C-Ph), 94.28 (C-Ph), 94.56 (C-Ph), 108.68 (C-Ph), 121.68 (C6-Пур), 126.08 (C4-Пур), 126.59 (2C-Ph), 128.96 (2C-Ph), 130.04 (C-Ph), 134.36 (C-Ph), 137.45 (C5-Пур), 142.65 (C6), 148.45 (C3-Пур), 148.91 (C1-Пур), 151.29 (C3), 232.54 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 364 ([M-3CO], 89). Найдено (%): C, 61.74; H, 3.62; N, 12.64.  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{CrN}_4\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 61.60; H, 3.60; N, 12.50.

#### Общая процедура получения соединений 9а-ц

К раствору азина **6а-о** (1.0 ммоль) в 5 мл дихлорметана добавляли метансульфокислоту (1.0 ммоль) и 2-нафтол **7а,п-ц** (1.0 ммоль) и выдерживали реакционную массу в течение 1 ч при комнатной температуре. По окончании реакции, концентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток суспензировали в ТГФ (5 мл) и раствор  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (2.0 ммоль) и NaOH (4.0 ммоль) в 5 мл воды был добавлен. Образующийся раствор (суспензия) перемешивали 8 ч при комнатной температуре. По

истечении времени, ТГФ удаляли при пониженном давлении, оставшуюся суспензию экстрагировали этилацетатом (3x20 мл). Органический слой собирали и сушили при помощи Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток очищали колоночной хроматографией с использованием соответствующего элюента.

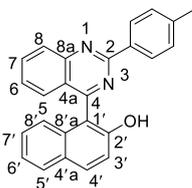


**4-(2-Гидроксинафталин-1-ил)хиназолин (9a) [143].** Белый порошок.

Выход 0.239 г (88%), т.пл. 197 °С. Элюент гексан - этилацетат 2:1,  $R_f = 0.1$ .

ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3075, 3065, 3031, 3007, 2953, 2912, 1829, 1652, 1628, 1612, 1587, 1566, 1548, 1506, 1489, 1437, 1398, 1345, 1318, 1275, 1233, 1148, 1136,

1092, 1051, 1031, 1016, 967, 946, 858, 812, 770, 753. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.95$  (дд, 1H,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 1.4$ , 8'-H), 7.27 (дт, 1H,  $J_1 = 6.8$ ,  $J_2 = 1.4$ , 7'-H), 7.31 (дт, 1H,  $J_1 = 6.8$ ,  $J_2 = 1.4$ , 6'-H), 7.36 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.49 (дд, 1H,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 0.8$ , 5-H), 7.57-7.61 (м, 1H, 6-H), 7.91 (дд, 1H,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 1.4$ , 5'-H), 7.99-8.03 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 8.12 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.46 (с, 1H, 2-H), 9.93 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.87$  (C1'), 118.18 (C3'), 122.95 (C6'), 123.47 (C8'), 124.81 (C4a), 126.87 (C7'), 126.90 (C5), 127.66 (C4'a), 128.02 (C6), 128.07 (C5'), 128.25 (C8), 130.76 (C4'), 132.85 (C8'a), 134.25 (C7), 149.82 (C8a), 152.71 (C2'), 154.90 (C2), 167.12 (C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 271 ([M-H]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): C, 79.54; H, 4.62; N, 10.59. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено (%): C, 79.39; H, 4.44; N, 10.29.

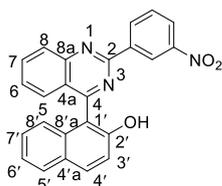


**2-(*n*-Толлил)-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)хиназолин (9b).** Белый

порошок. Выход 0.293 г (81%), т.пл. 225 °С. Элюент гексан - этилацетат

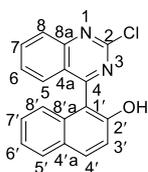
10:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3042, 3015, 2915, 2851, 1975, 1939, 1924, 1908, 1823, 1794, 1760, 1731, 1717, 1684, 1619, 1598, 1567, 1531, 1490,

1467, 1451, 1409, 1381, 1351, 1337, 1201, 1188, 1167, 1137, 1120, 1022, 818, 795, 759, 735. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 2.46$  (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.28 (д, 1H,  $J = 6.8$ , 7'-H), 7.32-7.38 (м, 5H, 8'-H, 6-H, Ar-H, 6'-H), 7.39 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.57 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5-H), 7.86-7.90 (м, 2H, 7-H, 5'-H), 7.96 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 8.15 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 8.53-8.55 (м, 2H, Ar-H), 9.40 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 21.69$  (CH<sub>3</sub>), 114.92 (C1'), 119.25 (C3'), 122.71 (C4a), 123.85 (C6'), 125.27 (C8'), 126.88 (C6), 126.92 (C7'), 128.21 (C5), 128.57 (C5'), 128.68 (2C-Ar), 128.95 (C4'a), 129.41 (C8), 129.72 (2C-Ar), 132.65 (C8'a), 132.76 (C4'), 134.50 (C7), 134.83 (C-Ar), 141.48 (C-Ar), 152.59 (C8a), 154.76 (C2'), 159.97 (C2), 166.02 (C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 361 ([M-H]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): C, 82.68; H, 4.95; N, 8.06. C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено (%): C, 82.85; H, 5.01; N, 7.73.



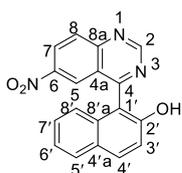
**2-(*m*-Нитрофенил)-4-(2-гидроксиафталин-1-ил)хиназолин (9в).**

Ярко-желтый порошок. Выход 0.236 г (60%), т.пл. 200 °С. Элюент дихлорметан - бензол 1:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3438, 3315, 3245, 3206, 3196, 3053, 1979, 1947, 1694, 1615, 1596, 1585, 1564, 1531, 1490, 1465, 1436, 1409, 1382, 1333, 1261, 1225, 1192, 1145, 1131, 1102, 1082, 1071, 1028, 963, 927, 875, 819, 747, 711. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.09$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.27-7.31 (м, 1H, 7'-H), 7.32-7.36 (м, 1H, 6'-H), 7.39 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.55 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5-H), 7.61-7.65 (м, 1H, 6-H), 7.84 (т, 1H,  $J = 8.0$ , Ar-H), 7.95 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5'-H), 8.05-8.09 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 8.25 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 8.40 (дд, 1H,  $J_1 = 8.0$ ,  $J_2 = 1.2$ , Ar-H), 8.96 (д, 1H,  $J = 8.0$ , Ar-H), 9.28 (с, 1H, Ar-H), 10.00 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.83$  (C1'), 118.28 (C3'), 122.35 (C-Ar), 123.07 (C6'), 123.49 (C8'), 123.90 (C4a), 125.24 (C-Ar), 127.09 (C5, C7'), 127.73 (C4'a), 128.14 (C5'), 128.45 (C6), 128.63 (C8), 130.57 (C-Ar), 130.99 (C4'), 132.90 (C8'a), 134.22 (C-Ar), 134.97 (C7), 139.38 (C-Ar), 148.40 (C-Ar), 150.40 (C8a), 152.82 (C2'), 157.58 (C2), 168.24 (C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 393 ( $[\text{M}]^+$ , 100). Найдено (%): C, 73.04; H, 3.72; N, 10.88.  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 73.27; H, 3.84; N, 10.68.



**2-Хлор-4-(2-гидроксиафталин-1-ил)хиназолин (9г).** Желтый порошок.

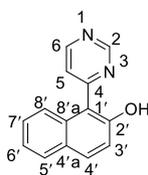
Выход 0.119 г (39%), т. пл. 200 °С. Элюент гексан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3061, 1615, 1586, 1564, 1529, 1489, 1437, 1347, 1279, 1247, 1182, 1139, 1109, 1060, 1022, 987, 952, 981, 816, 766, 749, 694, 627, 606, 587. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.07$  (д, 1H,  $J = 8.0$ , 8'-H), 7.29-7.34 (м, 2H, 7'-H, 6'-H), 7.37 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.54 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5-H), 7.63 (т, 1H,  $J = 7.2$ , 6-H), 7.93 (д, 1H,  $J = 7.4$ , 5'-H), 8.04 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 8.07-8.11 (м, 2H, 7-H, 8-H), 10.09 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 114.62$  (C1'), 118.19 (C3'), 123.16 (C6'), 123.40 (C8'), 123.64 (C4a), 127.20 (C7'), 127.35 (C5), 127.37 (C8), 127.56 (C4'a), 128.11 (C5'), 128.63 (C6), 131.40 (C4'), 132.57 (C8'a), 135.80 (C7), 151.73 (C8a), 152.89 (C2'), 156.33 (C2), 171.16 (C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 306 ( $[\text{M}]^+$ , 67), 308 ( $[\text{M}+2]$  22). Найдено (%): C, 70.62; H, 3.54; N, 9.02.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{ClO}$ . Вычислено (%): C, 70.48; H, 3.61; N, 9.13.



**4-(2-Гидроксиафталин-1-ил)-6-нитро-хиназолин (9д).** Желтый порошок.

Выход 0.298 г (94%), т.пл. 227 °С. Элюент гексан - этилацетат 7:3,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3219, 3099, 3050, 2975, 2673, 1732, 1698, 1622, 1580, 1486, 1445, 1434, 1339, 1298, 1271, 1243, 1227, 1172, 1138, 1104, 1092, 1044, 947, 855, 806, 742. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.17$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.31-7.38 (м, 2H, 7'-H, 6'-H), 7.40 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.95 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5'-H), 8.07 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 8.35-8.38 (м, 2H, 5-H, 8-H), 8.69 (дд, 1H,  $J_1 = 9.2$ ,  $J_2 = 2.4$ , 7-H),

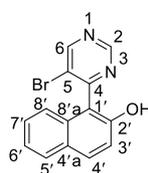
9.68 (с, 1H, 2-H), 10.23 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 114.57$  ( $\text{C}1'$ ),  $118.10$  ( $\text{C}3'$ ),  $123.31$  ( $\text{C}6'$ ),  $123.51$  ( $\text{C}5$ ,  $\text{C}8'$ ),  $123.80$  ( $\text{C}4\text{a}$ ),  $127.25$  ( $\text{C}7'$ ),  $127.53$  ( $\text{C}7$ ),  $127.79$  ( $\text{C}4'\text{a}$ ),  $128.20$  ( $\text{C}5'$ ),  $130.87$  ( $\text{C}8$ ),  $131.82$  ( $\text{C}4'$ ),  $132.70$  ( $\text{C}8'\text{a}$ ),  $145.78$  ( $\text{C}6$ ),  $152.18$  ( $\text{C}8\text{a}$ ),  $152.95$  ( $\text{C}2'$ ),  $157.73$  ( $\text{C}2$ ),  $169.53$  ( $\text{C}4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 317 ( $[\text{M}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 67.90; Н, 3.65; N, 12.88.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено (%): С, 68.14; Н, 3.49; N, 13.24.



**4-(2-Гидроксинафталин-1-ил)пиримидин (9е).** Ярко-желтый порошок.

Выход 0.073 г (33%), т.пл. 174 °С. Элюент гексан - этилацетат 7:3,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3065, 3049, 3021, 2992, 2970, 2936, 2919, 2885, 2811, 2743, 2679, 2627, 1739, 1711, 1679, 1627, 1583, 1535, 1511, 1472, 1439, 1399, 1372, 1351,

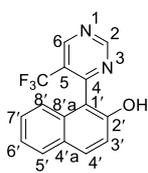
1292, 1278, 1231, 1179, 1165, 1149, 1128, 1074, 1009, 949, 845, 811, 732. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.29$ -7.34 (м, 2H, 3'-H, 6'-H), 7.35 (дт, 1H,  $J_1 = 6.8$ ,  $J_2 = 1.2$ , 7'-H), 7.48 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.67 (дд, 1H,  $J_1 = 5.2$ ,  $J_2 = 1.2$ , 5-H), 7.85 (д, 1H,  $J = 7.6$ , 5'-H), 7.90 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 8.89 (д, 1H,  $J = 5.2$ , 6-H), 9.34 (с, 1H, 2-H), 10.10 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 117.45$  ( $\text{C}1'$ ),  $118.30$  ( $\text{C}3'$ ),  $122.96$  ( $\text{C}6'$ ),  $123.53$  ( $\text{C}8'$ ),  $124.46$  ( $\text{C}5$ ),  $126.84$  ( $\text{C}7'$ ),  $127.77$  ( $\text{C}4'\text{a}$ ),  $128.08$  ( $\text{C}5'$ ),  $130.88$  ( $\text{C}4'$ ),  $132.15$  ( $\text{C}8'\text{a}$ ),  $152.76$  ( $\text{C}2'$ ),  $156.86$  ( $\text{C}6$ ),  $158.43$  ( $\text{C}2$ ),  $163.68$  ( $\text{C}4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 221 ( $[\text{M-H}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 75.77; Н, 4.44; N, 12.20.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено (%): С, 75.66; Н, 4.54; N, 12.60.



**5-Бром-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)пиримидин (9ж).** Белый порошок.

Выход 0.208 г (69%), т.пл. 182 °С. Элюент гексан - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2951, 2916, 2718, 2639, 2351, 1965, 1945, 1625, 1582, 1565, 1514, 1448, 1434, 1393, 1372, 1321, 1274, 1245, 1224, 1152, 1124, 1036, 1002,

958, 927, 815, 742. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.02$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.27 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.32-7.38 (м, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.87 (д, 1H,  $J = 7.6$ , 5'-H), 7.92 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 9.17 (с, 1H, 6-H), 9.30 (с, 1H, 2-H), 10.04 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 116.99$  ( $\text{C}1'$ ),  $118.15$  ( $\text{C}3'$ ),  $122.88$  ( $\text{C}8'$ ),  $122.96$  ( $\text{C}6'$ ),  $123.43$  ( $\text{C}5$ ),  $126.95$  ( $\text{C}7'$ ),  $127.46$  ( $\text{C}4'\text{a}$ ),  $128.12$  ( $\text{C}5'$ ),  $130.76$  ( $\text{C}4'$ ),  $131.67$  ( $\text{C}8'\text{a}$ ),  $152.18$  ( $\text{C}2'$ ),  $157.01$  ( $\text{C}2$ ),  $159.01$  ( $\text{C}6$ ),  $164.01$  ( $\text{C}4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 301 ( $[\text{M}]^+$ , 12). Найдено (%): С, 55.76; Н, 2.84; N, 9.24.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{BrO}$ . Вычислено (%): С, 55.84; Н, 3.01; N, 9.30.

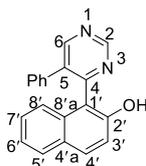


**5-(Трифторметил)-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)пиримидин (9з).** Белый порошок.

Выход 0.156 г (54%), т.пл. 159 °С. Элюент гексан - этилацетат 7:3,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3116, 3089, 3051, 2941, 2799, 1628, 1592, 1541, 1513, 1459, 1438, 1353, 1331, 1280, 1247, 1214, 1179, 1147, 1121, 1036, 1002, 945, 851,

814, 739. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.94$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H),

7.26 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.30-7.35 (м, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.86-7.88 (м, 1H, 5'-H), 7.92 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 9.38 (с, 1H, 6-H), 9.61 (с, 1H, 2-H), 10.01 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.84$  (C1'), 117.91 (C3'), 118.80 (кв,  $J = 274$ , CF $_3$ ), 122.90 (C6'), 123.32 (C8'), 124.22 (кв,  $J = 32$ , C5), 126.84 (C7'), 127.18 (C4'a), 127.95 (C5'), 130.90 (C4'), 132.34 (C8'a), 152.36 (C2'), 155.46 (кв,  $J = 4.6$ , C6), 161.49 (C2), 163.36 (C4). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -60.50$  (CF $_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 290 ([M] $^+$ , 44). Найдено (%): С, 62.08; Н, 3.20; N, 9.37. C $_{15}$ H $_9$ N $_2$ F $_3$ O. Вычислено (%): С, 62.07; Н, 3.13; N, 9.65.



**5-Фенил-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)пиримидин (9и).** Белый порошок.

Выход 0.134 г (45%), т.пл. 112 °С. Элюент гексан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.1$ . ИК

(KBr,  $\nu$ , см $^{-1}$ ): 3057, 2880, 2726, 2647, 2366, 1920, 1622, 1577, 1533, 1508, 1436,

1397, 1347, 1281, 1140, 1007, 957, 927, 847, 810, 749, 723, 691. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$

(400 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.09$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.13 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H),

7.16-7.18 (м, 3H, Ph), 7.19-7.21 (м, 2H, Ph), 7.24-7.27 (м, 1H, 6'-H), 7.30-7.33 (м, 1H, 7'-H),

7.78-7.79 (м, 2H, 4'-H, 5'-H), 8.92 (с, 1H, 6-H), 9.31 (с, 1H, 2-H), 9.79 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР

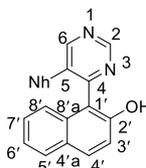
$^{13}\text{C}$  (100 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 117.65$  (C1'), 117.95 (C3'), 122.76 (C6'), 123.34

(C8'), 126.77 (C7'), 127.39 (C4'a), 127.84 (C-Ph), 128.08 (3C-Ph), 128.16 (C-Ph, C5'), 130.21

(C4'), 132.48 (C8'a), 135.70 (C-Ph), 136.03 (C5), 152.16 (C2'), 157.14 (C6), 157.29 (C2), 162.03

(C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 297 ([M-H] $^+$ , 100). Найдено (%): С, 80.37; Н, 4.64; N, 9.48.

C $_{20}$ H $_{14}$ N $_2$ O. Вычислено (%): С, 80.52; Н, 4.73; N, 9.39.



**5-(Нафталин-1-ил)-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)пиримидин (9к).** Смесь

конформеров. Желтый порошок. Выход 0.167 г (48%), т.пл. 262 °С. Элюент

гексан - этилацетат 1:1,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см $^{-1}$ ): 3056, 2959, 2658, 1626, 1570,

1528, 1510, 1439, 1388, 1348, 1283, 1247, 1208, 1154, 1002, 963, 857, 812, 795,

771, 745, 679, 632. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, DCCl $_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.46$  (т, 1H,  $J = 7.6$ ),

6.81 (д, 1H,  $J = 7.2$ ), 6.86-6.98 (м, 3H, 3'-H), 7.06-7.12 (м, 2H), 7.14-7.18 (м, 3H, 3'-H), 7.20-

7.23 (м, 1H), 7.27-7.29 (м, 2H), 7.35-7.37 (м, 2H), 7.45-7.59 (м, 8H, 4'-H), 7.63 (д, 1H,  $J = 9.0$ ,

4'-H), 7.76 (д, 1H,  $J = 8.0$ ), 8.11 (д, 1H,  $J = 8.4$ ), 8.65 (с, 1H, OH), 8.95 (с, 1H, 2-H), 8.97 (с, 1H,

2-H), 9.36-9.40 (м, 3H, 6-H, 6-H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц, DCCl $_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta =$

114.97 (C1'), 116.60 (C1'), 118.42 (C3'), 118.79 (C3'), 123.38 (3C), 124.09, 124.18, 124.46,

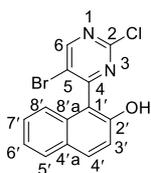
124.53, 124.84, 125.22, 125.84, 125.97, 126.05, 126.16, 126.47, 127.12, 127.79, 128.10, 128.15,

128.16, 128.19, 128.46, 128.91, 128.94, 129.05, 130.53, 130.79, 130.80, 131.00, 132.09 (C4'),

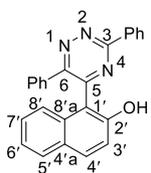
132.38 (C4'), 132.64, 133.23, 133.66, 133.94, 134.31 (C5), 135.16 (C5), 153.19 (C2'), 154.82

(C2'), 156.87 (C6), 157.24 (C6), 160.21 (C2), 160.98 (C2), 163.03 (C4), 163.31 (C4). Масс-

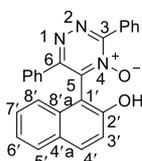
спектр,  $m/z$  (I, %): 348 ( $[M]^+$ , 100). Найдено (%): С, 82.58; Н, 4.58; N, 8.11.  $C_{24}H_{16}N_2O$ .  
Вычислено (%): С, 82.74; Н, 4.63; N, 8.04.



**2-Хлор-5-бром-4-(2-гидрокси-нафталин-1-ил)пиримидин (9л).** Белый порошок. Выход 0.066 г (22%), т.пл. 193 °С. Элюент дихлорметан - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.4$ . ИК (КВг,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3279, 3170, 3096, 3057, 3025, 1620, 1596, 1542, 1516, 1498, 1468, 1435, 1417, 1385, 1371, 1346, 1326, 1273, 1212, 1177, 1145, 1127, 1038, 1008, 959, 865, 807, 753. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.16$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.27 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.32-7.41 (м, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.88 (д, 1H,  $J = 7.6$ , 5'-H), 7.94 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 9.16 (с, 1H, 6-H), 10.17 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.88$  (C1'), 118.14 (C3'), 122.31 (C5), 122.93 (C8'), 123.17 (C6'), 127.22 (C7'), 127.38 (C4'a), 128.15 (C5'), 131.32 (C4'), 131.38 (C8'a), 152.30 (C2'), 158.54 (C2), 162.06 (C6), 167.24 (C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 301 ( $[M]^+$ , 12). Найдено (%): С, 50.01; Н, 2.45; N, 8.31.  $C_{14}H_8N_2BrClO$ . Вычислено (%): С, 50.11; Н, 2.40; N, 8.35.

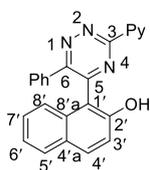


**5-(2-Гидрокси-нафталин-1-ил)-3,6-дифенил-1,2,4-триазин (9м).** Желтый порошок. Выход 0.326 г (87%), т.пл. 210 °С. Элюент гексан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (КВг,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3052, 1956, 1897, 1734, 1713, 1684, 1622, 1601, 1579, 1506, 1454, 1438, 1385, 1343, 1306, 1273, 1244, 1211, 1175, 1145, 1105, 1085, 1029, 1017, 954, 814, 754, 693. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.11$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.23-7.27 (м, 2H, Ph), 7.30-7.36 (м, 2H, Ph, 6'-H), 7.39-7.42 (м, 1H, 7'-H), 7.48-7.49 (м, 2H, Ph), 7.55 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.58-7.63 (м, 3H, Ph), 7.87-7.91 (м, 2H, 5'-H, 4'-H), 8.47-8.50 (м, 2H, Ph), 10.05 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.68$  (C1'), 117.95 (C3'), 123.19 (C6'), 123.28 (C8'), 127.42 (C7'), 127.62 (C4'a), 127.79 (2C-Ph), 128.02 (2C-Ph), 128.04 (2C-Ph), 128.27 (C5'), 129.10 (2C-Ph), 129.36 (C-Ph), 131.39 (C4'), 131.62 (C-Ph), 132.48 (C8'a), 134.65 (C-Ph), 135.38 (C-Ph), 152.47 (C2'), 155.62 (C5), 158.37 (C6), 161.08 (C3). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 375 ( $[M]^+$ , 16). Найдено (%): С, 79.93; Н, 4.50; N, 10.99.  $C_{25}H_{17}N_3O$ . Вычислено (%): С, 79.98; Н, 4.56; N, 11.19.



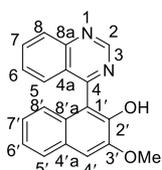
**5-(2-Гидрокси-нафталин-1-ил)-3,6-дифенил-1,2,4-триазин-4-N-оксид (9н).** Желтый порошок. Выход 0.199 г (51%), т.пл. 248 °С. Элюент гексан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (КВг,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3054, 3041, 2961, 2924, 1738, 1623, 1582, 1505, 1477, 1442, 1406, 1337, 1302, 1270, 1224, 1211, 1157, 1142, 1076, 1039, 999, 980, 958, 940, 852, 811, 775, 756, 745, 728, 695, 660, 630, 607, 533. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.11$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.20-7.24 (м, 2H, Ph), 7.29 (м, 1H, Ph), 7.33 (м, 1H, 6'-H), 7.37-7.40 (м, 3H, 7'-H, Ph), 7.48 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 8'-H), 7.57-7.65 (м, 3H, Ph), 7.84 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 5'-H), 7.89 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 8.27 (м, 2H, Ph), 10.19 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 108.13$  (C1'), 118.16 (C3'),

123.32 (C6'), 123.37 (C8'), 127.41 (C7'), 127.45 (C4'a), 127.94 (2C-Ph), 128.03 (2C-Ph), 128.15 (2C-Ph), 128.32 (C5'), 129.60 (C-Ph), 129.65 (C-Ph), 129.83 (2C-Ph), 131.30 (C-Ph), 131.80 (C8'a), 132.12 (C4'), 134.37 (C-Ph), 142.63 (C5), 153.58 (C2'), 156.68 (C3), 158.85 (C6). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 391 ([M]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): С, 76.65; Н, 4.61; N, 10.39. C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 76.71; Н, 4.38; N, 10.74.



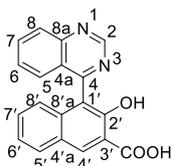
**5-(2-Гидроксиафталин-1-ил)-3-пиридил-6-фенил-1,2,4-триазин (9o).**

Желтый порошок. Выход 0.338 г (90%), т.пл. 239 °С. Элюент бензол - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3346, 3322, 3308, 3279, 3058, 1622, 1581, 1513, 1494, 1432, 1384, 1345, 1277, 1243, 1183, 1142, 1119, 1070, 1015, 991, 961, 860, 817, 800, 786, 758, 743, 725, 691, 677, 622, 599, 555, 534. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.12$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.25-7.38 (м, 2H, Ph), 7.32-7.34 (м, 2H, 6'-H, Ph), 7.38 (тд, 1H,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 1.2$ , 7'-H), 7.51-7.54 (м, 3H, 8'-H, Ph), 7.60 (ддд, 1H,  $J_1 = 7.6$ ,  $J_2 = 4.8$ ,  $J_3 = 0.8$ , 5-Pyr), 7.87-7.92 (м, 2H, 5'-H, 4'-H), 8.04 (тд, 1H,  $J_1 = 7.8$ ,  $J_2 = 1.6$ , 4-Pyr), 8.52 (д, 1H,  $J = 7.8$ , 3-Pyr), 8.81 (д, 1H,  $J = 4.0$ , 6-Pyr), 10.07 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.63$  (C1'), 117.93 (C3'), 123.20 (C6'), 123.41 (C8'), 123.93 (C3-Pyr), 125.70 (C5-Pyr), 127.40 (C7'), 127.59 (C4'a), 128.10 (C-Ph), 128.15 (2C-Ph), 128.25 (C5'), 128.30 (2C-Ph), 129.55 (C-Ph), 131.41 (C4'), 132.49 (C8'a), 135.23 (C-Ph), 137.43 (C4-Pyr), 150.11 (C6-Pyr), 152.49 (C2'), 152.64 (C2-Pyr), 155.95 (C5), 158.99 (C6), 161.09 (C3). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 376 ([M]<sup>+</sup>, 3). Найдено (%): С, 76.45; Н, 4.35; N, 14.51. C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено (%): С, 76.58; Н, 4.28; N, 14.88.



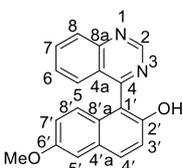
**4-(3-Метокси-2-гидроксиафталин-1-ил)хиназолин (9п).** Белый порошок.

Выход 0.251 г (83%), т.пл. 226 °С. Элюент дихлорметан - этилацетат 1:1,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3498, 3057, 3001, 2951, 2921, 2839, 1612, 1566, 1546, 1489, 1474, 1434, 1393, 1333, 1292, 1261, 1196, 1179, 1161, 1147, 1115, 1095, 1050, 1002, 945, 864, 766, 737. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 4.04$  (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.86 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.12-7.16 (м, 1H, 7'-H), 7.29-7.32 (м, 1H, 6'-H), 7.47 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 5-H), 7.56 (с, 1H, 4'-H), 7.57-7.61 (м, 1H, 6-H), 7.85 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 5'-H), 7.99-8.03 (м, 1H, 7-H), 8.12 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.33 (с, 1H, OH), 9.45 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.87$  (CH<sub>3</sub>), 107.48 (C4'), 116.80 (C1'), 123.31 (C8'), 123.55 (C6'), 124.37 (C7'), 124.66 (C4a), 126.83 (C5', C5), 127.72 (C8'a), 128.07 (C6), 128.24 (C8), 128.35 (C4'a), 134.29 (C7), 144.56 (C2'), 148.07 (C3'), 149.79 (C8a), 154.86 (C2), 166.71 (C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 302 ([M]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): С, 75.61; Н, 4.61; N, 9.59. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 75.48; Н, 4.67; N, 9.27.



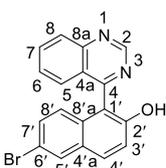
**4-(3-Карбокси-2-гидоксинафталин-1-ил)хиназолин (9p).** Желтый

порошок. Выход 0.183 г (58%), т.пл. 208 °С. Элюент дихлорметан - метанол 20:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3095, 3052, 2998, 2986, 2960, 2935, 2823, 2810, 2799, 2538, 2518, 2481, 1873, 1670, 1623, 1607, 1567, 1550, 1510, 1489, 1449, 1432, 1345, 1301, 1283, 1237, 1200, 1158, 1142, 1103, 1078, 1012, 963, 951, 938, 910, 729. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.01-7.03$  (м, 1H, 8'-H), 7.39-7.45 (м, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.55-7.62 (м, 2H, 5-H, 6-H), 8.00-8.04 (м, 1H, 7-H), 8.14-8.16 (м, 2H, 5'-H, 8-H), 8.84 (с, 1H, 4'-H), 9.49 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 114.72$  (C3'), 117.47 (C1'), 123.50 (C8'), 124.15 (C6'), 124.65 (C4a), 126.60 (C4'a), 126.78 (C5), 128.34 (C6, C8), 129.95 (C7'), 129.98 (C5'), 134.18 (C4'), 134.53 (C7), 135.38 (C8'a), 149.90 (C8a), 153.79 (C2), 154.92 (C2'), 165.97 (C4), 171.79 (COOH). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 316 ([M]<sup>+</sup>, 83). Найдено (%): C, 68.92; H, 4.61; N, 8.02.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Вычислено (%): C, 68.97; H, 4.60; N, 8.05.



**4-(6-Метокси-2-гидроксинафталин-1-ил)хиназолин (9c).** Желтый

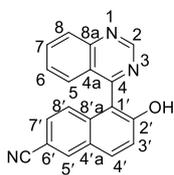
порошок. Выход 0.196 г (65%), т.пл. 178 °С. Элюент дихлорметан - этилацетат 7:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3149, 3136, 3088, 2982, 2958, 2932, 1908, 1855, 1601, 1568, 1539, 1519, 1490, 1451, 1431, 1375, 1347, 1308, 1281, 1240, 1210, 1167, 1147, 1129, 1103, 1055, 1032, 1016, 949, 851, 827, 782. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.84$  (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.88 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 8'-H), 6.94 (дд, 1H,  $J_1 = 9.2$ ,  $J_2 = 2.4$ , 7'-H), 7.31 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.36 (д, 1H,  $J = 2.4$ , 5'-H), 7.49 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5-H), 7.58-7.61 (м, 1H, 6-H), 7.90 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 7.98-8.02 (м, 1H, 7-H), 8.11 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.44 (с, 1H, 2-H), 9.65 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.12$  ( $\text{CH}_3$ ), 106.67 (C5'), 116.15 (C1'), 118.54 (C3'), 119.18 (C7'), 124.78 (C4a), 125.00 (C8'), 126.96 (C5), 127.99 (C6), 128.01 (C8'a), 128.22 (C8), 128.70 (C4'a), 129.49 (C4'), 134.23 (C7), 149.79 (C8a), 150.93 (C2'), 154.85 (C2), 155.14 (C6'), 167.19 (C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 302 ([M]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): C, 75.11; H, 4.68; N, 9.39.  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено (%): C, 75.48; H, 4.67; N, 9.27.



**4-(6-Бром-2-гидроксинафталин-1-ил)хиназолин (9t).** Белый порошок.

Выход 0.270 г (77%), т.пл. 264 °С. Элюент дихлорметан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059, 3016, 2986, 2964, 2935, 2925, 2341, 1733, 1713, 1679, 1625, 1611, 1581, 1566, 1538, 1491, 1422, 1383, 1338, 1308, 1275, 1248, 1228, 1138, 1108, 1068, 1052, 1015, 991, 939, 875, 806, 761. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.93$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 8'-H), 7.37 (дд, 1H,  $J_1 = 9.0$ ,  $J_2 = 1.8$ , 7'-H), 7.41 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.48 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5-H), 7.58-7.62 (м, 1H, 6-H), 7.99-8.02 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 8.12 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 8.20 (д, 1H,  $J = 1.8$ , 5'-H), 9.46 (с, 1H, 2-H), 10.14 (с, 1H, OH).

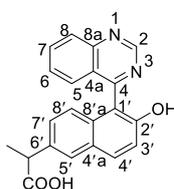
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.80$  ( $\text{C6}'$ ),  $116.08$  ( $\text{C1}'$ ),  $119.42$  ( $\text{C3}'$ ),  $124.69$  ( $\text{C4a}$ ),  $125.82$  ( $\text{C8}'$ ),  $126.78$  ( $\text{C5}$ ),  $128.13$  ( $\text{C6}$ ),  $128.28$  ( $\text{C8}$ ),  $128.92$  ( $\text{C4}'a$ ),  $129.70$  ( $\text{C7}'$ ),  $129.84$  ( $\text{C5}'$ ),  $130.09$  ( $\text{C4}'$ ),  $131.48$  ( $\text{C8}'a$ ),  $134.34$  ( $\text{C7}$ ),  $149.86$  ( $\text{C8a}$ ),  $153.25$  ( $\text{C2}'$ ),  $154.87$  ( $\text{C2}$ ),  $166.43$  ( $\text{C4}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %):  $351$  ( $[\text{M}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 61.66; Н, 3.21; N, 7.80.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrO}$ . Вычислено (%): С, 61.56; Н, 3.16; N, 7.98.



**4-(6-Циано-2-гидроксинафталин-1-ил)хиназолин (9y).** Белый порошок.

Выход 0.235 г (79%), т.пл.  $242^\circ\text{C}$ . Элюент дихлорметан - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923, 2224, 1621, 1580, 1566, 1539, 1492, 1433, 1391, 1340, 1309, 1282, 1255, 1232, 1158, 1109, 1056, 993, 963, 897, 826, 812, 768.

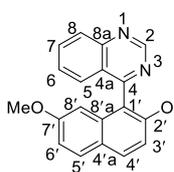
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.12$  (д, 1H,  $J = 8.8$ , 8'-H),  $7.49$ - $7.54$  (м, 3H, 5-H, 7'-H, 3'-H),  $7.59$ - $7.63$  (м, 1H, 6-H),  $8.00$ - $8.05$  (м, 1H, 7-H),  $8.13$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H),  $8.16$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H),  $8.58$  (с, 1H, 5'-H),  $9.47$  (с, 1H, 2-H),  $10.63$  (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 105.14$  ( $\text{C6}$ ),  $116.34$  ( $\text{C1}'$ ),  $119.32$  (CN),  $119.95$  ( $\text{C3}'$ ),  $124.64$  ( $\text{C4a}$ ),  $124.87$  ( $\text{C8}'$ ),  $126.59$  ( $\text{C4}'a$ ),  $126.66$  ( $\text{C5}$ ),  $127.40$  ( $\text{C7}'$ ),  $128.26$  ( $\text{C6}$ ),  $128.34$  ( $\text{C8}$ ),  $131.80$  ( $\text{C4}'$ ),  $134.46$  ( $\text{C7}$ ),  $134.53$  ( $\text{C5}'$ ),  $134.57$  ( $\text{C8}'a$ ),  $149.90$  ( $\text{C8a}$ ),  $154.89$  ( $\text{C2}$ ),  $155.70$  ( $\text{C2}'$ ),  $165.93$  ( $\text{C4}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %):  $296$  ( $[\text{M-H}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 76.77; Н, 3.60; N, 13.83.  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено (%): С, 76.76; Н, 3.73; N, 14.13.



**2-(6-Гидрокси-5-(хиназолин-4-ил)нафталин-2-ил)пропионовая кислота (9f).** Ярко-желтый порошок. Выход 0.210 г (61%), т.пл.  $158^\circ\text{C}$ . Элюент дихлорметан - метанол 9:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2974, 2963, 2931, 2875,

2863, 1698, 1612, 1570, 1544, 1492, 1455, 1431, 1348, 1309, 1279, 1250, 1212,

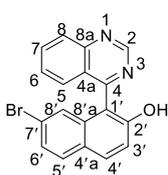
1196, 1158, 1056, 1015, 988, 948, 913, 853, 811, 764, 680. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 1.44$  (дд, 3H,  $J_1 = 6.8$ ,  $J_2 = 4.0$ ,  $\text{CH}_3$ ),  $3.76$  (кв, 1H,  $J = 6.8$ , CH),  $6.92$  (д, 1H,  $J = 8.8$ , 8'-H),  $7.18$  (д, 1H,  $J = 8.8$ , 7'-H),  $7.31$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H),  $7.54$  (м, 2H, 5-H, 6-H),  $7.74$  (с, 1H, 5'-H),  $7.88$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H),  $7.93$ - $7.97$  (м, 1H, 7-H),  $8.06$ - $8.09$  (м, 1H, 8-H),  $9.37$  (с, 1H, 2-H),  $9.70$  (с, 1H, OH),  $12.01$  (с, 1H, COOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 18.41$  (CH),  $44.64$  ( $\text{CH}_3$ ),  $115.82$  ( $\text{C1}'$ ),  $118.37$  ( $\text{C3}'$ ),  $123.68$  ( $\text{C8}'$ ),  $124.81$  ( $\text{C4a}$ ),  $126.07$  ( $\text{C5}'$ ),  $126.95$  ( $\text{C5}$ ),  $127.03$  ( $\text{C7}'$ ),  $127.60$  ( $\text{C4}'a$ ),  $128.03$  ( $\text{C6}$ ),  $128.23$  ( $\text{C8}$ ),  $130.54$  ( $\text{C4}'$ ),  $131.79$  ( $\text{C8}'a$ ),  $134.26$  ( $\text{C7}$ ),  $136.01$  ( $\text{C6}'$ ),  $149.80$  ( $\text{C8a}$ ),  $152.56$  ( $\text{C2}'$ ),  $154.90$  ( $\text{C2}$ ),  $167.15$  ( $\text{C4}$ ),  $175.62$  (COOH). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %):  $344$  ( $[\text{M}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 73.49; Н, 4.87; N, 7.96.  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): С, 73.26; Н, 4.65; N, 8.14.



**4-(7-Метокси-2-гидроксинафталин-1-ил)хиназолин (9x).** Белый

порошок. Выход 0.290 г (96%), т.пл.  $202^\circ\text{C}$ . Элюент дихлорметан - этилацетат 7:3,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3077, 3037, 3019, 2959, 2937, 2831, 2001, 1914, 1877, 1841, 1811, 1764, 1696, 1619, 1586, 1568, 1542, 1509, 1495,

1455, 1429, 1395, 1379, 1357, 1326, 1292, 1269, 1249, 1221, 1181, 1156, 1143, 1130, 1054, 1026, 1009, 964, 874, 823, 772. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.49$  (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.32 (д, 1H,  $J = 2.0$ , 8'-H), 6.98 (дд, 1H,  $J_1 = 9.0$ ,  $J_2 = 2.0$ , 6'-H), -H), 7.18 (д, 1H,  $J = 8.8$ , 3'-H), 7.54-7.62 (м, 2H, 5-H, 6-H), 7.83 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 5'-H), 7.91 (д, 1H,  $J = 8.8$ , 4'-H), 7.98-8.02 (м, 1H, 7-H), 8.11 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.46 (с, 1H, 2-H), 9.87 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 54.78$  ( $\text{CH}_3$ ), 102.85 ( $\text{C}8'$ ), 114.68 ( $\text{C}6'$ ), 115.12 ( $\text{C}1'$ ), 115.52 ( $\text{C}3'$ ), 123.16 ( $\text{C}4'a$ ), 124.70 ( $\text{C}4a$ ), 126.97 ( $\text{C}5$ ), 127.93 ( $\text{C}6$ ), 128.25 ( $\text{C}8$ ), 129.80 ( $\text{C}5'$ ), 130.58 ( $\text{C}4'$ ), 134.17 ( $\text{C}8'a$ ), 134.20 ( $\text{C}7$ ), 149.90 ( $\text{C}8a$ ), 153.41 ( $\text{C}2'$ ), 154.99 ( $\text{C}2$ ), 158.01 ( $\text{C}7'$ ), 167.19 ( $\text{C}4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 302 ( $[\text{M}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 75.39; Н, 4.59; N, 9.60.  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено (%): С, 75.48; Н, 4.67; N, 9.27.

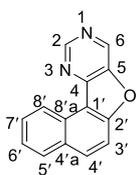


**4-(7-Бром-2-гидроксинафтален-1-ил)хиназолин (9ц).** Желтый порошок.

Выход 0.284 г (81%), т.пл. 270 °С. Элюент гексан - этилацетат 1:1,  $R_f = 0.2$ .

ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 3046, 3033, 2960, 2939, 2898, 2773, 2630, 2538, 1916, 1731, 1610, 1567, 1536, 1492, 1455, 1428, 1376, 1342, 1296, 1267, 1216, 1194,

1180, 1160, 1138, 1075, 996, 920, 866, 836, 770, 741, 681, 630. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.17$  (с, 1H, 8'-H), 7.39 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.43 (дд, 1H,  $J_1 = 8.8$ ,  $J_2 = 1.6$ , 6'-H), 7.52 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5-H), 7.60-7.64 (м, 1H, 6-H), 7.90 (д, 1H,  $J = 8.8$ , 5'-H), 8.00-8.06 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 8.12 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.47 (с, 1H, 2-H), 10.24 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.13$  ( $\text{C}1'$ ), 118.82 ( $\text{C}3'$ ), 120.69 ( $\text{C}7'$ ), 124.66 ( $\text{C}4a$ ), 125.10 ( $\text{C}8'$ ), 125.97 ( $\text{C}6'$ ), 126.24 ( $\text{C}4'a$ ), 126.81 ( $\text{C}5$ ), 128.17 ( $\text{C}6$ ), 128.32 ( $\text{C}8$ ), 130.47 ( $\text{C}5'$ ), 131.07 ( $\text{C}4'$ ), 134.08 ( $\text{C}8'a$ ), 134.41 ( $\text{C}7$ ), 149.91 ( $\text{C}8a$ ), 153.88 ( $\text{C}2'$ ), 154.91 ( $\text{C}2$ ), 166.23 ( $\text{C}4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 351 ( $[\text{M}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 61.67; Н, 3.12; N, 8.00.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrO}$ . Вычислено (%): С, 61.56; Н, 3.16; N, 7.98.



**Нафтофуоро[3,2-*d*]пиримидин (10а).** Белый порошок. Выход 0.028 г (10%),

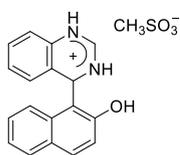
т.пл. 151 °С. Элюент гексан - этилацетат 7:3,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3047,

2956, 2923, 2854, 1923, 1905, 1827, 1734, 1632, 1609, 1578, 1552, 1529, 1469, 1421, 1366, 1309, 1274, 1260, 1207, 1177, 1121, 1093, 1004, 915, 855, 812, 745,

734, 702, 680, 668, 620, 604. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.62$  (т, 1H,  $J = 7.2$ , 6'-H), 7.76 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.81 (т, 1H,  $J = 7.2$ , 7'-H), 8.02 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.13 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 9.08 (с, 1H, 6-H), 9.18 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 8'-H), 9.34 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 112.81$  ( $\text{C}3'$ ), 115.27 ( $\text{C}1'$ ), 124.99 ( $\text{C}8'$ ), 126.11 ( $\text{C}6'$ ), 128.77 ( $\text{C}7'$ ,  $\text{C}8'a$ ), 128.92 ( $\text{C}5'$ ), 130.67 ( $\text{C}4'a$ ), 133.85 ( $\text{C}4'$ ), 139.27 ( $\text{C}6$ ), 147.56 ( $\text{C}5$ ), 151.41 ( $\text{C}4$ ), 153.90 ( $\text{C}2$ ), 157.58 ( $\text{C}2'$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 220 ( $[\text{M}]^+$ , 100). Найдено (%): С, 76.35; Н, 3.66; N, 12.72.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено (%): С, 76.21; Н, 3.68; N, 12.67.

### Процедура получения соединения 8a

К раствору хиназолина **6a** (1.0 ммоль) в 5 мл дихлорметана добавляли метансульфо кислоту (1.0 ммоль) и 2-нафтол **7a** (1.0 ммоль) и выдерживали реакционную массу в течение 1 ч при комнатной температуре. Образовавшуюся суспензию фильтровали и промывали 20 мл дихлорметана. Полученный осадок пригоден для анализа.

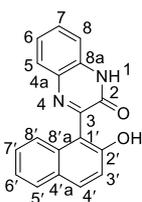


#### **4-(2-Гидрокси нафталин-1-ил)-1,4-дигидрохинозаoliniй мезилат (8a).**

Белый порошок. Выход 0.366 г (99%), т.пл. 222 °С. ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3194, 2986, 2263, 1671, 1625, 1576, 1501, 1443, 1380, 1323, 1150, 1066, 1039, 928, 855, 814, 779, 757, 738, 699. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, MeOH- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 2.68$  (с, 1H, CH<sub>3</sub>), 6.76 (д, 1H,  $J = 7.6$ ), 7.03-7.05 (м, 2H), 7.12-7.14 (м, 1H), 7.23-7.38 (м, 3H), 7.62 (м, 1H), 7.82-7.84 (м, 2H), 8.22-8.31 (м, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц, MeOH- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 39.47$  (CH<sub>3</sub>), 117.03, 118.29, 119.68, 120.43, 121.83, 123.88, 124.25, 127.90, 128.11, 129.08, 129.59, 129.88, 130.27, 131.95, 132.40, 133.72, 149.16, 157.22. Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 370 ([M]<sup>+</sup>, 18). Найдено (%): С, 59.89; Н, 4.56; N, 7.32. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S·0.16CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 59.93; Н, 4.80; N, 7.29.

### Процедура синтеза производного 12

К раствору 2-хиноксалона **11** (1.0 ммоль) в 5 мл дихлорметана были добавлены последовательно метансульфо кислота (1.0 ммоль) и 2-нафтол **7a** (1.0 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, по истечении времени дихлорметан был удален при пониженном давлении. Твердый остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель) с использованием смеси дихлорметана - этилацетата (7:3).



#### **3-(2-Гидрокси нафталин-1-ил)-хиноксалин-2(1H)-она (12).**

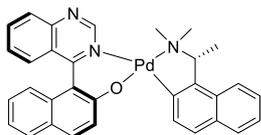
Желтый порошок. Выход 0.107 г (37%), т.пл. 287 °С. Элюент дихлорметан - этилацетат 7:3,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3045, 3030, 3016, 2974, 2939, 2894, 2849, 1657, 1620, 1595, 1577, 1532, 1492, 1482, 1461, 1429, 1398, 1374, 1336, 1289, 1267, 1231, 1181, 1155, 1102, 1025, 996, 965, 947, 886, 812, 750, 734. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.22$  (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.28-7.41 (м, 5H, 6'-H, 8'-H, 5-H, 6-H, 8-H), 7.57-7.61 (м, 1H, 7'-H), 7.79 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 5'-H), 7.85-7.89 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 9.74 (с, 1H, OH), 12.48 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 115.31$  (C8'), 116.46 (C1'), 118.33 (C3'), 122.64 (C6'), 123.09 (C6), 123.48 (C8), 126.45 (C5), 127.58 (C4a), 127.95 (C7), 128.72 (C5'), 129.90 (C4'), 130.34 (C7'), 132.18 (C4'a), 132.36 (C8'a), 132.98 (C8a), 153.07 (C2'), 154.62 (C2), 157.96 (C3). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 288 ([M]<sup>+</sup>, 80). Найдено (%): С, 74.89; Н, 3.99; N, 9.81. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 74.99; Н, 4.19; N, 9.72.

## Общая процедура синтеза соединений 2Н-12, 2Н-11

Производное 2-хиноксалона **11** или **12** (1.0 ммоль) растворяли в 5-7 мл уксусной кислоты при нагревании. Охлажденный раствор фильтровали через слой цинковой пыли (около 1.0 см) в колбу Бюнзена, содержащую 20 г льда и 20 мл NH<sub>4</sub>OH. Выпавший осадок, в случае восстановления **12**, был отфильтрован и высушен при пониженном давлении. Полученный раствор **2Н-11** экстрагировали, используя CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x10 мл). Органический слой сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После концентрировали при пониженном давлении. Полученные образцы пригодны для исследования.

## Процедура разделения N,O-лигандов 9

К раствору 4-(2-гидроксинафталин-1-ил)хиназолина **9а** (1.0 ммоль) в метаноле (5 мл), добавляли раствор палладиевого димера **13** (0.5 ммоль) в метаноле (5 мл) и перемешивали в атмосфере аргона в течение 8 ч. По окончании реакцию массу концентрировали при пониженном давлении. Сухой остаток подвергали колоночной хроматографии.



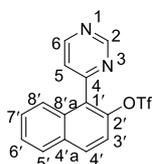
### *Цис*-[(*R*)-диметил(1-(1-нафталин)этил)амино-C<sub>2</sub>N][(S)-4-(2-оксинафталин-1-ил)хиназолин-N,O]палладий (II) ((*S,R*)-14a).

Красный порошок. Выход 0.207 г (36%), т.пл. 230 °С. Элюент гексан - ацетон 2:1,  $R_f = 0.1$ .  $[\alpha]_D^{20} = -477.0$  (с 0.03, CHCl<sub>3</sub>). ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3029, 2982, 2920, 2895, 1609, 1593, 1570, 1551, 1528, 1498, 1486, 1444, 1425, 1399, 1376, 1322, 1300, 1275, 1262, 1233, 1210, 1153, 1129, 1100, 1071, 1010, 979, 938, 864, 827, 813, 780, 761, 741, 701, 675, 593. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 1.99$  (д, 3H,  $J = 6.4$ , CH<sub>3</sub>), 2.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.28 (кв, 1H,  $J = 6.4$ , CH), 7.04 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 8'-H), 7.14-7.17 (м, 2H, 7'-H, 6'-H), 7.22 (д, 1H,  $J = 8.4$ , Нафт), 7.24 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.35-7.38 (м, 2H, 5-H, Нафт), 7.40-7.43 (м, 1H, 6-H), 7.47 (д, 1H,  $J = 8.4$ , Нафт), 7.62 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5'-H), 7.71-7.74 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 7.79-7.81 (м, 2H, Нафт), 7.87 (дт, 1H,  $J_1 = 7.0$ ,  $J_2 = 1.2$ , Нафт), 8.04 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.34 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (600 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 23.26$  (CH<sub>3</sub>), 46.60 (CH<sub>3</sub>), 53.57 (CH<sub>3</sub>), 73.92 (CH), 117.52, 121.32, 122.97, 123.58, 123.70, 124.02, 125.71, 125.75, 125.99 (2C), 126.38, 127.96, 128.37, 128.49, 128.53, 129.17, 130.84, 131.73, 132.61, 134.06, 134.87, 134.97, 147.06, 148.55, 150.27, 156.32, 164.12, 170.27. Найдено (%): С, 65.31; Н, 4.56; N, 6.72. С<sub>33</sub>Н<sub>30</sub>Н<sub>3</sub>О<sub>2</sub>Рd. Вычислено (%): С, 65.29; Н, 4.98; N, 6.92. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. CCDC 1910488. Сингония - моноклинная,  $a = 12.779(2)$  Å,  $b = 8.5727(14)$  Å,  $c = 12.8688(16)$  Å,  $\beta = 109.476(13)^\circ$ ,  $V = 1329.2(3)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2<sub>1</sub>,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.728$  см<sup>-1</sup>, количество отражений - 22999, количество независимых отражений - 8334 ( $R_{\text{int}} = 0.0401$ ),

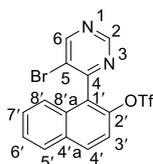
которые использовались во всех расчетах - 5641.  $R_I = 0.0740$ ,  $wR_2 = 0.0782$  (по всем отражениям) и  $R_I = 0.0400$ ,  $wR_2 = 0.0718$  ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ ,  $e\text{\AA}^{-3}$  - 2.305/-0.634  $e\text{\AA}^{-3}$ .

### Общая процедура синтеза соединений 15а-к

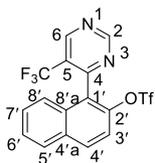
К раствору 1-(азинил)нафталин-2-ола **9е-к,м,о,п,с,х** (1.0 ммоль) и 4-(диметиламино)пиридина (3.0 ммоль) в сухом дихлорметане (10 мл) добавляли ангидрид трифторметансульфоновой кислоты (1.1 ммоль) по каплям. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч. Затем раствор промывали 1 М HCl (3x15 мл), водой (2x20 мл) и рассолом (1x30 мл) и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли в вакууме с получением твердого вещества, которое очищали колоночной хроматографией (силикагель) с использованием соответствующей смеси элюентов.



**1-(Пиримидин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат (15а).** Белый порошок. Выход 0.273 г (77%), т.пл. 72 °С. Элюент дихлорметан - этилацетат 25:1,  $R_f = 0.4$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3079, 1572, 1541, 1507, 1470, 1396, 1379, 1333, 1290, 1208, 1157, 1133, 1070, 998, 984, 946, 855, 827, 810, 769, 747, 719, 701, 681, 655, 637, 624. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.63$ -7.68 (м, 2H, 7'-H, 8'-H), 7.70-7.74 (м, 2H, 3'-H, 6'-H), 7.85 (д, 1H,  $J = 5.0$ , 5-H), 8.17 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.33 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 4'-H), 9.07 (д, 1H,  $J = 5.0$ , 6-H), 9.46 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 112.97$  (кв,  $J = 320.4$ , CF<sub>3</sub>), 119.44 (C3'), 124.09 (C5), 125.47 (C8'), 127.66 (C6'), 128.03 (C1'), 128.56 (C5'), 128.65 (C7'), 130.96 (C8'a), 132.21 (C4'a), 132.45 (C4'), 143.74 (C2'), 157.98 (C6), 158.84 (C2), 159.82 (C4). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (376 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.13$  (CF<sub>3</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 354 ([M]<sup>+</sup>, 22). Найдено (%): С, 50.53; Н, 2.59; N, 7.94. C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено (%): С, 50.85; Н, 2.56; N, 7.91.



**1-(5-Бромпиридин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат (15b).** Белый порошок. Выход 0.342 г (79%), т.пл. 90 °С. Элюент гексан - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2922, 2852, 1582, 1552, 1509, 1444, 1416, 1379, 1243, 1205, 1174, 1135, 1026, 990, 945, 926, 844, 827, 814, 757, 703, 677, 664. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.45$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.64-7.67 (м, 1H, 7'-H), 7.71-7.76 (м, 2H, 3'-H, 6'-H), 8.19 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.37 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 4'-H), 9.35 (с, 1H, 6-H), 9.44 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 112.93$  (кв,  $J = 320.1$ , CF<sub>3</sub>), 119.19 (C3'), 122.52 (C5), 125.31 (C8'), 126.85 (C1'), 127.84 (C6'), 128.69 (C5'), 128.83 (C7'), 130.35 (C8'a), 132.06 (C4'a), 132.96 (C4'), 143.27 (C2'), 157.09 (C2), 159.61 (C4), 160.06 (C6). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (376 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.24$  (CF<sub>3</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 434 ([M]<sup>+</sup>+1, 49), 432 ([M]<sup>-</sup>-1, 48%). Найдено (%): С, 41.74; Н, 1.96; N, 6.44. C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BrF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено (%): С, 41.59; Н, 1.86; N, 6.47.



**1-(5-(Трифторметил)пиримидин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат**

**(15в).** Белый порошок. Выход 0.355 г (84%), т.пл. 117 °С. Элюент гексан -

этилацетат 9:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2961, 2923, 2870, 2852, 1624, 1599,

1579, 1546, 1510, 1468, 1454, 1420, 1390, 1328, 1284, 1259, 1207, 1179, 1160,

1132, 1093, 1029, 991, 944, 931, 850, 816, 798, 755, 713, 670. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,

$\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.41$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.63 (т, 1H,  $J = 7.6$ , 7'-H), 7.71-7.75 (м,

2H, 3'-H, 6'-H), 8.19 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.38 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 4'-H), 9.57 (с, 1H, 6-H), 9.74 (с,

1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 112.86$  (кв,  $J = 320.2$ ,  $\text{CF}_3$ -

OTf), 118.38 (кв,  $J = 273.6$ ,  $\text{CF}_3$ ), 118.76 (C3'), 123.65 (кв,  $J = 32.2$ , C5), 125.55 (C1'), 125.67

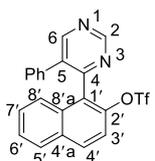
(C8'), 127.83 (C6'), 128.48 (C5'), 128.75 (C7'), 131.16 (C8'a), 131.78 (C4'a), 133.19 (C4'), 143.26

(C2'), 156.42 (кв,  $J = 4.5$ , C6), 158.53 (кв,  $J = 1.6$ , C4), 161.56 (C2). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,

$\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -59.99$  ( $\text{CF}_3$ ), -74.22 (OTf). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 422 ([M]<sup>+</sup>,

58). Найдено (%): C, 45.36; H, 2.22; N, 6.33.  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено (%): C, 45.51; H, 1.91;

N, 6.63.



**1-(5-Фенилпиримидин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат (15г).**

Белый порошок. Выход 0.336 г (78%), т.пл. 89 °С. Элюент гексан - этилацетат

7:3,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 1559, 1536, 1509, 1415, 1399, 1202, 1139,

991, 944, 869, 848, 829, 813, 754, 698, 670. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ ,

м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.04$ -7.05 (м, 2H, Ph), 7.14-7.17 (м, 2H, Ph), 7.20-7.23 (м, 1H, Ph), 7.28 (д, 1H,

$J = 9.2$ , 3'-H), 7.54- 7.60 (м, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.66 (д, 1H,  $J = 7.8$ , 8'-H), 7.91-7.96 (м, 2H, 4'-H,

5'-H), 8.98 (с, 1H, 6-H), 9.43 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta$

= 113.58 (кв,  $J = 320.4$ ,  $\text{CF}_3$ ), 119.18 (C3'), 125.91 (C8'), 127.42 (C6'), 127.66 (C1'), 128.53 (C7'),

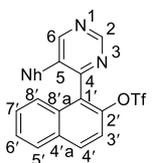
128.57 (2C-Ph), 128.62 (C4'), 128.65 (C-Ph), 128.67 (2C-Ph), 131.92 (C5'), 132.22 (C8'a), 132.50

(C4'a), 134.64 (C-Ph), 136.85 (C5), 143.90 (C2'), 157.52 (C2), 158.21 (C6), 158.87 (C4). Спектр

ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.22$  ( $\text{CF}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 430 ([M]<sup>+</sup>,

32). Найдено (%): C, 58.02; H, 3.13; N, 6.24.  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено (%): C, 58.60; H, 3.04;

N, 6.51.



**1-(5-(Нафталин-1-ил)пиримидин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат**

**(15д).** Смесь конформеров. Белый порошок. Выход 0.423 г (88%), т.пл. 204 °С.

Элюент гексан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064, 2959, 1692,

1587, 1560, 1535, 1505, 1417, 1385, 1332, 1223, 1194, 1135, 990, 944, 930, 853,

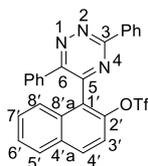
831, 807, 777, 751, 706, 674. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.80$ -6.81

(м, 1H), 6.97-7.08 (м, 3H), 7.18-7.21 (м, 1H), 7.24-7.28 (м, 1H), 7.33- 7.46 (м, 4H), 7.50-7.53 (м,

2H), 7.58-7.73 (м, 9H), 7.78-7.88 (м, 5H), 9.01 (с, 1H), 9.03 (с, 1H), 9.54 (с, 1H), 9.55 (с, 1H).

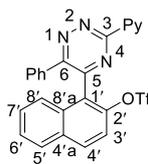
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 113.57$  (кв,  $J = 320.6$ ), 113.71 (кв,  $J =$

320.4), 118.79, 119.00, 124.61, 125.12, 125.32, 125.86, 126.00, 126.01, 126.21, 126.53, 127.02, 127.12, 127.36, 127.44, 127.69, 127.89, 128.30, 128.31, 128.37, 128.39, 128.40, 128.43, 128.48, 128.61, 129.28, 129.30, 130.93, 131.41, 131.47, 131.55, 131.71, 131.79, 131.87, 132.27, 132.31, 132.67, 133.21, 133.76, 135.57, 135.80, 143.96, 144.27, 157.80, 158.00, 159.73, 159.90, 160.37, 160.39. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.02, -74.05$ . Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 480 ( $[\text{M}]^+$ , 55). Найдено (%): С, 62.16; Н, 3.22; N, 5.63.  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено (%): С, 62.50; Н, 3.14; N, 5.83.



**1-(3,6-Дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат (15e).** Желтый порошок. Выход 0.462 г (91%), т.пл. 141 °С. Элюент гексан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.4$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057, 1496, 1413, 1386, 1249, 1209,

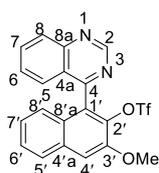
1178, 1139, 1073, 986, 941, 874, 815, 769, 752, 689, 622. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.19-7.23$  (м, 2H, Ph), 7.28-7.32 (м, 1H, Ph), 7.40 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 3'-H), 7.44-7.46 (м, 2H, Ph), 7.53- 7.64 (м, 5H, 6'-H, 7'-H, Ph), 7.72 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.97 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.05 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 4'-H), 8.66 (дд, 2H,  $J_1 = 7.8$ ,  $J_2 = 2.0$ , Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 113.53$  (кв,  $J = 320.4$ ,  $\text{CF}_3$ ), 119.48 (C3'), 125.51 (C8'), 126.34 (C1'), 127.71 (C6'), 128.57 (2C-Ph), 128.67 (2C-Ph), 128.72 (2C-Ph), 128.84 (C5'), 128.91 (C-Ph), 129.08 (2C-Ph), 130.03 (C-Ph), 131.84 (C8'a), 132.05 (C7'), 132.60 (C4'a), 132.68 (C4'), 134.30 (C-Ph), 134.42 (C-Ph), 144.16 (C2'), 151.91 (C5), 157.72 (C6), 161.83 (C3). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.08$  ( $\text{CF}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 507 ( $[\text{M}]^+$ , 4). Найдено (%): С, 61.62; Н, 3.00; N, 7.92.  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено (%): С, 61.53; Н, 3.17; N, 8.28.



**1-(3-Фенил-6-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин-5-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат (15ж).** Желтый порошок. Выход 0.402 г (79%), т.пл. 169 °С. Элюент бензол - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

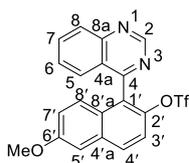
3061, 2963, 2915, 1583, 1500, 1418, 1384, 1249, 1210, 1137, 1012, 944, 869, 826, 809, 798, 764, 750, 739, 726, 701, 681. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.18-7.22$  (м, 2H, Ph), 7.28-7.32 (м, 1H, Ph), 7.37 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.44-7.49 (м, 3H, Ph, 5-Пур), 7.53- 7.62 (м, 2H, 7'-H, 6'-H), 7.69 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 8'-H), 7.90-7.97 (м, 2H, 4-Пур, 5'-H), 8.02 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 8.69 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 3-Пур), 8.91 (д, 1H,  $J = 4.0$ , 6-Пур). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 113.48$  (кв,  $J = 320.4$ ,  $\text{CF}_3$ ), 119.34 (C3'), 124.48 (C3-Пур), 125.53 (C8'), 125.79 (C5-Пур), 126.05 (C1'), 127.69 (C6'), 128.59 (2C-Ph), 128.79 (C5'), 128.88 (2C-Ph), 129.00 (C7'), 130.25 (C-Ph), 132.01 (C8'a), 132.55 (C4'a), 132.72 (C4'), 134.05 (C-Ph), 137.27 (C4-Пур), 144.21 (C2'), 150.73 (C6-Пур), 152.38 (C5), 152.45 (C2-Пур), 158.70 (C6), 161.11 (C3). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.11$  ( $\text{CF}_3$ ) Масс-

спектр,  $m/z$  (I, %): 508 ( $[M]^+$ , 2). Найдено (%): С, 58.88; Н, 2.80; N, 10.82.  $C_{25}H_{15}N_4F_3O_3S$ .  
Вычислено (%): С, 59.05; Н, 2.97; N, 11.02.



**3-Метокси-1-(хиназолин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат (15z).**

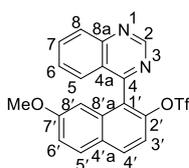
Белый порошок. Выход 0.395 г (91%), т.пл. 183 °С. Элюент бензол - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.4$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3069, 2952, 1551, 1490, 1446, 1418, 1327, 1236, 1205, 1164, 1132, 1099, 997, 943, 896, 873, 855, 813, 795, 768, 753, 696, 680, 649. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 4.11$  (с, 3H,  $CH_3$ ), 7.18 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.35 (м, 1H, 7'-H), 7.45 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5-H), 7.63-7.69 (м, 2H, 6-H, 6'-H), 8.01 (с, 1H, 4'-H), 8.07-8.11 (м, 2H, 5'-H, 7-H), 8.19 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.55 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 56.79$  ( $CH_3$ ), 110.68 (C4'), 112.56 (кв,  $J = 320.8$ ,  $CF_3$ ), 124.10 (C4a), 125.62 (C8'), 125.95 (C5), 126.01 (C7'), 126.13 (C8a'), 127.37 (C1'), 127.38 (C5'), 128.07 (C6'), 128.49 (C8), 128.99 (C6), 133.13 (C4'a), 135.12 (C7), 136.20 (C2'), 148.17 (C3'), 150.05 (C8a), 154.52 (C2), 161.99 (C4). Спектр ЯМР  $^{19}F$  (376 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.13$  ( $CF_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 434 ( $[M]^+$ , 6). Найдено (%): С, 55.21; Н, 3.02; N, 6.40.  $C_{20}H_{13}N_2F_3O_4S$ . Вычислено (%): С, 55.30; Н, 3.01; N, 6.45.



**6-Метокси-1-(хиназолин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат**

**(15и).** Белый порошок. Выход 0.361 г (83%), т.пл. 124 °С. Элюент гексан -

этилацетат 4:1,  $R_f = 0.4$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3037, 2849, 1618, 1553, 1512, 1492, 1458, 1414, 1374, 1346, 1264, 1243, 1225, 1195, 1130, 1092, 1046, 1024, 965, 942, 875, 849, 834, 814, 765, 742, 695, 626. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.94$  (с, 3H,  $CH_3$ ), 7.08 (дд, 1H,  $J_1 = 9.2$ ,  $J_2 = 2.4$ , 7'-H), 7.15 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 8'-H), 7.26-7.28 (м, 1H, 5'-H), 7.45 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5-H), 7.50-7.54 (м, 1H, 6-H), 7.55 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 3'-H), 7.92-7.96 (м, 1H, 7-H), 7.99 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 4'-H), 8.19 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.55 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.61$  ( $CH_3$ ), 106.39 (C5'), 113.47 (кв,  $J = 320.2$ ,  $CF_3$ ), 120.04 (C3'), 121.40 (C7'), 125.05 (C4a), 126.60 (C5), 126.96 (C4a'), 127.51 (C8'), 127.61 (C8'a), 128.45 (C6), 129.15 (C8), 130.65 (C4'), 134.13 (C1'), 134.62 (C7), 143.08 (C2'), 150.77 (C8a), 154.95 (C2), 158.82 (C6'), 163.49 (C4). Спектр ЯМР  $^{19}F$  (376 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.35$  ( $CF_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 434 ( $[M]^+$ , 32). Найдено (%): С, 55.31; Н, 3.07; N, 6.39.  $C_{20}H_{13}N_2F_3O_4S$ . Вычислено (%): С, 55.30; Н, 3.01; N, 6.45.



**7-Метокси-1-(хиназолин-4-ил)-2-нафтилтрифторметилсульфонат**

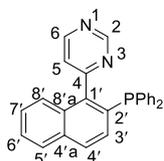
**(15к).** Белый порошок. Выход 0.369 г (85%), т.пл. 125 °С. Элюент гексан -

этилацетат 4:1,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3061, 3021, 2925, 2839, 1621, 1551, 1491, 1466, 1417, 1375, 1281, 1221, 1203, 1136, 1045, 1029, 983, 964, 868, 846, 804, 762, 746, 694, 632. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.54$  (с, 3H,  $CH_3$ ), 6.57 (д, 1H,  $J = 2.4$ , 8'-H), 7.37 (дд, 1H,  $J_1 = 9.0$ ,  $J_2 = 2.4$ , 6'-H), 7.44 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5-H),

7.60 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 3'-H), 7.66-7.69 (м, 1H, 6-H), 8.08-8.11 (м, 1H, 7-H), 8.16 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 5'-H), 8.19 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 8.34 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 4'-H), 9.55 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.27$  ( $\text{CH}_3$ ), 104.38 ( $\text{C8}'$ ), 112.75 (кв,  $J = 320.4$ ,  $\text{CF}_3$ ), 116.71 ( $\text{C3}'$ ), 119.95 ( $\text{C6}'$ ), 124.03 ( $\text{C4a}$ ), 124.90 ( $\text{C1}'$ ), 126.01 ( $\text{C5}$ ), 127.73 ( $\text{C4}'\text{a}$ ), 128.57 ( $\text{C8}$ ), 128.85 ( $\text{C6}$ ), 130.48 ( $\text{C5}'$ ), 132.49 ( $\text{C4}'$ ), 133.20 ( $\text{C8}'\text{a}$ ), 135.04 ( $\text{C7}$ ), 144.86 ( $\text{C2}'$ ), 150.11 ( $\text{C8a}$ ), 154.67 ( $\text{C2}$ ), 159.11 ( $\text{C7}'$ ), 162.44 ( $\text{C4}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -74.51$  ( $\text{CF}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 434 ( $[\text{M}]^+$ , 11). Найдено (%): С, 55.16; Н, 3.02; N, 6.43.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{F}_3\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено (%): С, 55.30; Н, 3.01; N, 6.45.

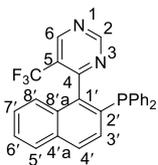
### Общая процедура синтеза соединений 16а-з, 17а-з и 18

К раствору [1,2-бис(дифенилфосфино)-этан]дихлорникеля(II) ( $\text{NiCl}_2[\text{dppfe}]$ ) (0.1 ммоль) в сухом ДМФА (3 мл) в колбе Шленка был добавлен дифенилфосфин (0.6 ммоль) при комнатной температуре и затем нагревали при 110 °С в течение 30 мин в атмосфере аргона. Далее трифлат **15а-к** (1.0 ммоль) и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАВСО) (4.0 ммоль) в ДМФА (8 мл) были последовательно добавлены. Полученную реакционную массу выдерживали при 110 °С в течение 1.0 ч, после чего дополнительно был загружен дифенилфосфин (0.6 ммоль). Реакцию выдерживали при 110 °С в течение 60 ч в атмосфере аргона. По окончании, растворитель был удален на ротационном испарителе. Остаток был очищен при помощи колоночной хроматографии, используя соответствующий элюент.



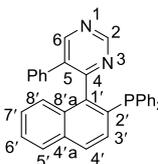
**4-(2-(Дифенилфосфин)нафталин-1-ил)пиримидин (16а).** Белый порошок.

Выход 0.133 г (34%), т.пл. 134 °С. Элюент бензол - этилатетат 4:1,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3006, 1573, 1553, 1532, 1471, 1429, 1389, 1368, 1285, 1236, 1151, 1070, 1021, 867, 827, 784, 746, 719, 694, 633. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.03$  (д, 1H,  $J = 5.0$ , 5-H), 7.17 (м, 3H, Ph), 7.24-7.28 (м, 4H, Ph, 7'-H), 7.33 (т, 1H,  $J = 7.4$ , 6'-H), 7.44-7.48 (м, 4H, Ph), 7.52 (дд, 1H,  $J_1 = 8.6$ ,  $J_2 = 2.8$ , 3'-H), 7.56 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.61 (д, 1H,  $J = 8.6$ , 4'-H), 7.64 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.41 (д, 1H,  $J = 5.0$ , 6-H), 9.50 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 123.99$  (д,  $J_{\text{C-P}} = 4.6$ ,  $\text{C5}$ ), 126.54 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.2$ ,  $\text{C8}'$ ), 127.12 ( $\text{C7}'$ ), 127.18 ( $\text{C6}'$ ), 128.18 (C-Ph), 128.41 (2C-Ph,  $\text{C5}'$ ), 128.76 (C-Ph), 128.79 (C-Ph), 128.86 (C-Ph), 129.41 ( $\text{C4}'$ ), 130.45 ( $\text{C3}'$ ), 132.01 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.0$ ,  $\text{C8}'\text{a}$ ), 133.90 (2C-Ph), 133.93 ( $\text{C4}'\text{a}$ ), 134.03 ( $\text{C2}'$ ), 134.09 (2C-Ph), 138.01 (C-Ph), 138.13 (C-Ph), 144.25 (д,  $J_{\text{C-P}} = 31.6$ ,  $\text{C1}'$ ), 156.57 ( $\text{C6}$ ), 159.42 ( $\text{C2}$ ), 166.55 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.0$ ,  $\text{C4}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -0.01$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 390 ( $[\text{M}]^+$ , 25). Найдено (%): С, 79.74; Н, 4.88; N, 7.15.  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{P}$ . Вычислено (%): С, 79.99; Н, 4.90; N, 7.18.



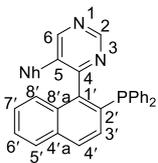
**4-(2-(Дифенилфосфин)нафталин-1-ил)-5-трифторметилпиримидин (16б).**

Белый порошок. Выход 0.151 г (33%), т.пл. 162 °С. Элюент гексан - этилацетат 7:3,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 2958, 2875, 1575, 1541, 1434, 1334, 1220, 1176, 1121, 1029, 930, 864, 818, 798, 744, 693, 637. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.07$  (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.21-7.24 (м, 2H, Ph), 7.29-7.30 (м, 5H, Ph), 7.33-7.34 (м, 3H, Ph), 7.37 (дд, 1H,  $J_1 = 8.6$ ,  $J_2 = 3.0$ , 3'-H), 7.43-7.44 (м, 1H, 7'-H), 7.52 (т, 1H,  $J = 7.2$ , 6'-H), 7.87-7.91 (м, 2H, 4'-H, 5'-H), 9.22 (с, 1H, 6-H), 9.37 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 118.72$  (кв,  $J_{\text{C-F}} = 274.2$ ,  $\text{CF}_3$ ), 124.64 (дкв,  $J_{\text{C-F}} = 29.8$ ,  $J_{\text{C-P}} = 2.2$ , C5), 125.78 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.6$ , C8'), 127.15 (C7'), 127.34 (C6'), 128.31 (C5'), 128.53 (C-Ph), 128.59 (2C-Ph), 128.66 (C-Ph), 128.71 (C-Ph), 128.74 (C-Ph), 129.84 (C4'), 129.93 (C3'), 131.24 (д,  $J_{\text{C-P}} = 8.4$ , C8'a), 133.29 (C-Ph), 133.48 (2C-Ph, C4'a), 133.67 (C-Ph), 133.94 (д,  $J_{\text{C-P}} = 14.6$ , C2'), 136.20 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.2$ , C-Ph), 136.79 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.2$ , C-Ph), 140.96 (д,  $J_{\text{C-P}} = 34.4$ , C1'), 155.14 (кв,  $J_{\text{C-F}} = 4.8$ , C6), 160.75 (C2), 166.10 (д,  $J_{\text{C-F}} = 6.4$ , C4). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -60.20$  ( $\text{CF}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -14.27$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 458 ( $[\text{M}]^+$ , 35). Найдено (%): С, 70.20; Н, 4.00; N, 5.84.  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{F}_3\text{P}$ . Вычислено (%): С, 70.74; Н, 3.95; N, 6.11.



**4-(2-(Дифенилфосфин)нафталин-1-ил)-5-фенилпиримидин (16в).**

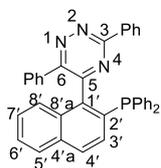
Белый порошок. Выход 0.145 г (31%), т.пл. 140 °С. Элюент гексан - этилацетат 4:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3043, 2351, 1928, 1728, 1562, 1531, 1484, 1431, 1395, 1194, 1115, 997, 913, 816, 744, 693, 640. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.51$ -6.54 (м, 2H, Ph), 6.97-7.15 (м, 14H, Ph, 3'-H), 7.39-7.45 (м, 3H, 8'-H, 7'-H, 6'-H), 7.64 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 4'-H), 7.74 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.81 (с, 1H, 6-H), 9.16 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 126.12$  (д,  $J = 1.6$ , C8'), 127.25 (C6'), 127.38 (C7'), 128.01 (C-Ph), 128.13 (C-Ph), 128.25 (C-Ph), 128.31 (C-Ph), 128.46 (4C-Ph), 128.52 (C5'), 128.59 (C-Ph), 129.30 (C4'), 129.37 (2C-Ph), 130.28 (д,  $J = 1.6$ , C3'), 132.28 (д,  $J = 8.4$ , C8'a), 132.55 (C-Ph), 132.73 (C-Ph), 132.85 (C2'), 133.39 (C-Ph), 133.58 (C-Ph), 133.67 (C4'a), 135.39 (C-Ph), 136.35 (д,  $J = 3.6$ , C5), 134.46 (д,  $J = 12.0$ , C-Ph), 137.22 (д,  $J = 11.4$ , C-Ph), 142.84 (д,  $J = 34.0$ , C1'), 157.11 (C6), 157.50 (C2), 164.76 (д,  $J = 6.8$ , C4). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (243 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -13.95$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 466 ( $[\text{M}]^+$ , 40). Найдено (%): С, 82.05; Н, 4.90; N, 5.82.  $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}$ . Вычислено (%): С, 82.39; Н, 4.97; N, 6.00.



**4-(2-(Дифенилфосфин)нафталин-1-ил)-5-(нафталин-1-ил)пиримидин (16г).**

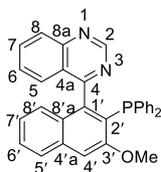
Смесь конформеров. Белый порошок. Выход 0.305 г (59%), т.пл. 208 °С. Элюент дихлорметан - гексан - этилацетат 20:4:1,  $R_f = 0.5$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3036, 2920, 2850, 1553, 1531, 1429, 1386, 1259, 1088, 1019, 955, 868, 826, 801, 775, 740, 693, 637. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.08$ -6.11 (м, 2H),

6.78-6.81 (м, 2H), 6.91-7.03 (м, 6H), 7.06-7.14 (м, 6H), 7.17- 7.24 (м, 6H), 7.29-7.32 (м, 8H), 7.48-7.50 (м, 2H), 7.56-7.66 (м, 11H), 7.73-7.75 (м, 1H), 7.83 (м, 1H), 8.09 (м, 1H), 8.96 (с, 1H), 9.02 (с, 1H), 9.37 (с, 1H), 9.41 (с, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 124.61, 124.86, 125.11, 125.22, 125.28, 125.93, 126.05, 126.07, 126.11, 126.14, 126.28, 126.45, 126.46, 126.66, 126.93, 127.23, 127.28, 127.42, 127.50, 127.69, 127.75, 127.99, 128.07, 128.25, 128.38, 128.41, 128.43, 128.47, 128.50, 128.53, 128.60, 128.73, 128.79, 128.96, 128.97, 129.04, 129.25, 129.32, 130.12, 130.38, 130.40, 131.31, 131.45, 131.86, 132.04, 132.09, 132.42, 132.76, 132.84, 132.95, 133.12, 133.31, 133.36, 133.41, 133.50, 133.55, 133.59, 133.77, 133.85, 133.99, 134.48, 134.95, 136.21, 137.11, 137.27, 143.21, 157.02, 157.28, 159.14, 159.29, 166.18, 166.41$ . Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -12.97, -15.84$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 516 ( $[\text{M}]^+$ , 42). Найдено (%): С, 83.47; Н, 4.84; N, 5.37.  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}$ . Вычислено (%): С, 83.70; Н, 4.87; N, 5.42.



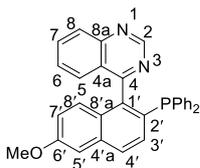
**5-(2-(Дифенилфосфин)нафталин-1-ил)-(3,6-дифенил)-1,2,4-триазин (16д).**

Желтый порошок. Выход 0.201 г (37%), т.пл. 220 °С. Элюент гексан - этилацетат 2:1,  $R_f = 0.1$ . ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064, 2921, 2851, 1492, 1433, 1384, 1173, 1071, 1023, 844, 815, 771, 737, 688, 643, 591, 549. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.81-6.84$  (м, 2H, Ph), 7.14-7.25 (м, 10H, 3'-H, Ph), 7.28 (м, 1H, Ph), 7.37-7.43 (м, 3H, Ph), 7.46- 7.49 (м, 3H, 7'-H, 8'-H, Ph), 7.51-7.55 (м, 3H, 6'-H, Ph), 7.84 (дд, 2H,  $J_1 = 8.8, J_2 = 2.4$ , 4'-H, 5'-H), 8.24-8.26 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 125.64$  (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.8$ , C8'), 127.42 (C6'), 127.61 (C7'), 128.32 (3C-Ph), 128.50 (C-Ph), 128.52 (C-Ph), 128.55 (4C-Ph), 128.62 (C5'), 128.75 (3C-Ph), 129.46 (2C-Ph), 129.49 (C-Ph), 129.94 (C4'), 130.12 (C3'), 131.46 (C-Ph), 131.58 (д,  $J_{\text{C-P}} = 8.0$ , C8'a), 132.97 (C-Ph), 133.15 (C-Ph), 133.68 (C4'a), 133.75 (C-Ph), 133.95 (C-Ph), 134.17 (д,  $J_{\text{C-P}} = 14.0$ , C2'), 134.92 (C-Ph), 135.15 (C-Ph), 135.82 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.4$ , C-Ph), 136.84 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.8$ , C-Ph), 140.95 (д,  $J_{\text{C-P}} = 32.6$ , C1'), 157.44 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.4$ , C6), 157.77 (д,  $J_{\text{C-P}} = 6.8$ , C5), 161.59 (C3). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -13.10$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 514 ( $[\text{M-N}_2]^+$ , 100). Найдено (%): С, 81.57; Н, 4.78; N, 7.66.  $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}$ . Вычислено (%): С, 81.75; Н, 4.82; N, 7.73. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. Сингония - триклинная,  $a = 9.441(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.041(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.09(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 85.08(7)^\circ$ ,  $\beta = 83.94(8)^\circ$ ,  $\gamma = 80.95(5)^\circ$ ,  $V = 1401(2) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $\text{P}_1$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.105 \text{ cm}^{-1}$ , количество отражений - 16576, количество независимых отражений - 4724 ( $R_{\text{int}} = 0.0373$ ), которые использовались во всех расчетах - 3619.  $R_I = 0.0561$ ,  $wR_2 = 0.1262$  (по всем отражениям) и  $R_I = 0.0457$ ,  $wR_2 = 0.1210$  ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ,  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  - 0.741/-0.294  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ .



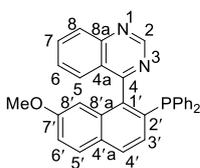
#### 4-(3-Метокси-2-(дифенилфосфин)нафталин-1-ил)хиназолин (16е).

Белый порошок. Выход 0.146 г (31%), т.пл. 164 °С. Элюент бензол - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 2974, 2880, 1695, 1614, 1587, 1543, 1487, 1433, 1407, 1318, 1284, 1227, 1196, 1079, 1045, 1024, 990, 925, 876, 834, 799, 769, 739, 692, 616, 600. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.57$  (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.89 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8'-H), 7.19-7.24 (м, 8H, 7'-H, Ph), 7.27-7.30 (м, 3H, 4'-H, 6-H, Ph), 7.39-7.43 (м, 2H, Ph, 6'-H), 7.47-7.48 (м, 2H, 5-H, Ph), 7.81 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 5'-H), 7.89-7.93 (м, 1H, 7-H), 8.26 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 8-H), 9.47 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.07$  ( $\text{CH}_3$ ), 107.77 ( $\text{C}4'$ ), 124.66 ( $\text{C}7'$ ), 126.16 ( $\text{C}4\text{a}$ ), 126.47 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.0$ ,  $\text{C}8'$ ), 126.82 ( $\text{C}5'$ ), 127.11 ( $\text{C}5$ ), 127.74 (2C-Ph), 127.81 ( $\text{C}6$ ), 127.82 (2C-Ph), 127.89 (2C-Ph), 127.91 ( $\text{C}6'$ ), 127.93 ( $\text{C}8'a$ ), 128.80 ( $\text{C}8$ ), 132.44 (C-Ph), 132.63 (C-Ph), 132.71 (C-Ph), 132.91 (C-Ph), 134.09 ( $\text{C}7$ ), 136.07 (C-Ph), 136.15 (C-Ph), 136.25 ( $\text{C}2'$ ), 136.42 ( $\text{C}4'a$ ), 145.20 ( $\text{C}1'$ ), 149.98 ( $\text{C}8\text{a}$ ), 154.75 ( $\text{C}2$ ), 158.74 ( $\text{C}3'$ ), 170.20 (д,  $J_{\text{C-P}} = 8.6$ ,  $\text{C}4$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -12.91$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 470 ( $[\text{M}]^+$ , 58). Найдено (%): C, 79.02; H, 4.82; N, 5.81.  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено (%): C, 79.14; H, 4.92; N, 5.95.



#### 4-(6-Метокси-2-(дифенилфосфин)нафталин-1-ил)хиназолин (16ж).

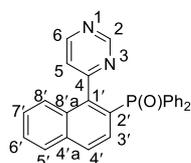
Белый порошок. Выход 0.198 г (42%), т.пл. 162 °С. Элюент дихлорметан - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048, 2908, 2622, 1699, 1617, 1564, 1542, 1491, 1466, 1433, 1389, 1368, 1319, 1265, 1238, 1157, 1137, 1092, 1048, 1024, 962, 931, 855, 822, 766, 739, 694, 640. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.91$  (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.98 (м, 2H, 7'-H, 8'-H), 7.13-7.17 (м, 2H, Ph), 7.20-7.25 (м, 6H, 5'-H, Ph), 7.28-7.29 (м, 5H, 5-H, 6-H, Ph), 7.38 (дд, 1H,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 3.2$ , 3'-H), 7.82-7.86 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 8.12 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.41 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.41$  ( $\text{CH}_3$ ), 106.10 ( $\text{C}5'$ ), 119.68 ( $\text{C}7'$ ), 125.71 (д,  $J = 3.0$ ,  $\text{C}4\text{a}$ ), 127.04 ( $\text{C}5$ ), 127.33 (д,  $J = 8.0$ ,  $\text{C}8'a$ ), 127.56 ( $\text{C}8'$ ), 127.63 (C-Ph), 127.65 (C-Ph), 128.28-128.38 (4C-Ph,  $\text{C}4'$ ), 128.59 ( $\text{C}6$ ), 128.72 ( $\text{C}8$ ), 130.66 ( $\text{C}3'$ ), 131.60 (д,  $J = 13.8$ ,  $\text{C}2'$ ), 133.07 (C-Ph), 133.26 (C-Ph), 133.57 (C-Ph), 133.77 (C-Ph), 133.87 ( $\text{C}7$ ), 135.07 ( $\text{C}4'a$ ), 136.92-137.13 (2C-Ph), 141.42 (д,  $J = 33.6$ ,  $\text{C}1'$ ), 150.15 ( $\text{C}8\text{a}$ ), 154.76 ( $\text{C}2$ ), 158.54 ( $\text{C}6'$ ), 169.53 (д,  $J = 6.6$ ,  $\text{C}4$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -14.43$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 470 ( $[\text{M}]^+$ , 44). Найдено (%): C, 78.87; H, 4.78; N, 5.76.  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено (%): C, 79.14; H, 4.92; N, 5.95.



#### 4-(7-Метокси-2-(дифенилфосфин)нафталин-1-ил)хиназолин (16з).

Белый порошок. Выход 0.258 г (55%), т.пл. 138 °С. Элюент бензол - этилацетат 6:1,  $R_f = 0.3$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050, 2999, 2927, 1616, 1545, 1490, 1418, 1375, 1305, 1275, 1224, 1179, 1125, 1089, 1042, 1027, 963, 851, 762, 735, 692. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.48$  (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.31 (д, 1H,

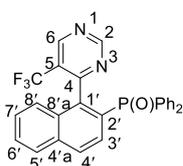
$J = 1.8$ , 8'-H), 7.15-7.24 (м, 8H, 6'-H, Ph), 7.27-7.35 (м, 6H, 3'-H, 5-H, 6-H, Ph), 7.79 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 5'-H), 7.82-7.85 (м, 2H, 4'-H, 7-H), 8.12 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.40 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.24$  ( $\text{CH}_3$ ), 104.67 (д,  $J = 2.0$ , C8'), 119.74 (C6'), 125.66 (д,  $J = 3.0$ , C4a), 127.16 (C5), 127.72 (C6), 127.94 (C3'), 128.46 (3C-Ph), 128.52 (2C-Ph), 128.79 (C-Ph), 128.85 (C8), 129.15 (д,  $J = 6.4$ , C4'), 129.78 (C5'), 133.04 (д,  $J = 7.8$ , C8'a), 133.28 (C-Ph), 133.47 (C-Ph), 133.79 (C-Ph), 133.99 (C-Ph), 134.05 (C7), 135.31 (д,  $J = 14.8$ , C2'), 136.78 (C-Ph), 136.85 (д,  $J = 4.0$ , C4'a), 136.96 (C-Ph), 139.98 (д,  $J = 32.8$ , C1'), 150.38 (C8a), 155.02 (C2), 158.47 (C7'), 169.70 (д,  $J = 6.8$ , C4). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -13.42$  ( $\text{PPh}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 470 ( $[\text{M}]^+$ , 42). Найдено (%): C, 78.79; H, 5.13; N, 5.78.  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено (%): C, 79.14; H, 4.92; N, 5.95.



**2-(1-(Пиримидин-4-ил)нафтил)дифенилфосфин оксид (17a).** Белый

порошок. Выход 0.252 г (62%), т.пл. 52 °С. Элюент этилацетат,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053, 2963, 1575, 1557, 1537, 1503, 1469, 1436, 1391, 1372, 1317, 1291, 1259, 1241, 1183, 1111, 1025, 996, 878, 816, 746, 721, 692, 661,

639, 619, 561. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.28$  (д, 1H,  $J = 8.6$ , 8'-H), 7.39-7.51 (м, 8H, 3'-H, 7'-H, Ph), 7.56-7.61 (м, 6H, 5-H, 6'-H, Ph), 7.90-7.93 (м, 2H, 4'-H, 5'-H), 8.65 (дд, 1H,  $J_1 = 4.8$ ,  $J_2 = 1.2$ , 6-H), 8.94 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 125.04$  (C5), 126.24 (C8'), 127.75 (C7'), 128.10 (д,  $J_{\text{C-P}} = 12.0$ , C3'), 128.34 (C5'), 128.45 (C6'), 128.53 (2C-Ph), 128.61 (2C-Ph), 128.97 (д,  $J_{\text{C-P}} = 12.0$ , C4'), 129.15 (д,  $J_{\text{C-P}} = 100.0$ , C2'), 131.70 (C8'a), 131.78 (C-Ph), 131.87 (2C-Ph), 131.96 (2C-Ph), 131.99 (C-Ph), 132.44 (C-Ph), 133.13 (C-Ph), 134.87 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.6$ , C4'a), 141.79 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.8$ , C1'), 155.91 (C6), 157.64 (C2), 164.93 (д,  $J_{\text{C-P}} = 5.4$ , C4). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (243 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 28.77$  ( $\text{P(O)Ph}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 406 ( $[\text{M}]^+$ , 12). Найдено (%): C, 76.49; H, 4.64; N, 6.95.  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено (%): C, 76.84; H, 4.71; N, 6.89.

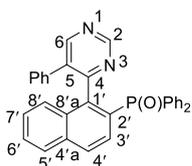


**2-(1-(5-Трифторметилпиримидин-4-ил)нафтил)дифенилфосфин оксид**

**(17b).** Белый порошок. Выход 0.246 г (50%), т.пл. 70 °С. Элюент этилацетат - метанол 50:1,  $R_f = 0.5$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3244, 3016, 1578, 1543, 1436, 1375, 1332, 1253, 1177, 1116, 1031, 935, 878, 846, 817, 747, 721, 693, 641, 562, 536.

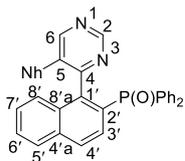
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.12$  (д, 1H,  $J = 8.6$ , 8'-H), 7.38-7.42 (м, 2H, Ph), 7.43-7.48 (м, 5H, 3'-H, 7'-H, Ph), 7.52-7.57 (м, 3H, Ph), 7.60-7.62 (м, 1H, 6'-H), 7.64-7.69 (м, 2H, Ph), 7.90-7.94 (м, 2H, 4'-H, 5'-H), 9.10 (с, 1H, 6-H), 9.33 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 122.95$  (кв,  $J_{\text{C-F}} = 274.0$ ,  $\text{CF}_3$ ), 125.61 (кв,  $J_{\text{C-F}} = 32.2$ , C5), 126.05 (C8'), 127.60 (д,  $J_{\text{C-P}} = 12.0$ , C3'), 127.69 (C7'), 128.30 (C5'), 128.51 (C6'), 128.53 (C-Ph), 128.55 (C-Ph), 128.59 (C-Ph), 128.66 (C-Ph), 128.71 (C-Ph), 129.05 (д,  $J_{\text{C-P}} = 12.2$ , C4'), 131.54 (д,  $J = 10.4$ , C8'a), 131.93 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$ , C-Ph), 132.06 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.2$ , C-Ph), 132.16 (д,

$J_{C-P} = 4.8$ , C-Ph), 132.28 (C-Ph), 132.39 (д,  $J_{C-P} = 10.2$ , C-Ph), 132.75 (C-Ph), 133.26 (C-Ph), 133.64 (д,  $J_{C-P} = 30.8$ , C2'), 134.32 (д,  $J_{C-P} = 2.0$ , C4'a), 140.19 (д,  $J_{C-P} = 5.8$ , C1'), 154.34 (кв,  $J_{C-F} = 4.6$ , C6), 160.24 (C2), 164.83 (дд,  $J_{C-F} = 4.2$ ,  $J_{C-P} = 1.8$ , C4). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -59.61$  ( $\text{CF}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 29.04$  ( $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 474 ( $[\text{M}]^+$ , 80). Найдено (%): С, 68.19; Н, 4.04; N, 5.60.  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{F}_3\text{OP}$ . Вычислено (%): С, 68.36; Н, 3.82; N, 5.90.



**2-(1-(5-Фенилпиримидин-4-ил)нафтил)дифенилфосфин оксид (17в).**

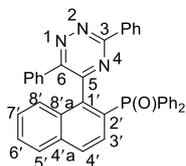
Белый порошок. Выход 0.178 г (37%), т.пл. 120 °С. Элюент этилацетат - метанол 40:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3013, 2965, 1561, 1530, 1434, 1397, 1371, 1244, 1189, 1114, 1023, 879, 802, 747, 722, 691, 640. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.99-7.03$  (м, 2H, Ph), 7.10 (т, 1H,  $J = 7.2$ , Ph), 7.18-7.20 (м, 2H, Ph), 7.28-7.29 (м, 1H, 3'-H), 7.31-7.40 (м, 7H, 8'-H, Ph), 7.44-7.56 (м, 6H, 6'-H, 7'-H, Ph), 7.80 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 4'-H), 7.85 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 8.81 (с, 1H, 6-H) 9.16 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 126.38$  (C8'), 126.98 (C2'), 127.70 (C-Ph), 127.87 (C-Ph), 127.97 (C3'), 128.10 (2C-Ph), 128.23 (C4'), 128.33 (C6'), 128.36 (C5'), 128.39 (2C-Ph), 128.45 (C-Ph), 125.52 (C-Ph), 128.57 (C-Ph), 129.40 (2C-Ph), 131.73 (C-Ph, C8'a), 131.94 (C-Ph), 132.04 (C-Ph), 132.08 (C7'), 132.17 (C-Ph), 132.94 (д,  $J_{C-P} = 37.4$ , C-Ph), 133.99 (д,  $J_{C-P} = 37.4$ , C-Ph), 134.29 (д,  $J_{C-P} = 2.0$ , C4'a), 135.50 (C-Ph), 136.32 (C5), 142.32 (д,  $J = 6.4$ , C1'), 156.53 (C2), 156.59 (C6), 163.67 (д,  $J = 4.4$ , C4). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 29.25$  ( $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 482 ( $[\text{M}]^+$ , 54). Найдено (%): С, 79.23; Н, 5.00; N, 5.83.  $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено (%): С, 79.65; Н, 4.80; N, 5.81.



**2-(1-(5-(Нафталин-1-ил)пиримидин-4-ил)нафтил)дифенилфосфин оксид (17г).**

Смесь конформеров. Белый порошок. Выход 0.149 г (28%), т.пл. 229 °С. Элюент этилацетат - метанол 20:1,  $R_f = 0.4$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3012, 1535, 1433, 1391, 1195, 1113, 875, 829, 807, 784, 748, 718, 698, 636, 582. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 6.63-6.68$  (м, 2H), 6.84-6.86 (м, 3H), 6.89-6.93 (м, 1H), 6.99-7.04 (м, 2H), 7.07-7.15 (м, 2H), 7.19-7.24 (м, 3H), 7.29-7.35 (м, 3H), 7.38-7.47 (м, 8H), 7.53-7.55 (м, 6H), 7.58-7.59 (м, 4H), 7.63-7.70 (м, 8H), 7.85 (д, 1H,  $J = 7.6$ ), 7.93 (д, 1H,  $J = 7.8$ ), 8.03 (д, 1H,  $J = 6.8$ ), 8.17 (д, 1H,  $J = 7.6$ ), 8.88 (с, 1H), 8.91 (с, 1H), 9.13 (с, 1H), 9.42 (с, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 124.20$ , 124.86, 124.93, 125.32, 125.71, 126.05, 126.31, 126.41, 126.84, 126.90, 127.26, 127.54, 127.57, 127.68 (2C), 127.72, 127.80, 127.84 (2C), 127.94, 128.16, 128.33, 128.37, 128.46 (3C), 128.54, 128.59 (2C), 128.69 (2C), 128.82, 129.00, 129.86, 130.79, 130.90, 131.14, 131.22, 131.32, 131.45, 131.66, 131.78, 131.82, 131.92, 131.95, 132.05 (2C), 132.14, 132.25, 132.44, 132.53, 132.62, 133.25, 133.36, 133.46, 133.53, 133.77, 133.91, 133.97, 134.15, 134.30, 134.48, 134.86, 135.01, 142.47

(д), 142.67 (д), 156.49, 156.86, 158.45, 158.57, 164.98 (д), 165.14 (д). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 28.29, 30.03$  ( $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 532 ( $[\text{M}]^+$ , 48). Найдено (%): С, 81.07; Н, 4.55; N, 5.40.  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено (%): С, 81.19; Н, 4.73; N, 5.26.



**2-(1-(3,6-Дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)нафтил)дифенилфосфин оксид**

**(17д).** Желтый порошок. Выход 0.235 г (42%), т.пл. 97 °С. Элюент

этилацетат - метанол 50:1,  $R_f = 0.7$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 2956, 2849, 1587,

1496, 1434, 1382, 1172, 1115, 1096, 1024, 862, 816, 771, 746, 722, 689, 643,

594. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.10\text{-}7.14$  (м, 2H, Ph), 7.20 (т, 1H,  $J$

$= 7.4$ , Ph), 7.27-7.28 (м, 1H, 8'-H), 7.31-7.39 (м, 5H, 7'-H, Ph), 7.41- 7.55 (м, 11H, 3'-H, 6'-H,

Ph), 7.65-7.67 (м, 2H, Ph), 7.88 (д, 1H,  $J = 8.6$ , 5'-H), 7.92 (дд, 1H,  $J_1 = 8.6$ ,  $J_2 = 1.6$ , 4'-H), 8.15-

8.16 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 125.84$  (C8'), 127.98

(C7'), 128.05 (2C-Ph), 128.27 (д,  $J_{\text{C-P}} = 11.6$ , C3'), 128.45 (2C-Ph), 128.56 (C5', C6'), 128.58 (2C-

Ph), 128.61 (C-Ph), 128.68 (C-Ph), 128.73 (C-Ph), 129.08 (д,  $J_{\text{C-P}} = 12.0$ , C4'), 129.23 (C-Ph),

129.54 (2C-Ph), 129.73 (C8'a), 131.20 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.8$ , C2'), 131.22 (C-Ph), 131.78 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$ ,

C-Ph), 131.92 (C-Ph), 132.02 (2C-Ph), 132.05 (C-Ph), 132.21 (C-Ph), 132.31 (C-Ph), 132.83 (д,

$J_{\text{C-P}} = 10.8$ , C-Ph), 133.88 (д,  $J_{\text{C-P}} = 14.2$ , C-Ph), 134.46 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.0$ , C4'a), 134.97 (C-Ph),

135.27 (C-Ph), 140.66 (д,  $J_{\text{C-P}} = 6.4$ , C1'), 157.17 (C6), 157.39 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.8$ , C5), 161.25 (C3).

Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 29.97$  ( $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  (I,

%): 531 ( $[\text{M-N}_2]^+$ , 72). Найдено (%): С, 79.16; Н, 4.91; N, 7.09.  $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{OP}$ . Вычислено (%):

С, 79.41; Н, 4.68; N, 7.51.



**2-(1-(Хиназолин-4-ил)-3-метоксинафтил)дифенилфосфин оксид (17е).**

Белый порошок. Выход 0.141 г (29%), т.пл. 231 °С. Элюент этилацетат –

метанол 40:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060, 1590, 1548, 1487, 1435, 1320,

1186, 1103, 1076, 986, 876, 748, 728, 690, 602. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,

$\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.59$  (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.91 (д, 1H,  $J = 8.6$ , 8'-H), 7.16 (т, 1H,  $J = 7.6$ , 7'-

H), 7.31-7.38 (м, 6H, 4'-H, 6-H, Ph), 7.41-7.44 (м, 2H, 5-H, Ph), 7.46-7.48 (м, 1H, Ph), 7.50-7.53

(м, 2H, 6'-H, Ph), 7.56 (д, 1H,  $J = 7.2$ , Ph), 7.60 (д, 1H,  $J = 7.2$ , Ph), 7.63 (д, 1H,  $J = 7.2$ , Ph),

7.80-7.84 (м, 2H, 5'-H, 7-H), 8.10 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 9.40 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100

МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.16$  ( $\text{CH}_3$ ), 107.91 (д,  $J_{\text{C-P}} = 5.6$ , C4'), 122.03 (д,  $J_{\text{C-P}} = 96.8$ ,

C2'), 125.22 (C7'), 126.67 (C4a), 126.71 (C5), 126.83 (C5'), 126.87 (C8'), 127.44 (C6), 127.86

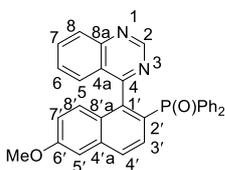
(C-Ph), 127.99 (C-Ph), 128.01 (C-Ph), 128.13 (C-Ph), 128.40 (д,  $J_{\text{C-P}} = 10.8$ , C8'a), 128.80 (C6'),

128.96 (C8), 131.27 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$ , C-Ph), 131.40 (д,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$ , C-Ph), 131.68 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.2$ , 2C-

Ph), 131.79 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.6$ , 2C-Ph), 133.19 (C-Ph), 133.48 (C7), 134.42 (д,  $J_{\text{C-P}} = 30.6$ , C-Ph),

136.68 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.2$ , C4'a), 143.88 (д,  $J_{\text{C-P}} = 5.2$ , C1'), 149.52 (C8a), 154.54 (C2), 156.80 (д,  $J_{\text{C-P}}$

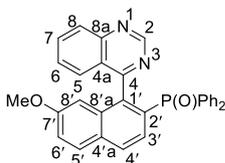
$p = 4.0, C3'$ ), 169.07 (д,  $J_{C-P} = 4.6, C4$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (162 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 27.61$  (P(O)Ph<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 486 ([M]<sup>+</sup>, 93). Найдено (%): С, 76.35; Н, 5.19; N, 5.64. С<sub>31</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P. Вычислено (%): С, 76.53; Н, 4.77; N, 5.76.



**2-(1-(Хиназолин-4-ил)-6-метоксинафтил)дифенилфосфин оксид**

**(17ж).** Белый порошок. Выход 0.156 г (32%), т.пл. 103 °С. Элюент этилацетат - метанол 40:1,  $R_f = 0.2$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2968, 1615, 1545, 1491, 1471, 1434, 1370, 1317, 1263, 1239, 1184, 1139, 1114, 1046, 1020, 963,

855, 820, 766, 741, 721, 690, 640. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.91$  (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.79 (д, 1H,  $J = 9.2$ , 8'-H), 6.93-6.98 (м, 3H, 7'-H, Ph), 7.12 (т, 1H,  $J = 7.2$ , Ph), 7.18-7.23 (м, 4H, 5-H, 5'-H, Ph), 7.30 (т, 1H,  $J = 7.6$ , 6-H), 7.38-7.42 (м, 2H, Ph), 7.48 (т, 1H,  $J = 7.2$ , Ph), 7.74-7.78 (м, 3H, 7-H, Ph), 7.90-7.96 (м, 3H, 8-H, 4'-H, 3'-H), 9.15 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.58$  (CH<sub>3</sub>), 106.10 (C5'), 120.54 (C7'), 125.81 (C4a), 126.17 (д,  $J_{C-P} = 74.0, C2'$ ), 127.28 (C5), 127.46 (д,  $J_{C-P} = 16.4, C8'a$ ), 127.65 (C6), 127.67 (C-Ph), 127.77 (C-Ph), 128.14 (C8'), 128.17 (д,  $J_{C-P} = 11.6, C4'$ ), 128.32 (C-Ph), 128.44 (C-Ph), 128.48 (C-Ph), 129.17 (д,  $J_{C-P} = 10.0, C3'$ ), 131.20 (д,  $J_{C-P} = 2.8, C-Ph$ ), 131.44 (C-Ph), 131.55 (C-Ph), 131.85 (д,  $J_{C-P} = 2.8, C-Ph$ ), 131.95 (д,  $J_{C-P} = 38.6, C-Ph$ ), 132.43 (C-Ph), 132.53 (C-Ph), 133.00 (д,  $J_{C-P} = 39.0, C-Ph$ ), 133.87 (C7), 136.51 (д,  $J_{C-P} = 2.0, C4'a$ ), 139.09 (д,  $J_{C-P} = 8.6, C1'$ ), 149.62 (C8a), 154.07 (C2), 159.44 (C6'), 167.86 (д,  $J_{C-P} = 4.8, C4$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (162 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 29.30$  (P(O)Ph<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 486 ([M]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): С, 76.97; Н, 4.84; N, 5.69. С<sub>31</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P. Вычислено (%): С, 76.53; Н, 4.77; N, 5.76.

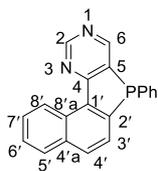


**2-(1-(Хиназолин-4-ил)-7-метоксинафтил)дифенилфосфин оксид**

**(17з).** Белый порошок. Выход 0.112 г (23%), т.пл. 118 °С. Элюент этилацетат - метанол 40:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3056, 2938, 1621, 1547, 1492, 1455, 1436, 1419, 1378, 1277, 1222, 1152, 1114, 1097, 1029, 949,

839, 767, 722, 693, 635, 586. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 3.38$  (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.12 (д, 1H,  $J = 1.6$ , 8'-H), 6.98-7.03 (м, 2H, Ph), 7.16 (т, 1H,  $J = 7.4$ , Ph), 7.21-7.27 (м, 4H, 6'-H, 5-H, Ph), 7.33 (т, 1H,  $J = 7.2$ , 6-H), 7.38-7.42 (м, 2H, Ph), 7.49 (т, 1H,  $J = 7.4$ , Ph), 7.72 (д, 1H,  $J = 7.4$ , Ph), 7.75-7.79 (м, 2H, 7-H, Ph), 7.81-7.84 (м, 1H, 3'-H), 7.86 (д, 1H,  $J = 9.0$ , 5'-H), 7.94 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-H), 8.00 (д, 1H,  $J = 7.6$ , 4'-H), 9.18 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц,  $DCCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 55.13$  (CH<sub>3</sub>), 104.84 (C8'), 121.10 (C6'), 125.71 (C4a), 126.42 (д,  $J_{C-P} = 10.2, C3'$ ), 127.30 (C5), 127.74 (C6, C-Ph), 127.86 (C-Ph), 128.36 (C-Ph), 128.48 (C8, C-Ph), 129.06 (д,  $J_{C-P} = 12.0, C4'$ ), 129.90 (C5'), 130.24 (д,  $J = 99.2, C2'$ ), 130.39 (д,  $J = 2.2, C4'a$ ), 131.30 (д,  $J_{C-P} = 2.8, C-Ph$ ), 131.49 (C-Ph), 131.59 (C-Ph), 131.88 (д,  $J_{C-P} = 26.2, C-Ph$ ), 131.91 (д,  $J = 2.6, C-Ph$ ), 132.40 (C-Ph), 132.50 (C-Ph), 132.93 (д,  $J_{C-P} = 26.4, C-Ph$ ), 133.15 (д,  $J = 11.2, C8'a$ ), 133.99 (C7), 137.70 (д,  $J_{C-P} = 8.6, C1'$ ), 149.66 (C8a), 154.22 (C2), 158.78 (C7'),

168.11 (д,  $J = 4.8$ , C4). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 29.33$  (P(O)Ph<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 486 ([M]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): С, 76.23; Н, 4.59; N, 5.44.  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено (%): С, 76.53; Н, 4.77; N, 5.76.

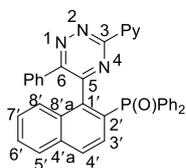


**7-Фенилбензо[4,5]фосфиндоло[3,2-*d*]пиримидин (18).** Белый порошок.

Выход 0.053 г (17%), т.пл. 136 °С. Элюент гексан - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.1$ . ИК (КВг,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3041, 2920, 2850, 1580, 1555, 1515, 1434, 1398, 1361, 1259, 1216, 1179, 1089, 1018, 873, 819, 804, 739, 692, 667, 639, 581, 539. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.25$ -7.33 (м, 5H, Ph), 7.62 (т, 1H,  $J = 7.4$ , 6'-H), 7.73-7.79 (м, 2H, 3'-H, 7'-H), 7.94 (д, 1H,  $J = 8.2$ , 5'-H), 7.98 (дд, 1H,  $J_1 = 8.2$ ,  $J_2 = 2.0$ , 4'-H), 8.97 (с, 1H, 6-H), 9.39 (с, 1H, 2-H), 10.20 (д, 1H,  $J = 8.6$ , 8'-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 125.99$  (C8'), 126.19 (д,  $J_{\text{C-P}} = 22.6$ , C3'), 127.31 (C6'), 128.23 (C7'), 128.72 (C5'), 129.20 (C-Ph), 129.29 (C-Ph), 130.55 (C-Ph), 131.38 (C8'a), 131.84 (д,  $J_{\text{C-P}} = 17.2$ , C-Ph), 132.48 (д,  $J_{\text{C-P}} = 9.4$ , C4'), 133.48 (C-Ph), 133.69 (C-Ph), 134.26 (C4'a), 135.40 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.2$ , C1'), 135.64 (д,  $J_{\text{C-P}} = 8.0$ , C5), 146.16 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.6$ , C2'), 157.27 (д,  $J_{\text{C-P}} = 20.4$ , C6), 158.02 (C2), 170.04 (д,  $J_{\text{C-P}} = 4.0$ , C4). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -23.30$  (PPh). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 312 ([M]<sup>+</sup>, 100). Найдено (%): С, 77.27; Н, 4.42; N, 8.93.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{P}$ . Вычислено (%): С, 76.92; Н, 4.20; N, 8.97.

### Процедура синтеза производного 17и

Трифлат **15ж** (1.0 ммоль), ацетат палладия (0.1 ммоль) и трифенилфосфин (2.3 ммоль) были растворены в сухом ДМФА (10 мл). Полученный раствор перемешивали в течение 56 ч при 120 °С. По окончании реакции растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен при помощи колоночной хроматографии, используя соответствующий элюент.



**2-(1-(3,6-Дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)нафтил)дифенилфосфин оксид**

**(17и).** Желтый порошок. Выход 0.397 г (71%), т.пл. 258 °С. Элюент

дихлорметан - метанол 50:1,  $R_f = 0.3$ . ИК (КВг,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3065, 1583, 1483,

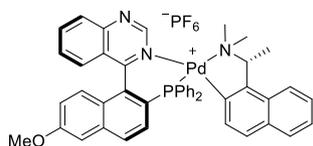
1439, 1379, 1264, 1225, 1151, 1103, 1030, 997, 861, 798, 755, 722, 685, 634,

570. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 7.14$  (д, H,  $J = 8.6$ , 8'-H), 7.19-7.25 (м, 4H, Ph), 7.35 (т, 1H,  $J = 6.8$ , Ph), 7.43-7.51 (м, 10H, 7'-H, 5-Pyr, Ph), 7.60-7.75 (м, 2H, 3'-H, 6'-H), 7.92 (тд, 1H,  $J_1 = 7.8$ ,  $J_2 = 1.2$ , 4-Pyr), 8.13 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 5'-H), 8.30 (д, 1H,  $J = 8.0$ , 3-Pyr), 8.37 (дд, 1H,  $J_1 = 8.8$ ,  $J_2 = 1.6$ , 4'-H), 8.72 (д, 1H,  $J = 4.0$ , 6-Pyr). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 114.03$  (д,  $J_{\text{C-P}} = 88.8$ , C2'), 117.91 (C-Ph), 118.79 (C-Ph), 124.44 (C3-Pyr), 125.88 (C8'), 126.32 (C5-Pyr), 129.23 (2C-Ph), 129.26 (2C-Ph), 129.54 (C5'), 129.65 (д,  $J_{\text{C-P}} = 11.6$ , C3'), 129.80 (C7'), 130.43 (2C-Ph), 130.56 (2C-Ph), 130.89 (д,  $J_{\text{C-P}} = 13.0$ , C-Ph),

131.17 (C6'), 131.21 (C-Ph), 131.92 (д,  $J_{C-P} = 11.6$ , C8'a), 132.01 (д,  $J_{C-P} = 13.0$ , C4'), 134.45 (2C-Ph), 134.55 (2C-Ph), 135.34 (C-Ph), 135.36 (C-Ph), 135.68 (д,  $J_{C-P} = 2.4$ , C4'a), 137.91 (C4-Pyr), 142.69 (д,  $J_{C-P} = 7.6$ , C1'), 150.48 (C6-Pyr), 151.13 (C2-Pyr), 152.90 (д,  $J_{C-P} = 5.2$ , C5), 156.39 (C6), 160.25 (C3). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 23.45$  (P(O)Ph<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 544 ([M-O]<sup>+</sup>, 4). Найдено (%): C, 76.97; H, 4.45; N, 9.78. C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>OP. Вычислено (%): C, 77.13; H, 4.50; N, 9.99.

### Общая процедура разделения рацемических *P,N*-лигандов 16

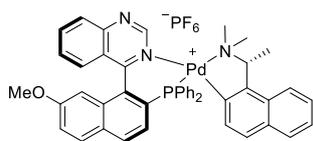
К раствору (2-(дифенилфосфино)нафталин-1-ил)азина **16ж,з** (0.5 ммоль) в ацетоне (5 мл), добавляли раствор палладиевого димера **13** (0.125 ммоль) в ацетоне (3 мл) и перемешивали в атмосфере аргона в течение 2 ч при 55 °С. По окончании реакции добавляли раствор NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.25 ммоль) в ацетоне (2 мл). Через 30 мин реакционную массу охлаждали и фильтровали. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Сухой остаток подвергали дробной перекристаллизации.



### Цис-[(*R*)-диметил(1-(1-нафталин)этил)амино-*C*<sub>2</sub>,*N*][(S)-4-(6-метокси-2-дифенилфосфинонафталин-1-ил)хиназолин]палладий (II) гексафторфосфат ((*S,R*)-**18ж**).

Желтые кристаллы. Выход 0.230 г (47%), т.пл. 209 °С. Перекристаллизация хлороформ – диэтиловый эфир.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -160.0$  (с 0.1,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059, 2987, 2797, 1616, 1568, 1499, 1435, 1372, 1240, 1099, 1021, 934, 833, 735, 690, 638. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 1.81$  (д, 3H,  $J = 6.0$ , CH<sub>3</sub>), 2.79 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.92 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.99 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.43 (кв, 1H,  $J = 6.0$ , CH), 6.50 (дд, 1H,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 6.2$ , 3-Нафт), 7.01-7.11 (м, 8H), 7.16-7.21 (м, 2H), 7.28-7.31 (м, 2H, Ph), 7.38-7.41 (м, 3H, 5'-H, Ph), 7.44-7.47 (м, 2H, 5-Нафт, 6-H), 7.52-7.55 (м, 2H, Ph), 7.66 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 8-Нафт), 7.69 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 4-Нафт), 7.90-7.96 (м, 2H, 7-H, 8-H), 8.06 (д, 1H,  $J = 8.4$ , 4'-H), 9.40 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 24.43$  (CH<sub>3</sub>), 48.32 (NCH<sub>3</sub>), 52.31 (NCH<sub>3</sub>), 55.95 (OCH<sub>3</sub>), 73.46 (CH), 106.78 (C5'), 122.06 (д,  $J_{C-P} = 52.0$ , C-Ph), 122.52 (C7'), 123.32 (C4-Нафт), 123.77 (д,  $J_{C-P} = 50.0$ , C2'), 123.83 (C4a), 124.43 (д,  $J_{C-P} = 50.0$ , C-Ph), 125.18 (C5-Нафт), 125.99 (д,  $J_{C-P} = 5.8$ , C-Ph), 126.61 (C8), 126.86 (д,  $J_{C-P} = 6.4$ , C3'), 127.02 (C8'), 127.73 (д,  $J_{C-P} = 8.4$ , C8'a), 128.30 (C5), 128.79 (C8-Нафт), 128.92 (C6-Нафт), 129.02 (C-Ph), 129.10 (C-Ph), 129.21 (C-Ph), 130.27 (C6), 131.47 (д,  $J_{C-P} = 8.4$ , C4'), 131.76 (C4a-Нафт), 132.08 (C-Ph), 132.10 (C-Ph), 132.67 (C-Ph), 132.70 (C-Ph), 135.34 (C-Ph), 135.46 (C-Ph), 136.31 (д,  $J_{C-P} = 8.4$ , C1'), 136.41 (C3-Нафт), 136.45 (C4'a), 136.57 (C8a-Нафт), 136.85 (C7), 149.24 (C2-Нафт), 149.58 (д,  $J_{C-P} = 2.0$ , C1-Нафт), 150.38 (C8a), 151.42 (C2), 160.01 (C6'), 164.82 (д,  $J_{C-P} = 6.8$ , C4). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = -72.45$  (д,  $J = 712.0$ , PF<sub>6</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (162 МГц,  $\text{DCCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 38.68$  (PPh<sub>2</sub>), -135.60 (септ,  $J = 712.0$ , PF<sub>6</sub>). Найдено

(%): С, 58.61; Н, 4.47; N, 4.58. C<sub>45</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>2</sub>Pd. Вычислено (%): С, 58.74; Н, 4.27; N, 4.57. СФХ: Lux Amylose-2, λ = 242.6 нм, СО<sub>2</sub>/МеОН, 70:30, 1.5 мл/мин, 150 бар, t<sub>R</sub>: 44.18 мин.



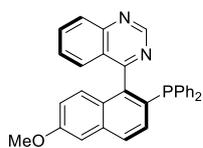
**Цис-[(R)-диметил(1-(1-нафталин)этил)амино-С<sub>2</sub>,N][(S)-4-(7-метокси-2-дифенилфосфинонафталин-1-ил)хиназолин]палладий (II) гексафторфосфат ((S,R)-18з).**

Желтые кристаллы. Выход 0.386 г (42%), т.пл. 239 °С. Перекристаллизация бутанон – диэтиловый эфир.  $[\alpha]^{20}_D = -198.0$  (с 0.1, СНСl<sub>3</sub>). ИК (КВr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1619, 1436, 1225, 1072, 935, 832, 694, 632, 555. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J, Гц):  $\delta = 1.82$  (д, 3H, J = 6.2, СН<sub>3</sub>), 2.84 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.93 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.47 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.42-4.47 (м, 1H, CH), 6.44 (с, 1H, 8'-H), 6.52 (дд, 1H, J<sub>1</sub> = 8.4, J<sub>2</sub> = 6.2, 3-Нафт), 6.98-7.11 (м, 8H, 3'-H, 4-Нафт, 5-H, Ph), 7.27-7.47 (м, 8H, 6'-H, 6-Нафт, 6-H, 7-Нафт, Ph), 7.51-7.53 (м, 1H, Ph), 7.67 (д, 1H, J = 8.0, 5-Нафт), 7.71 (д, 1H, J = 8.4, 8-Нафт), 7.89-7.98 (м, 3H, 7-H, 8-H, 5'-H), 8.06 (д, 1H, J = 8.4, 4'-H), 9.44 (с, 1H, 2-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J, Гц):  $\delta = 24.40$  (СН<sub>3</sub>), 48.37 (NCH<sub>3</sub>), 52.23 (NCH<sub>3</sub>), 55.74 (OCH<sub>3</sub>), 73.46 (CH), 103.96 (C8'), 122.17 (C6'), 122.31 (д, J<sub>C-P</sub> = 52.0, C-Ph), 123.34 (C4a, C8-Нафт), 124.22 (д, J<sub>C-P</sub> = 6.6, C3'), 124.34 (д, J<sub>C-P</sub> = 48.8, C-Ph), 125.12 (C6-Нафт), 125.95 (д, J<sub>C-P</sub> = 5.8, C4-Нафт), 126.55 (C7-Нафт), 127.81 (C2'), 128.28 (C5), 128.76 (C8a-Нафт), 128.88 (C5-Нафт), 129.03 (2C-Ph), 129.14 (C8), 129.20 (2C-Ph), 129.93 (C6), 130.14 (д, J<sub>C-P</sub> = 1.6, C4'a), 130.67 (C5'), 131.73 (C4a-Нафт), 132.10 (д, J<sub>C-P</sub> = 1.8, C-Ph), 132.32 (д, J<sub>C-P</sub> = 8.8, C4'), 132.66 (д, J<sub>C-P</sub> = 2.8, C-Ph), 133.75 (д, J<sub>C-P</sub> = 8.4, C8'a), 134.82 (д, J<sub>C-P</sub> = 12.6, C1'), 135.39 (2C-Ph), 135.51 (2C-Ph), 136.50 (д, J<sub>C-P</sub> = 11.4, C3-Нафт), 136.71 (C7), 149.32 (C2-Нафт), 149.74 (д, J = 2.0, C1-Нафт), 150.40 (C8a), 151.68 (C2), 160.02 (C7'), 164.72 (д, J = 6.8, C4). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (376 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J, Гц):  $\delta = -73.29$  (д, J = 712.0, PF<sub>6</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (162 МГц, DCCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J, Гц):  $\delta = 39.17$  (PPh<sub>2</sub>), -144.47 (септ, J = 712.0, PF<sub>6</sub>). Найдено (%): С, 58.82; Н, 4.49; N, 4.64. C<sub>45</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>2</sub>Pd. Вычислено (%): С, 58.74; Н, 4.27; N, 4.57. СФХ: Amylose-2, λ = 219.0 нм, СО<sub>2</sub>/МеОН, 70:30, 1.0 мкл/мин, 150 бар, t<sub>R</sub>: 12.13 мин. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. Сингония - орторомбическая, a = 13.6071(3) Å, b = 14.5612(3) Å, c = 21.2229(5) Å, V = 4205.01(17) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z = 4, μ(Мо Ка) = 0.582 см<sup>-1</sup>, количество отражений - 14028, количество независимых отражений - 9549 (R<sub>int</sub> = 0.0366), которые использовались во всех расчетах - 6698. R<sub>I</sub> = 0.0827, wR<sub>2</sub> = 0.1088 (по всем отражениям) и R<sub>I</sub> = 0.0462, wR<sub>2</sub> = 0.0892 (I > 2σ(I)). Δρ<sub>max</sub>/ Δρ<sub>min</sub>, eÅ<sup>-3</sup> - 0.516/-0.587 eÅ<sup>-3</sup>.

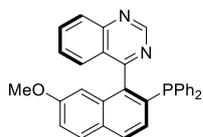
**Общая процедура разрушения диастереомеров (S,R)-18.**

В колбе Шленка на 100 мл растворяли палладиевый диастереомер (S,R)-18 (0.1 ммоль) и 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (0.1 ммоль) в сухом дегазированном дихлорметане.

Перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч в атмосфере аргона. По окончании реакции раствор концентрировали при пониженном давлении. Сухой остаток подвергали колоночной хроматографии на силикагеле, используя соответствующий элюент.



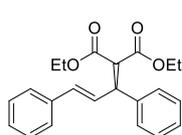
**(S)-4-(6-Метокси-2-(дифенилфосфин)нафталин-1-ил)хиназолин ((S)-16ж).** Белый порошок. Выход 0.042 г (89%), 99% ee.  $[\alpha]_D^{20} = -99.7$  (с 0.094, EtOAc). СФХ: Lux Amylose-2,  $\lambda = 228.5$  нм, CO<sub>2</sub>/MeOH, 70:30, 10.0 мкл/мин, 150 бар,  $t_R$ : 10.67 мин.



**(S)-4-(7-Метокси-2-(дифенилфосфин)нафталин-1-ил)хиназолин ((S)-16з).** Белый порошок. Выход 0.044 г (93%), 100% ee.  $[\alpha]_D^{20} = -87.7$  (с 0.1106, CHCl<sub>3</sub>). СФХ: Chiralcel-ODH,  $\lambda = 236.7$  нм, CO<sub>2</sub>/MeOH, 85:15 + 0.25 мл/с Et<sub>2</sub>N, 10.0 мкл/мин, 130 бар,  $t_R$ : 45.80 мин.

### Общая методика палладий-катализируемого аллильного алкилирования

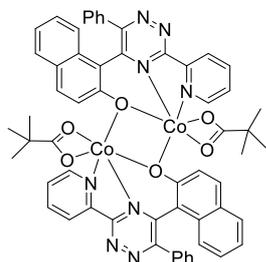
Раствор димера аллилпалладий(II) хлорида (2.0 мол%) и (S)-**16** (2.0 мол%) в сухом дихлорметане (3 мл) в колбе Шленка перемешивали в атмосфере аргона в течение 10 мин. Затем в реакционную массу последовательно были добавлены KOAc (1.1 экв) и *N,O*-BSA (1.1 экв), растворы 1,3-дифенилпропилацетата **20** (0.1 ммоль) и диэтилмалоната **21** (1.1 экв) в сухом дихлорметане (2 мл). Полученную суспензию перемешивали в течение 18 ч при 0 °С. По окончании реакции растворитель удаляли при пониженном давлении. Сухой остаток подвергали колоночной хроматографии на силикагеле.



**Диэтил [(1R,2E)-1,3-дифенилпропен-2-ил]малонат ((R,E)-22).** Бесцветная жидкость. Выход 0.140 г (100%), 81% ee.  $[\alpha]_D^{20} = 9.0$  (с 0.81, CHCl<sub>3</sub>). Элюент гексан - этилацетат 9:1,  $R_f = 0.2$ . СФХ: Lux Amylose-2,  $\lambda = 249.7$  нм, CO<sub>2</sub>/MeOH, 98:2, 0.5 мл/с, 130 бар,  $t_S$ : 24.69 мин и  $t_R$ : 29.44 мин.

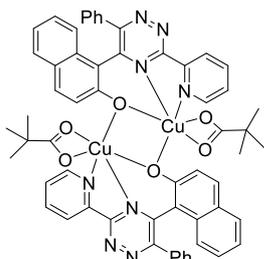
### Общая процедура синтеза комплексов [M<sub>2</sub>(Piv)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] **24a-в**

К раствору лиганда **9o** (1.0 ммоль) в 10 мл ацетонитрила при 80 °С добавляли раствор [M<sub>2</sub>(Piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**23a-в**) (1.0 ммоль) в 10 мл ацетонитрила, полученную суспензию перемешивали в течение 2 ч. По окончании времени реакционную смесь охлаждали и фильтровали, после чего осадок перекристаллизовывали из соответствующего растворителя.



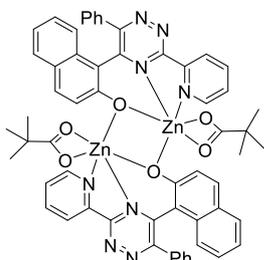
**Бис-[(1-(3-пиридил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)-2-нафтокси-*O,N,N*)пивалат кобальта] (**24a**).** Красный порошок. Выход 0.265 г (46%). Кристаллизация из дихлорметан – ацетонитрил 1:1. ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3057, 2956, 1590, 1503, 1483, 1439, 1426, 1384, 1359, 1346, 1287, 1242, 1224, 1205, 1143, 1125, 1091, 1049, 1017, 988, 970, 897, 880, 862,

834, 826, 795, 780, 748, 735, 694, 669, 655, 640, 606. Найдено (%): С, 64.37; Н, 4.91; N, 11.80.  $C_{62}H_{54}Co_2N_{10}O_6$ . Вычислено (%): С, 64.53; Н, 4.68; N, 12.14. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. CCDC 2007138. Сингония - моноклинная,  $a = 9.7512(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.265(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4683(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.084(2)^\circ$ ,  $V = 2817.4(4) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.650 \text{ см}^{-1}$ , количество отражений - 34974, количество независимых отражений - 7486 ( $R_{\text{int}} = 0.0796$ ), которые использовались во всех расчетах - 5108.  $R_I = 0.0546$ ,  $wR_2 = 0.1258$  ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ,  $\text{e}\text{\AA}^{-3} - 1.268/-0.901 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .



**Бис-[(1-(3-пиридил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)-2-нафтокси-*O,N,N*)пивалат меди] (24б).** Вишневый порошок. Выход 0.389 г (72%).

Кристаллизация из дихлорметан – гептан 1:1. ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3422, 3058, 3024, 2951, 2927, 2865, 1611, 1592, 1560, 1502, 1440, 1387, 1366, 1294, 1267, 1252, 1213, 1128, 1091, 1077, 1048, 1014, 986, 944, 924, 890, 863, 833, 796, 747, 693, 669, 648. Найдено (%): С, 64.67; Н, 4.58; N, 10.28.  $C_{58}H_{48}Cu_2N_8O_6$ . Вычислено (%): С, 64.44; Н, 4.44; N, 10.37. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. CCDC 2007898. Сингония - моноклинная,  $a = 30.405(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6091(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.1075(16) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.722(14)^\circ$ ,  $V = 5583.7(14) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.817 \text{ см}^{-1}$ , количество отражений - 17065, количество независимых отражений - 5629 ( $R_{\text{int}} = 0.0841$ ), которые использовались во всех расчетах - 2608.  $R_I = 0.0805$ ,  $wR_2 = 0.1780$  ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ,  $\text{e}\text{\AA}^{-3} - 0.757/-0.851 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .



**Бис-[(1-(3-пиридил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)-2-нафтокси-*O,N,N*)пивалат цинка] (24в).** Оранжевый порошок. Выход 0.391 г (67%).

Кристаллизация из дихлорметан – гептан 1:1. ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3060, 2955, 2864, 1601, 1589, 1527, 1503, 1482, 1440, 1427, 1384, 1360, 1346, 1287, 1264, 1243, 1204, 1142, 1124, 1091, 1051, 1017, 988, 970, 926, 901, 880, 862, 835, 827, 809, 795, 781, 749, 734, 726, 694, 668, 655, 640, 606. Найдено (%): С, 64.65; Н, 4.80; N, 10.50.  $C_{58}H_{48}Zn_2N_8O_6$ . Вычислено (%): С, 64.27; Н, 4.46; N, 10.34. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры. CCDC 2007139. Сингония - моноклинная,  $a = 14.8283(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6165(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 27.057(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.646(2)^\circ$ ,  $V = 5452.0(10) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.037 \text{ см}^{-1}$ , количество отражений - 40010, количество независимых отражений - 13618 ( $R_{\text{int}} = 0.1412$ ), которые использовались во всех расчетах - 5577.  $R_I = 0.0615$ ,  $wR_2 = 0.0875$  ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ,  $\text{e}\text{\AA}^{-3} - 0.718/-0.738 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы были получены следующие результаты:

1. Разработан новый некатализируемый переходными металлами, не требующий предварительной функционализации гетероцикла, метод прямого  $S_N^H$  сочетания азинов с Li-БХТК. Впервые выделены и охарактеризованы  $\sigma^H$ -аддукты. Полученные данные вносят вклад в понимание механизма представленного превращения.

2. Разработан метод прямого окислительного C-H/C-H сочетания 1,3-диазинов, 1,2,4-триазинов и 2-хиноксалона с производными 2-нафтола. 4-(2-Гидроксинафталин-1-ил)-1,4-дигидрохиназолиний мезилат, как промежуточный продукт реакции, был выделен и охарактеризован. Взаимодействие 2-хиноксалона и 2-нафтола было исследовано в ячейке ЯМР спектрометра, что позволило установить механизм окислительного C-H/C-H сочетания. Реакция хиназолина с 2-нафтолом была оптимизирована и масштабирована, выход целевого продукта является наилучшим результатом среди известных методов его получения. Разделение атропизомерных *N,O*-гетеробиарилов было осуществлено путем расщепления рацемической смеси на диастереомеры.

3. Последовательное сульфонилирование и фосфинирование *N,O*-лигандов позволило получить ряд новых *P,N* и *P(O),N*-лигандов. Разделение атропизомерных *P,N*-гетеробиарилов осуществлено посредством образования диастереомерных комплексов палладия. Полученные хиральные *P,N*-лиганды были исследованы в асимметрической реакции Тсуи-Троста. В ходе аллильного алкилирования образуется диэтил[(*1R,2E*)-1,3-дифенилпропен-2-ил]малонат с количественным выходом и энантиомерным избытком (*ee*) большим, чем для коммерчески доступного (*S*)-*QUINAP*.

4. Продемонстрирована возможность использования синтезированных *N,O*-гетеробиарилов в качестве лигандных систем в получении магнитоактивных координационных соединений.

### Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Разработанные методы  $S_N^H$  арилирования могут быть использованы для создания энантиомерно обогащенных гетеробиарильных лигандов асимметрического синтеза, люминесцентных и магнитно-активных материалов. Кроме этого, ранее азинилметаллоцены (азинилферроцены и азинилцимантрены) были успешно применены в качестве иницирующих добавок в полимеризации виниловых мономеров в массе. В свою очередь, производные БХТК эффективно контролируют рост цепи в реакциях полимеризации. Поэтому исследование влияния азинилбензолхромтрикарбониллов на полимеризацию непредельных соединений представляет собой перспективное направление дальнейших разработок.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- БХТК – бензолхромтрикарбонил;  
ДМФА – диметилформаид;  
ДХМ – дихлорметан;  
ДХЭ – 1,2-дихлорэтан;  
СФХ – сверхкритическая флюидная хроматография;  
ТБАБ – тетрабутиламмоний бромид;  
ТБАИ – тетрабутиламмоний йодид;  
ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксил;  
ТМЕДА – *N,N,N,N*-тетраметилэтилен-1,2-диамин;  
ТФУ – трифторуксусная кислота;  
Ad – адамантил;  
BINOL – 2,2'-бинафтол;  
bpy – 2,2'-бипиридил;  
BSA – бис(триметилсилил)ацетамид;  
Bz – бензоил;  
cod – циклооктадиен;  
COF – ковалентные органические каркасы;  
Cy – циклогексил;  
DABCO – 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октан;  
DDQ – 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон;  
DMAP – 4-диметиламинопиридин;  
dppf – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан;  
Mes – мезитил;  
MOF – металлоорганические каркасы;  
OCDC – окислительные кросс-дегидрогенизационные сочетания;  
PIDA – (диацетокси)йодбензол;  
PIFA – [бис(трифторацетокси)йод]бензол;  
Piv – пивалоил;  
ppy – 2-фенилпиридин;  
QUINAP – 1-(2-дифенилфосфино-1-нафтил)изохинолин;  
rt – комнатная температура;  
 $S_N^H$  – нуклеофильное замещение водорода;  
Tf – трифлат;  
TFAA – ангидрид трифторуксусной кислоты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glunz, P. W. Recent encounters with atropisomerism in drug discovery / P. W. Glunz // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2018. – 28. – P. 53-60.
2. Gao, Z. Enantioselective construction of quinoxaline-based heterobiaryls and *P,N*-ligands via chirality transfer strategy / Z. Gao, F. Wang, J. Qian, H. Yang, C. Xia, J. Zhang, G. Jiang // *Org. Lett.* – 2021. – 23. – P. 1181-1187.
3. Li, M. Axially chiral TADF-active enantiomers designed for efficient blue circularly polarized electroluminescence / M. Li, Y.-F. Wang, D. Zhang, L. Duan, C.-F. Chen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – 59. – P. 3500-3504.
4. Rokade, B. V. Axially chiral *P,N*-ligands: some recent twists and turns / B. V. Rokade, P. J. Guiry // *ACS Catal.* – 2018. – 8. – P. 624-643.
5. Paz, F. A. A. Ligand design for functional metal-organic frameworks / F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – 41. – P. 1088-1110.
6. Cardoza, S. Strategic advances in sequential C-arylations of heteroarenes / S. Cardoza, M. K. Shrivash, P. Das, V. Tandon // *J. Org. Chem.* – 2021. – 86. – P. 1330-1356.
7. Cook, X. A. F. The 2-pyridyl problem: challenging nucleophiles in cross-coupling arylations / X. A. F. Cook, A. de Gombert, J. McKnight, L. R. E. Pantaine, M. C. Willis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – 59. – P. 2-26.
8. Almond-Thynne, J. Site-selective Suzuki–Miyaura coupling of heteroaryl halides – understanding the trends for pharmaceutically important classes / J. Almond-Thynne, D. C. Blakemore, D. C. Pryde, A. C. Spivey // *Chem. Sci.* – 2017. – 8. – P. 40-62.
9. Wang, C.-S. Photoredox catalysis for building C–C bonds from C(*sp*<sup>2</sup>)–H bonds / C.-S. Wang, P. H. Dixneuf, J.-F. Soulé // *Chem. Rev.* – 2018. – 118. – P. 7532-7585.
10. Das, R. Transition-metal-catalyzed C–H functionalization reactions of  $\pi$ -deficient heterocycles / R. Das, M. Kapur // *Asian J. Org. Chem.* – 2018. – 7. – P. 1217-1235.
11. Kazzouli, S. E. Advances in direct C-H arylation of 5,5- 6,5- and 6,6-fused-heterocycles containing heteroatoms (N, O, S) / S. E. Kazzouli, J. Koubachi, N. E. Brahmi, G. Guillaumet // *RSC Adv.* – 2015. – 5. – P. 15292-15327.
12. Rossi, R. Transition metal-free direct C-H (hetero)arylation of heteroarenes: A sustainable methodology to access (hetero)aryl-substituted heteroarenes / R. Rossi, M. Lessi, C. Manzini, G. Marianetti, F. Bellina // *Adv. Synth. Catal.* – 2015. – 357. – P. 3777-3814.
13. Batra, A. Recent developments in transition metal-free cross-dehydrogenative coupling reactions for C-C bond formation / A. Batra, K. N. Singh // *Eur. J. Org. Chem.* – 2020. – 2020. – P. 6676-6703.

14. Чарушин, В. Н. Нуклеофильная СН-функционализация аренов: вклад в «зеленую» химию / В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахни // Изв. АН, Сер. Хим. – 2019. – 3. – С. 453-471.
15. Simonetti, M. Biaryl synthesis via C-H bond activation: strategies and methods / M. Simonetti, D. M. Cannas, I. Larrosa // Adv. Organomet. Chem. – 2017. – 67. – P. 299-399.
16. Ackermann, L. Transition-metal-catalyzed direct arylation of (hetero)arenes by C-H bond cleavage / L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – 48. – P. 9792-9826.
17. Seregin, I. V. Direct transition metal-catalyzed functionalization of heteroaromatic compounds / I. V. Seregin, V. Gevorgyan // Chem. Soc. Rev. – 2007. – 36. – P. 1173-1193.
18. J.-Q. Yu, Z. Shi (Eds.). C-H activation. In: Top. Curr. Chem., vol. 292. Springer: Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2010, 384 pp.
19. L. Ackermann (Eds.). Modern Arylation Methods. 2009, 543 pp.
20. Guo, P. C-H arylation of pyridines: High regioselectivity as a consequence of the electronic character of C-H bonds and heteroarene ring / P. Guo, J. M. Joo, S. Rakshit, D. Sames // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – 133. – P. 16338-16341.
21. Zeng, Y. Direct C-H functionalization of pyridine via a transient activator strategy: synthesis of 2,6-diarylpyridines / Y. Zeng, C. Zhang, C. Yin, M. Sun, H. Fu, X. Zheng, M. Yuan, R. Li, H. Chen // Org. Lett. – 2017. – 19. – P. 1970-1973.
22. Johnston, A. J. S. Direct ortho-arylation of pyridinecarboxylic acids: overcoming the deactivating effect of  $sp^2$ -nitrogen / A. J. S. Johnston, K. B. Ling, D. Sale, N. Lebrasseur, I. Larrosa // Org. Lett. – 2016. – 18. – P. 6094-6097.
23. Godeau, J. Cu/Pd-catalyzed C2-H arylation of quinazolin-4(3H)-ones with (hetero)aryl halides / J. Godeau, M. Harari, S. Laclef, E. Deau, C. Fruit, T. Besson // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – 2015. – P. 7705-7717.
24. Laclef, S. Ligand-free Pd-catalyzed and copper-assisted C-H arylation of quinazolin-4-ones with aryl iodides under microwave heating / S. Laclef, M. Harari, J. Godeau, I. Schmitz-Afonso, L. Bischoff, C. Hoarau, V. Levacher, C. Fruit, T. Besson // Org. Lett. – 2015. – 17. – P. 1700-1703.
25. Ruiz, S. C. Ortho-directed palladium-catalyzed direct C-H functionalization of 3-picolinyl- and 3-(2-cyanoethyl)pyrimidin-4(3H)-ones with aryl halides / S. C. Ruiz, M. Muselli, S. Friplatt, T. M. Diallo, A. Mohamed-Cherif, V. Levacher, C. Baudequin, L. Bischoff, C. Hoarau // Synlett – 2020. – 31. – P. 1185-1190.
26. Ackermann, L. Direct arylations of electron-deficient (hetero)arenes with aryl or alkenyl tosylates and mesylates / L. Ackermann, S. Fenner // Chem. Commun. – 2011. – 47. – P. 430-432.

27. Dai, F. Pd-catalyzed C3-selective arylation of pyridines with phenyl tosylates / F. Dai, Q. Gui, J. Liu, Z. Yang, X. Chen, R. Guo, Z. Tan // Chem. Commun. – 2013. – 49. – P. 4634-4636.
28. Jiao, J. Palladium-catalyzed C-H arylation of pyridines with aryl triflates / J. Jiao, K. Murakami, K. Itami // Chem. Lett. – 2016. – 45. – P. 529-531.
29. Aradi, K. Diaryliodonium salts in organic syntheses: a useful compound class for novel arylation strategies / K. Aradi, B. L. Tóth, G. L. Tolnai, Z. Novák // Synlett – 2016. – 27. – P. 1456-1485.
30. Lee, S. Catalyst controlled divergent C4/C8 site-selective C-H arylation of isoquinolones / S. Lee, S. Mah, S. Hong // Org. Lett. – 2015. – 17. – P. 3864-3867.
31. Mehra, M. K. Substrate or solvent-controlled Pd<sup>II</sup>-catalyzed regioselective arylation of quinolin-4(1*H*)-ones using diaryliodonium salts: facile access to benzoxocine and aaptamine analogues / M. K. Mehra, S. Sharma, K. Rangan, D. Kumar // Eur. J. Org. Chem. – 2020. – P. 2409-2413.
32. Tobisu, M. Visible light-mediated direct arylation of arenes and heteroarenes using diaryliodonium salts in the presence and absence of a photocatalyst / M. Tobisu, T. Furukawa, N. Chatani // Chem. Lett. – 2013. – 42. – P. 1203-1205.
33. Felpin, F.-X. Biaryl synthesis with arenediazonium salts: crosscoupling, CH-arylation and annulation reactions / F.-X. Felpin, S. Sengupta // Chem. Soc. Rev. – 2019. – 48. – P. 1150-1193.
34. Xue, D. Direct arylation of *N*-heteroarenes with aryldiazonium salts by photoredox catalysis in water / D. Xue, Z.-H. Jia, C.-J. Zhao, Y.-Y. Zhang, C. Wang, J. Xiao // Chem. Eur. J. – 2014. – 20. – P. 2960-2965.
35. Zoller, J. Unexpected dual role of titanium dioxide in the visible light heterogeneous catalyzed C-H arylation of heteroarenes / J. Zoller, D. C. Fabry, M. Rueping // ACS Catal. 2015. – 5. – P. 3900-3904.
36. Hagui, W. Synthesis of 2-arylpyridines and 2-arylbipyridines via photoredox-induced Meerwein arylation with in situ diazotization of anilines / W. Hagui, J.-F. Soulé // J. Org. Chem. – 2020. – 85. – P. 3655-3663.
37. Yuan, J.-W. Cu(OAc)<sub>2</sub>-catalyzed direct radical C2 arylation of quinoline *N*-oxide with arylamines / J.-W. Yuan, S.-N. Liu, L.-B. Qu // Tetrahedron – 2017. – 73. – P. 2267-2275.
38. Kwak, J. Rh(NHC)-catalyzed direct and selective arylation of quinolines at the 8-position / J. Kwak, M. Kim, S. Chang // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – 133. – P. 3780-3783.
39. Ghosh, B. Rh<sup>III</sup>-catalyzed direct C8-arylation of quinoline *N*-oxides using diazonaphthalen-2(1*H*)-ones: a practical approach towards 8-azaBINOL / B. Ghosh, A. Biswas, S. Chakraborty, R. Samanta // Chem. Asian J. – 2018. – 13. – P. 2388-2392.

40. Wang, R. Room temperature, open-flask C-H arylation of electron-deficient heteroarenes with triazenes: rapid synthesis of heterobiaryls / R. Wang, J. R. Falck // *Org. Chem. Front.* – 2014. – 1. – P. 1029-1034.
41. Minisci, F. Substitutions by nucleophilic free radicals: a new general reaction of heteroaromatic bases / F. Minisci, F. Fontana, E. Vismara // *J. Heterocycl. Chem.* – 1990. – 27. – P. 79-96.
42. Seiple, I. B. Direct C-H arylation of electron-deficient heterocycles with arylboronic acids / I. B. Seipe, S. Su, R. A. Rodriguez, R. Gianatassio, Y. Fujiwara, A. L. Sobel, P. S. Baran // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132. – P. 13194-13196.
43. Biaco, J. L. Lewis acid-catalyzed borono-Minisci reactions of arylboronic acids and heterocycles / J. L. Biaco, S. L. Jones, T. J. Barker // *Heterocycl.* – 2016. – 92. – P. 1687-1697.
44. Galloway, J. D. Silver-catalyzed Minisci reactions using selectfluor as a mild oxidant / J. D. Galloway, D. N. Mai, R. D. Baxter // *Org. Lett.* – 2017. – 19. – P. 5772-5775.
45. Tian, M. Silver-catalyzed direct C6-H arylation of purines and purine nucleosides with arylboronic acids / M. Tian, M. Yu, T. Shi, J. Hu, S. Li, J. Xu, N. Chen, H. Du // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – 2017. – P. 3415-3420.
46. Wang, J. Iron-mediated direct arylation with arylboronic acids through an aryl radical transfer pathway / J. Wang, S. Wang, G. Wang, J. Zhang, X.-Q. Yu // *Chem. Commun.* – 2012. – 48. – P. 11769-11771.
47. Singh, P. P. Iron-catalyzed cross-coupling of electron-deficient heterocycles and quinone with organoboron species via innate C-H functionalization: application in total synthesis of pyrazine alkaloid Botryllazine A / P. P. Singh, S. K. Aithagani, M. Yadav, V. P. Singh, R. A. Vishwakarma // *J. Org. Chem.* – 2013. – 78. – P. 2639-2648.
48. Mai, W. Silver-catalyzed 2-pyridyl arylation of pyridine *N*-oxides with arylboronic acids at room temperature / W. Mai, J. Yuan, Z. Li, G. Sun, L. Qu // *Synlett* – 2012. – 23. – P. 145-149.
49. Shen, Y. Copper-catalyzed direct C-H arylation of pyridine *N*-oxides with arylboronic esters: one-pot synthesis of 2-arylpyridines / Y. Shen, J. Chen, M. Liu, J. Ding, W. Gao, X. Huang, H. Wu // *Chem. Commun.* – 2014. – 50. – P. 4292-4295.
50. Fang, L. Silver-catalyzed direct C-H arylation of *N*-iminopyridinium ylides with arylboronic acids / L. Fang, X. Shi, L. Chen, J. Yu, L. Wang // *Synlett* – 2014. – 45. P. 1413-1418.
51. Larivée, A. Palladium-catalyzed direct C-H arylation of *N*-iminopyridinium ylides: application to the synthesis of (±)-Anabasine / A. Larivée, J. J. Mousseau, A. B. Charette // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130. – P. 52-54.

52. Li, M. Palladium-catalyzed direct C-H arylation of pyridine *N*-oxides with potassium aryl- and heteroaryltrifluoroborates / M. Li, X. Li, H. Chang, W. Gao, W. Wei // *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – 14. – P. 2421-2426.
53. Kan, J. Silver-catalyzed arylation of (hetero)arenes by oxidative decarboxylation of aromatic carboxylic acids / J. Kan, S. Huang, J. Lin, M. Zhang, W. Su // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – 54. – P. 2199-2203.
54. Yuan, J.-W. AgNO<sub>3</sub>-catalyzed direct C-H arylation of quinolones by oxidative decarboxylation of aromatic carboxylic acids / J.-W. Yuan, L.-R. Yang, P. Mao, L.-B. Qu // *Org. Chem. Front.* – 2017. – 4. – P. 545-554.
55. Dabiri, M. Decarboxylative arylation of pyridine 1-oxides and anilides with benzoic acid via palladium-catalyzed C-H functionalization / M. Dabiri, S. I. Alavioon, S. K. Movahed // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – 2019. – P. 1479-1487.
56. Biswas, A. Transition metal-catalysed direct C-H bond functionalizations of 2-pyridone beyond C3-selectivity / A. Biswas, S. Maity, S. Pan, R. Samanta // *Chem. Asian J.* – 2020. – 15. – P. 2092-2109.
57. Hirano, K. A lesson for site-selective C-H functionalization on 2-pyridones: radical, organometallic, directing group and steric controls / K. Hirano, M. Miura // *Chem. Sci.* – 2018. – 9. – P. 22-32.
58. Yuan, K. Functionalization of C-H bonds via metal-catalyzed desulfitative coupling: an alternative tool for access to aryl- or alkyl-substituted (hetero)arenes / K. Yuan, J.-F. Soulé, H. Doucet // *ACS Catal.* – 2015. – 5. – P. 978-991.
59. Karmakar, U. A directing group free Pd(II)-catalysed desulfitative C6-arylation of 2-pyridone using an arylsulfonyl chloride / U. Karmakar, R. Samanta // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – 18. – P. 8079-8083.
60. Tan, Y. The C3-H bond functionalization of quinoxalin-2(1*H*)-ones with hypervalent iodine(III) reagents / Y. Tan, J. Wang, H.-Y. Zhang, Y. Zhang, J. Zhao // *Front. Chem.* – 2020. – 8. – P. 582-590.
61. Ke, Q. Recent advances in the direct functionalization of quinoxalin-2(1*H*)-ones / Q. Ke, G. Yan, J. Yu, X. Wu // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – 17. – P. 5863-5881.
62. Liu, X. Palladium-catalyzed direct Hiyama arylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with aryl siloxanes in water / X. Liu, Z. Liu, Y. Xue, J. Li, D. Zou, Y. Wua, Y. Wu // *Tetrahedron Lett.* – 2020. – 61. – P. 152612-152616.
63. Berman, A. M. Rh(I)-catalyzed direct arylation of azines / A. M. Berman, R. G. Bergman, J. A. Ellman // *J. Org. Chem.* – 2010. – 75. – P. 7863-7868.

64. Sakurai, S. Iridium-catalyzed decarbonylative coupling of acyl fluorides with arenes and heteroarenes via C-H activation / S. Sakurai, T. Yoshida, M. Tobisu // *Chem. Lett.* – 2019. – 48. – P. 94-97.
65. Meng, G. Site-selective C-H/C-N activation by cooperative catalysis: primary amides as arylating reagents in directed C-H arylation / G. Meng, M. Szostak // *ACS Catal.* – 2017. – 7. – P. 7251-7256.
66. Bull, J. A. Synthesis of pyridine and dihydropyridine derivatives by regio- and stereoselective addition to *N*-activated pyridines / J. A. Bull, J. J. Mousseau, G. Pelletier, A. B. Charette // *Chem. Rev.* – 2012. – 112. – P. 2642-2713.
67. Li, B. Direct cross-coupling of C-H bonds with Grignard reagents through cobalt catalysis / B. Li, Z.-H. Wu, Y.-F. Gu, C.-L. Sun, B.-Q. Wang, Z.-J. Shi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – 50. – P. 1109-1113.
68. Larionov, O. V. Direct, catalytic, and regioselective synthesis of 2-alkyl-, aryl-, and alkenyl-substituted *N*-heterocycles from *N*-oxides / O. V. Larionov, D. Stephens, A. Mfuh, G. Chavez // *Org. Lett.* – 2014. – 16. – P. 864-867.
69. Hyodo, I. Catalytic arylation of a C-H bond in pyridine and related six-membered *N*-heteroarenes using organozinc reagents / I. Hyodo, M. Tobisu, N. Chatani // *Chem. Asian. J.* – 2012. – 7. – P. 1357-1365.
70. Riveiros, R. Triorganoindium reagents in Rh-catalyzed C-H activation/C-C cross-coupling reactions of 2-arylpyridines / R. Riveiros, R. Tato, J. Pérez Sestelo, L. A. Sarandeses // *Molecules* – 2018. – 23. – P. 1582-1594.
71. Yanagisawa, S. Potassium *t*-butoxide alone can promote the biaryl coupling of electron-deficient nitrogen heterocycles and haloarenes / S. Yanagisawa, K. Ueda, T. Taniguchi, K. Itami // *Org. Lett.* – 2008. – 10. – P. 4673-4676.
72. Biju, A. T. Extending NHC-catalysis: coupling aldehydes with unconventional reaction partners / A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – 44. – P. 1182-1195.
73. Chen, W.-C. Metal-free arylation of benzene and pyridine promoted by amino-linked nitrogen heterocyclic carbenes / W.-C. Chen, Y.-C. Hsu, W.-C. Shih, C.-Y. Lee, W.-H. Chuang, Y.-F. Tsai, P. P.-Y. Chen, T.-G. Ong // *Chem. Commun.* – 2012. – 48. – P. 6702-6704.
74. Song, Q. *p*-Toluenesulfonylhydrazide as highly efficient initiator for direct C-H arylation of unactivated arenes / Q. Song, D. Zhang, Q. Zhu, Y. Xu // *Org. Lett.* – 2014. – 16. – P. 5272-5274.
75. Zhao, H. A macrocyclic aromatic pyridone pentamer as a highly efficient organocatalyst for the direct arylations of unactivated arenes / H. Zhao, J. Shen, J. Guo, R. Ye, H. Zeng // *Chem. Commun.* 2013. – 49. – P. 2323-2325.

76. Zhao, H. Urea-based organocatalyst catalyzed direct C-H bond arylations of unactivated arenes / H. Zhao, X. Xu, W. Wu, W. Zhang, Y. Zhang // *Catal. Commun.* – 2018. – 111. – P. 95-99.
77. Banik, A. Accessing heterobiaryls through transition-metal-free C-H functionalization / A. Banik, R. Paira, B. K. Shaw, G. Vijaykumar, S. K. Mandal // *J. Org. Chem.* – 2018. – 83. – P. 3236-3244.
78. Ahmad, M. S. Investigation of active sites for C-H functionalization on carbon-based catalyst: effect of nitrogen-containing functional groups and radicals / M. S. Ahmad, H. Suzuki, C. Wang, M. Zhao, Y. Nishina // *J. Catal.* – 2018. – 365. – P. 344-350.
79. Nozawa-Kumada, K. NaH-mediated direct C-H arylation in the presence of 1,10-phenanthroline / K. Nozawa-Kumada, Y. Iwakawa, S. Onuma, M. Shigeno, Y. Kondo // *Chem. Commun.* – 2020. – 56. – P. 7773-7776.
80. Truong, T. General method for functionalized polyaryl synthesis via aryne intermediates / T. Truong, M. Mesgar, K. K. A. Le, O. Daugulis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – 136. – P. 8568-8576.
81. Wen, J. Direct arylation of arene and *N*-heteroarenes with diaryliodonium salts without the use of transition metal catalyst / J. Wen, R.-Y. Zhang, S.-Y. Chen, J. Zhang, X.-Q. Yu // *J. Org. Chem.* – 2012. – 77. – P. 766-771.
82. Dohi, T. Selective aryl radical transfers into *N*-heteroaromatics from diaryliodonium salts with trimethoxybenzene auxiliary / T. Dohi, S. Ueda, A. Hirai, Y. Kojima, K. Morimoto, Y. Kita // *Heterocycl.* – 2017. – 95. – P. 1272-1284.
83. Li, D. Visible-light-promoted C2 selective arylation of quinoline and pyridine *N*-oxides with diaryliodonium tetrafluoroborate / D. Li, C. Liang, Z. Jiang, J. Zhang, W.-T. Zhuo, F.-Y. Zou, W.-P. Wang, G.-L. Gao, J. Song // *J. Org. Chem.* – 2020. – 85. – P. 2733-2742.
84. Colleville, A. P. C-H arylation of heterocyclic *N*-oxides through in situ diazotization of anilines without added promoters: a green and selective coupling process / A. P. Colleville, R. A. J. Horan, S. Olazabal, N. C. O. Tomkinson // *Org. Process Res. Dev.* – 2016. – 20. – P. 1283-1296.
85. Zhang, S. Perylenequinonoid-catalyzed photoredox activation for the direct arylation of (het)arenes with sunlight / S. Zhang, Z. Tang, W. Bao, J. Li, B. Guo, S. Huang, Y. Zhang, Y. Rao // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – 17. – P. 4364-4369.
86. Bartolomeu, A. A. Photoarylation of pyridines using aryldiazonium salts and visible light: an EDA approach / A. A. Bartolomeu, R. C. Silva, T. J. Brocksom, T. Noël, K. T. de Oliveira // *J. Org. Chem.* – 2019. – 84. – P. 10459-10471.
87. Li, Y. Direct arylation of pyridines without the use of a transition metal catalyst / Y. Li, W. Liu, C. Kuang // *Chem. Commun.* – 2014. – 50. – P. 7124-7127.

88. Taniguchi, T. Metal-free C-H arylation of aminoheterocycles with arylhydrazines / T. Taniguchi, M. Imoto, M. Takeda, F. Matsumoto, T. Nakai, M. Mihara, T. Mizuno, A. Nomoto, A. Ogawa // *Tetrahedron* – 2016. – 72. – P. 4132-4140.
89. Ravi, M. Transition-metal-free C3 arylation of quinoline-4-ones with arylhydrazines / M. Ravi, P. Chauhan, R. Kant, S. K. Shukla, P. P. Yadav // *J. Org. Chem.* – 2015. – 80. – P. 5369-5376.
90. Chauhan, P. Regioselective  $\alpha$ -arylation of coumarins and 2-pyridones with phenylhydrazines under transition-metal-free conditions / P. Chauhan, M. Ravi, S. Singh, P. Prajapati, P. P. Yadav // *RSC Adv.* – 2016. – 6. – P. 109-118.
91. Tian, M. Covalent organic frameworks: a sustainable photocatalyst toward visible-light-accelerated C3 arylation and alkylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones / M. Tian, S. Liu, X. Bu, J. Yu, X. Yang // *Chem. Eur. J.* – 2020. – 26. – P. 369-373.
92. Guchhait, S. K. Direct C-H bond arylation of (hetero)arenes with aryl and heteroarylboronic acids / S. K. Guchhait, M. Kashyap, S. Saraf // *Synthesis* – 2010. – 7. – P. 1166-1170.
93. Nakatani, A. Manganese-mediated C3-selective direct alkylation and arylation of 2-pyridones with diethyl malonates and arylboronic acids / A. Nakatani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura // *J. Org. Chem.* – 2014. – 79. – P. 1377-1385.
94. Thatikonda, T. Metal free C-H functionalization of diazines and related heteroarenes with organoboron species and its application in the synthesis of a CDK inhibitor, meriolin 1 / T. Thatikonda, U. Singh, S. Ambala, R. A. Vishwakarma, P. Pal Singh // *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – 14. – P. 4312-4320.
95. Bering, L. Regioselective metal-free cross-coupling of quinoline *N*-oxides with boronic acids / L. Bering, A. P. Antonchick // *Org. Lett.* – 2015. – 17. – P. 3134-3137.
96. Yuan, J.-W. KMnO<sub>4</sub>-mediated direct selective radical cross-coupling: An effective strategy for C2 arylation of quinoline *N*-oxide with arylboronic acids / J.-W. Yuan, L.-B. Qu // *Chin. Chem. Lett.* – 2017. – 28. – P. 981-985.
97. Chen, B. Direct C-H arylation of quinoxalinones with aryl acylperoxides under catalyst-free condition / B. Chen, S. Wang, J. Song, X. Wang, B. Yu, X. Yang // *Tetrahedron Lett.* – 2021. – 62. – P. 152681-152685.
98. Yin, C. C6-selective direct arylation of 2-phenylpyridine via an activated *N*-methylpyridinium salt: a combined experimental and theoretical study / C. Yin, K. Zhong, W. Li, X. Yang, R. Sun, C. Zhang, X. Zheng, M. Yuan, R. Li, Y. Lan, H. Fu, H. Chen // *Adv. Synth. Catal.* – 2018. – 360. – P. 3990-3998.
99. Nagase, M. 4-Position-selective C-H perfluoroalkylation and perfluoroarylation of 6-membered heteroaromatic compounds / M. Nagase, Y. Kuninobu, M. Kanai // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – 138. – P. 6103-6106.

100. Stephens, D. E. Synthetic and mechanistic aspects of the regioselective base-mediated reaction of perfluoroalkyl- and perfluoroarylsilanes with heterocyclic *N*-oxides / D. E. Stephens, G. Chavez, M. Valdes, M. Dovalina, H. D. Arman, O. V. Larionov // *Org. Biomol. Chem.* 2014. – 12. – P. 6190-6199.
101. Li, S. Selective direct C-H polyfluoroarylation of electron-deficient *N*-heterocyclic compounds / S. Li, W.-J. Li, X. Yang, R. Sun, J. Tang, X.-L. Zheng, M.-L. Yuan, R.-X. Li, H. Chen, H.-Y. Fu // *Org. Chem. Front.* – 2020. – 7. – P. 3887-3895.
102. Ковалев, И. С. Литийорганические соединения в реакциях нуклеофильного замещения атома водорода в ряду аренов и гетаренов / И. С. Ковалев, Д. С. Копчук, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин // *Успехи химии* – 2015. – 84. – С. 1191-1225.
103. Zhuo, F.-F. TMEDA-assisted effective direct ortho arylation of electron-deficient *N*-heteroarenes with aromatic Grignard reagents / F.-F. Zhuo, W.-W. Xie, Y.-X. Yang, L. Zhang, P. Wang, R. Yuan, C.-S. Da // *J. Org. Chem.* – 2013. – 78. – P. 3243-3249.
104. Chen, Q. Transition-metal-free BF<sub>3</sub>-mediated regioselective direct alkylation and arylation of functionalized pyridines using Grignard or organozinc reagents / Q. Chen, X. M. du Jourdin, P. Knochel // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – 135. – P. 4958-4961.
105. Hernán-Gómez, A. Zincate-mediated arylation reactions of acridine: pre- and postarylation structural insights / A. Hernán-Gómez, E. Herd, M. Uzelac, T. Cadenbach, A. R. Kennedy, I. Borilovic, G. Aromí, E. Hevia // *Organometallics* – 2015. – 34. – P. 2614-2623.
106. Li, W.-Z. Reaction of quinoline *N*-oxides and pyridine *N*-oxides with arylzinc reagents: synthesis of 2-arylquinolines and 2-arylpyridines / W.-Z. Li, Z.-X. Wang // *Asian J. Org. Chem.* – 2018. – 7. – P. 2527-2533.
107. Varaksin, M. V. Direct C-Li/C-H coupling of pentafluorophenyl lithium with azines - an atom- and step-economical strategy for the synthesis of polyfluoroaryl azaaromatics / M. V. Varaksin, T. D. Moseev, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – 867. – P. 278-283.
108. Rasputin, N. A. Synthesis, photophysical and redox properties of the 2,5,7-tri(het)aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines / N. A. Rasputin, N. S. Demina, R. A. Irgashev, A. V. Shchepochkin, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Arkivoc* – 2020. – 6. – P. 330-343.
109. Muramatsu, W. Direct *sp*<sup>3</sup> C-H bond arylation, alkylation, and amidation of tetrahydroisoquinolines mediated by hypervalent iodine(III) under mild conditions / W. Muramatsu, K. Nakano, C.-J. Li // *Org. Biomol. Chem.* – 2014. – 12. – P. 2189-2192.

110. Cho, S. H. Palladium-catalyzed C-H functionalization of pyridine *N*-oxides: highly selective alkenylation and direct arylation with unactivated arenes / S. H. Cho, S. J. Hwang, S. Chang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130. – P. 9254-9256.
111. Ren, X. Palladium-catalyzed C2 selective arylation of quinolones / X. Ren, P. Wen, X. Shi, Y. Wang, J. Li, S. Yang, H. Yan, G. Huang // *Org. Lett.* – 2013. – 15. – P. 5194-5197.
112. He, Y. Palladium-catalyzed selective C-H activation: a simple method to synthesize C-3 site arylated quinoline derivatives / Y. He, Z. Wu, C. Ma, X. Zhou, X. Liu, X. Wang, G. Huang // *Adv. Synth. Catal.* – 2016. – 358. – P. 375-379.
113. Gao, G.-L. Pd(II)-catalyzed C3-selective arylation of pyridine with (hetero)arenes / G.-L. Gao, W. Xia, P. Jain, J.-Q. Yu // *Org. Lett.* – 2016. – 18. – P. 744-747.
114. Chen, Y. Palladium-catalyzed selective oxidative olefination and arylation of 2-pyridones / Y. Chen, F. Wang, A. Jia, X. Li // *Chem. Sci.* – 2012. – 3. – P. 3231-3236.
115. Paul, S. Pd(TFA)<sub>2</sub>-catalyzed direct arylation of quinoxalinones with arenes / S. Paul, H. D. Khanal, C. D. Clinton, S. H. Kim, Y. R. Lee // *Org. Chem. Front.* – 2019. – 6. – P. 231-235.
116. Kianmehr, E. Palladium-catalyzed regioselective benzylation-annulation of pyridine *N*-oxides with toluene derivatives via multiple C-H bond activations: benzylation versus arylation / E. Kianmehr, N. Faghih, K. M. Khan // *Org. Lett.* – 2015. – 17. – P. 414-417.
117. Chupakhin, O. N. Oxidative condensation of acridine with phenoxides / O. N. Chupakhin, I. Ya. Postovskii, V. I. Shilov, V. A. Trofimov // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1975. – 11. – P. 714-717.
118. Вербицкий, Е. В. Реакции пиразиниевых солей с фенолами: от  $\sigma^H$ -аддуктов к продуктам  $S_NH$  и трансформациям в бензо[*b*]фураны / Е. В. Вербицкий, Ю. А. Квашнин, П. А. Слепухин, А. В. Кучин, Г. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2011. – 5. – С. 898-907.
119. Gorbunov, E. B. C-H functionalization of triazolo[*a*]-annulated 8-azapurines / E. B. Gorbunov, G. L. Rusinov, E. N. Ulomsky, V. L. Rusinov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – 57. – P. 2303-2305.
120. Chupakhin, O. N. Atom- and step-economical nucleophilic arylation of azaaromatics via electrochemical oxidative cross C-C coupling reactions / O. N. Chupakhin, A. V. Shchepochkin, V. N. Charushin // *Green Chem.* – 2017. – 19. – P. 2931-2935.
121. Utepova, I. A. Aerobic oxidative C-H/C-H coupling of azaaromatics with indoles and pyrroles in the presence of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst / I. A. Utepova, M. A. Trestsova, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, A. A. Rempel // *Green Chem.* – 2015. – 17. – P. 4401-4410.

122. Borovlev, I. V. 1,3,7-Triazapyrene: the first case of hetarylation of benzene and its analogs / I. V. Borovlev, O. P. Demidov, I. I. Borovlev, N. A. Saigakova // Chem. Heterocycl. Compd. – 2013. – 49. – P. 952-954.
123. Borovlev, I. V.  $S_N^H$  arylation of 1,3,7-triazapyrenes in acidic aqueous solution / I. V. Borovlev, O. P. Demidov, N. A. Saigakova // Chem. Heterocycl. Compd. – 2013. – 49. – P. 618-623.
124. Itsikson, N. A. Acid-promoted direct C-C coupling of 1,3-diazines and 1,2,4-triazines with aryl-containing macrocyclic compounds and their open-chain analogues / N. A. Itsikson, D. G. Beresnev, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // Arkivoc – 2004. – 12. – P. 6-13.
125. Pestov, A. V. Synthesis of chelating polymer sorbents by using the  $S_N^H$  methodology / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, Y. G. Yatluk, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – 125. – P. 1970-1978.
126. MacLeod, P. D. Synthesis of chiral 1,3-disubstituted tetrahydroisoquinolines and their use in the asymmetric addition of diethylzinc to aldehydes / P. D. MacLeod, A. M. Reckling, C.-J. Li // Heterocycles – 2010. – 80. – P. 1319-1337.
127. Haldar, S. Direct (het)arylation of tetrahydroisoquinolines via a metal and oxidant free  $C(sp^3)$ -H functionalization enabled three component reaction / S. Haldar, C. K. Jana // Org. Biomol. Chem. – 2019. – 17. – P. 1800-1804.
128. Son, S. U. Synthesis of planar chiral (1,2-disubstituted arene)chromium tricarbonyl compounds and their application in asymmetric hydroboration / S. U. Son, H.-Y. Jang, I. S. Lee, Y. K. Chung // Organometallics – 1998. – 17. – P. 3236-3239.
129. Djukic, J.-P. Reaction of organolithium reagents with cyclorhenated and cyclomanganated ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylchromium complexes: structural characterization of a new benzoylrhenate intermediate and selective ortho-acetylation of ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylchromium complexes / J.-P. Djukic, A. Maise, M. Pfeffer, K. H. Dötz, M. Nieger // Organometallics – 1999. – 18. – P. 2786-2790.
130. Berger, A. Syntheses of ortho-mercurated and palladated ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylchromium complexes / A. Berger, A. de Cian, J.-P. Djukic, J. Fischer, M. Pfeffer // Organometallics – 2001. – 20. – P. 3230-3240.
131. Scheeren, C. Stereoselective “electrophilic” cyclometalation of planar-prochiral ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylchromium complexes with asymmetric metal centers: pseudo-T-4  $[Cp^*RhCl_2]_2$  and  $[Cp^*IrCl_2]_2$  / C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. Le Goff, L. Ricard // Organometallics – 2007. – 26. – P. 3336-3345.

132. Hijazi, A. Direct orthoruthenation of planar prochiral pyridine derivatives by C-H bond activation with  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  and its unexpected stereoselectivity / A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, L. Ricard, N. Kyritsakas-Gruber, J. Raya, P. Bertani, A. de Cian // *Inorg. Chem.* – 2006. – 45. – P. 4589-4591.
133. Iali, W. Room temperature tandem hydroamination and hydrosilation/protodesilation catalysis by a tricarbonylchromium-bound iridacycle / W. Iali, F. La Paglia, X.-F. Le Goff, D. Sredojević, M. Pfeffer, J.-P. Djukic // *Chem. Commun.* – 2012. – 48. – P. 10310-10312.
134. Corre, Y. Efficient and selective hydrosilylation of secondary and tertiary amides catalyzed by an iridium(III) metallacycle: development and mechanistic investigation / Y. Corre, X. Trivelli, F. Capet, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon // *ChemCatChem* – 2017. – 9. – P. 2009-2017.
135. Murtagh, K. New chiral tridentate ligands for asymmetric catalysis / K. Murtagh, B. A. Sweetman, P. J. Guiry // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – 78. – P. 311-320.
136. Malkov, A. V. On the mechanism of asymmetric allylation of aldehydes with allyltrichlorosilanes catalyzed by QUINOX, a chiral isoquinoline N-oxide / A. V. Malkov, P. Ramírez-López, L. Biedermannová, L. Rulíšek, L. Dufková, M. Kotora, F. Zhu, P. Kočovský // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130. – P. 5341-5348.
137. Li, D. Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (OLEDs) / D. Li, H. Zhang, Y. Wang // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – 42. – P. 8416-8433.
138. Burin, M. E. Synthesis and luminescence properties of lithium, zinc and scandium 1-(2-pyridyl)naphtholates / M. E. Burin, V. A. Ilichev, A. P. Pushkarev, D. L. Vorozhtsov, S. Yu. Ketkov, G. K. Fukin, M. A. Lopatin, A. A. Nekrasov, M. N. Bochkarev // *Org. Electr.* – 2012. – 13. – P. 3203-3210.
139. Fischer, E. O. Über aromatenkomplexe von metallen CVIII. chrom-tricarbonyl-komplexe kondensierter aromaten mit heteroatomen / E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Kreiter, H. D. Simmons Jr., K. Sonogashira, S. B. Wild // *J. Organomet. Chem.* – 1968. – 14. – P. 359-374.
140. Kündig, P. E. Transition metal arene  $\pi$ -complexes in organic synthesis and catalysis. In series: *Top. Organomet. Chem.*, 1, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004, 232.
141. Millefiori, S. Polarographic reduction of azines in acetonitrile / S. Millefiori // *J. Heterocycl. Chem.* – 1970. – 7. – P. 145-149.
142. Dubovtsev, A. Yu. Gold-catalyzed oxidation of internal alkynes into benzils and its application for one-pot synthesis of five-, six-, and seven-membered azaheterocycles / A. Yu. Dubovtsev, D. V. Dar'in, M. Krasavin, V. Yu. Kukushkin // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – P. 1856-1864.

143. Lim, C. W. Practical preparation and resolution of 1-(2-diphenylphosphino-1-naphthyl)isoquinoline: a useful ligand for catalytic asymmetric synthesis / C. W. Lim, O. Tissot, A. Mattison, M. W. Hooper, J. M. Brown, A. R. Cowley, D. I. Hulmes, A. J. Blacker // *Org. Process Res. Dev.* – 2003. – 7. – P. 379-384.
144. Milhau, L. Novel palladium-free synthesis of a key Quinazolinap precursor / L. Milhau, P. J. Guiry // *Synlett* – 2011. – 3. – P. 383-385.
145. Girke, W. P. K. Darstellung und eigenschaften 4-arylsubstituierter 3,4-dihydrochinazolin-derivate / W. P. K. Girke // *Chem. Ber.* – 1979. – 112. – P. 1348-1358.
146. Utepova, I. A. New approach to the synthesis of azinylcymantrenes / I. A. Utepova, A. A. Musikhina, O. N. Chupakhin, P. A. Slepukhin // *Organometallics* – 2011. – 30. – P. 3047-3053.
147. Plé, N. A new route to aminodiazines via metalation reaction. Synthesis of an aza analogue of Nevirapine: diazines XV / N. Plé, A. Turck, K. Couture, G. Quéguiner // *Synthesis* – 1996. – 7. – P. 838-842.
148. Tshepelevitsh, S. On the basicity of organic bases in different media / S. Tshepelevitsh, A. Kütt, M. Lõkov, I. Kaljurand, J. Saame, A. Heering, P. G. Plieger, R. Vianello, I. Leito // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – 40. – P. 6735-6748.
149. Albert, A. Hydration of C-H bonds in heteroaromatic substances / A. Albert // *Angew. Chem. Int. Edit.* – 1967. – 6. – P. 919-928.
150. Van der Meer, D. Electrochemical reduction of aza aromatics. Part II protonation products of di-aza aromatics / D. van der Meer // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* – 1969. – 88. – P. 1361-1372.
151. Almlöf, J. The electronic structure of the azabenzene an ab initio mo-scf-lcao study / J. Almlöf, B. Roos, U. Wahlgren, H. Johansen // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1973. – 2. – P. 51-74.
152. Aliveisia, R. A DFT study of electronic structures and relative stabilities of isomeric n,m-diazaphenanthrenes / R. Aliveisia, A. Taherpour, I. Yavari // *Polycycl. Aromat. Comp.* – 2019. – 39. – P. 462-469.
153. Navarro, M. Stable Au(III) complexes bearing hemilabile P<sup>N</sup> and C<sup>N</sup> ligands: coordination of the pendant nitrogen upon oxidation of gold / M. Navarro, A. Tabey, G. Szalóki, S. Mallet-Ladeira, D. Bourissou // *Organometallics* – 2021. – 40. – P. 1571-1576.
154. Doucet, H. Synthesis of 1-(2-(diaryphosphino)1-naphthyl)isoquinolines; variation of the aryl substituent / H. Doucet, J. M. Brown // *Tetrahedron: Asymmetry* – 1997. – 8. – P. 3775-3784.
155. Cai, D. Synthesis of chiral 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) via a novel nickel-catalyzed phosphine insertion / D. Cai, J. F. Payack, D. R. Bender, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider // *J. Org. Chem.* – 1994. – 59. – P. 7180-7181.

156. M. P. Duffy, P.-A. Bouit, M. Hissler (Eds.). Applications of phosphorus-based materials in optoelectronics. In: Main group strategies towards functional hybrid materials, ch. 12, 2018, P. 295-327.
157. Hill, T. G. Separation of americium from europium using 3,3'- dimethoxy-phenyl-bis-1,2,4-triazinyl-2,6-pyridine / T. G. Hill, A. L. Chin, S. Tai, J. D. Carrick, D. D. Ensor, L. H. Delmau // Sep. Sci. Technol. – 2018. – 53. – P. 1848-1855.
158. Kolarik Z. Complexation and separation of lanthanides(III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions / Z. Kolarik // Chem. Rev. – 2008. – 108. – P. 4208-4252.
159. Tavassoli, M. Synthesis, spectral and structure analysis of mono and binuclear cadmium and mercury complexes / M. Tavassoli, M. Montazerzohori, E. M. Vázquez-López, T. Doert // Polyhedron – 2019. – 163. – P. 91-97.
160. Lopes, J. New copper(I) and heteronuclear copper(I)–ruthenium(II) complexes: synthesis, structural characterization and cytotoxicity / J. Lopes, D. Alves, T. S. Morais, P. J. Costa, M. F. M. Piedade, F. Marques, M. J. Villa de Brito, M. H. Garcia // J. Inorg. Biochem. – 2017. – 169. – P. 68-78.
161. Zhang, Y. Reversible redox, spin crossover, and superexchange coupling in 3d transition-metal complexes of bis-azinyl analogues of 2,2':6',2''-terpyridine / Y. Zhang, K. L. M. Harriman, G. Brunet, A. Pialat, B. Gabidullin, M. Murugesu // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – 10. – P. 1212-1223.
162. Zheng, Z.-P. Two Schiff base ligands for distinguishing Zn<sup>II</sup>/Cd<sup>II</sup> sensing - effect of substituent on fluorescent sensing / Z.-P. Zheng, Q. Wei, W.-X. Yin, L.-T. Wan, X. Huang, Y. Yu, Y.-P. Cai // RSC Adv. – 2015. – 5. – P. 27682-27689.
163. O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers, Inc., New York, 1993, 380 p.
164. Polunin, R. A. Topology control of porous coordination polymers by building block symmetry / R. A. Polunin, S. V. Kolotilov, M. A. Kiskin, O. Cador, E. A. Mikhalyova, A. S. Lytvynenko, S. Golhen, L. Ouahab, V. I. Ovcharenko, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, V. V. Pavlishchuk // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – P. 5055-5057.
165. O'Connor, C. J. Magnetochemistry – advances in theory and experimentation / C. J. O'Connor // Prog. Inorg. Chem. – 1982. – 29. – P. 203-283.
166. Bhardwaj, V. K. Synthesis, crystal structure, spectral and magnetic studies and catecholase activity of copper(II) complexes with di- and tri-podal ligands / V. K. Bhardwaj, N. Aliaga-Alcalde, M. Corbella, G. Hundal // Inorg. Chim. Acta – 2010. – 363. – P. 97-106.
167. Koner, S. Unprecedented low Cu-N(azide)-Cu angles in end-on double azido bridged copper(II) complex / S. Koner, S. Saha, T. Mallah, K.-I. Okamoto // Inorg. Chem. – 2004. – 43. – P. 840-842.

168. Fomina, I. Influence of the nature of organic components in dinuclear copper(II) pivalates on the composition of thermal decomposition products / I. Fomina, Z. Dobrokhotova, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, M. Fedin, A. Dolganov, T. Magdesieva, V. Novotortsev, I. Eremenko // *Polyhedron* – 2010. – 29. – P. 1734-1746.
169. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Ver. 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
170. G. M. Sheldrick, SADABS-2004/1, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, Göttingen University, Göttingen, Germany, 1997.
171. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr.* – 2008. – A64. – P. 112-122.
172. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *J. Magn. Reson.* – 2006. – 178. – P. 42-55.
173. Kozhevnikov, V. N. From 1,2,4-triazines towards substituted pyridines and their cyclometallated Pt complexes / V. N. Kozhevnikov, M. M. Ustinova, P. A. Slepukhin, A. Santoro, D. W. Bruce, D. N. Kozhevnikov // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – 49. – P. 4096-4098.
174. Kozhevnikov, V. N. An efficient route to 5-(hetero)aryl-2,4'- and 2,2'-bipyridines through readily available 3-pyridyl-1,2,4-triazines/ V. N. Kozhevnikov, D. N. Kozhevnikov, O. V. Shabunina, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – 46. – P. 1791-1793.
175. Vanden Eynde, J. J. A new and convenient method for the preparation of 2-substituted quinazolines / J. J. Vanden Eynde, J. Godin, A. Mayence, A. Maquestiau, E. Anders // *Synthesis* – 1993. – 9. – P. 867-869.
176. Stavenuiter, J. Palladium-catalyzed cross-coupling of phenylboronic acid with heterocyclic aromatic halides / J. Stavenuiter, P. Hamzink, R. van der Hulst, G. Zomer, G. Westra, E. Kriek // *Heterocycl.* – 1987. – 26. – P. 2711-2716.
177. Tran, S. B. A novel synthesis of [2-<sup>14</sup>C]2,5-dichloropyrimidine / S. B. Tran, B. D. Maxwell, H. Wu, S. J. Bonacorsi Jr. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* – 2011. – 54. – P. 813-815.
178. Kozhevnikov, D. N. Ring-chain transformations of 4-hydroxy-3,4-dihydro-1,2,4-triazines. New synthesis of 1,2,4-triazine 4-oxides / D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, E. O. Sidorov, N. A. Klyuev // *Russ. J. Org. Chem.* – 1998. – 34. – P. 393-399.
179. Allen, D. G. Resolutions with metal complexes. Preparation and resolution of (*R,S*)-methylphenyl(8-quinolyl)phosphine and its arsenic analog. Crystal and molecular structure of (+)589-[(*R*)-dimethyl(1-ethyl-.alpha.-naphthyl)aminato-C2,N][(*S*)-methylphenyl(8-quinolyl)phosphine]palladium(II) hexafluorophosphate / D. G. Allen, G. M. McLaughlin, G. B. Robertson, W. L. Steffen, G. Salem, S. B. Wild // *Inorg. Chem.* – 1982. – 21. – P. 1007-1014.

180. Golubnichaya, M. A. New polynuclear cobalt trimethylacetate complexes: synthesis and structure / M. A. Golubnichaya, A. A. Sidorov, I. G. Fomina, M. O. Ponina, S. M. Deomidov, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev // Russ. Chem. Bull. – 1999. – 48. – P. 1751-1756.
181. Fomina, I. G. Synthesis, structure, and thermal behavior of polymeric zinc(II) pivalate / I. G. Fomina, V. V. Chernyshev, Y. A. Velikodnyi, M. A. Bykov, I. P. Malkerova, A. S. Alikhanyan, Y. S. Zavorotnyi, Zh. V. Dobrokhotova, I. L. Eremenko // Russ. Chem. Bull. – 2013. – 62. – P. 427-434.
182. Denisova, T. O. Copper(II) trimethylacetate complexes with 3,5-dimethylpyrazole / T. O. Denisova, E. V. Amel'chenkova, I. V. Pruss, Zh. V. Dobrokhotova, O. F. Fialkovskii, S. E. Nefedov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – 51. – P. 1020-1064.
183. Djukic, J.-P. Cyclomanganated ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylchromium complexes: synthesis and reactivity / J.-P. Djukic, A. Maisse, M. Pfeffer // J. Organomet. Chem. – 1998. – 567. – P. 65-74.