

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
“ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”

На правах рукописи



Дятлов Андрей Леонидович

**(Гет)арилирование
6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов
по Сузуки и Ульману**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Филатова Екатерина Александровна

Ростов-на-Дону – 2026

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Синтез, свойства и применение 4-(гет)арил и 4,5-диарил- 1,8-нафталимидов (литературный обзор)	9
1.1 4-Арилпроизводные 1,8-нафталимида	10
1.1.1 Синтез.....	10
1.1.2 Свойства.....	24
1.1.3 Оптические свойства	29
1.2. 4-Гетарилпроизводные 1,8-нафталимида	32
1.2.1 1,8-Нафталимиды с остатками π -дефицитных гетероциклов	32
1.2.2 1,8-Нафталимиды с остатками π -избыточных гетероциклов.....	35
1.2.3 1,8-Нафталимиды с остатками π -амфотерных гетероциклов.....	41
1.2.4 Оптические свойства	44
1.3 4,5-Диарилпроизводные 1,8-нафталимида	47
1.3.1 Синтез и применение.....	47
1.3.2 Оптические свойства	53
Глава 2 Синтез и свойства 6-(гет)арил- и 6,7-ди(гет)арил-1,3-диметил-1 <i>H</i> - перимидин-2(3 <i>H</i>)-онов.	55
2.1 Синтез по Сузуки-Мияуре.....	55
2.2 Молекулярная структура 6,7-диарил-1,3-диметил-1 <i>H</i> -перимидин- 2(3 <i>H</i>)-онов	59
2.3 Барьеры <i>син/анти</i> -изомеризации 6,7-диарил-1,3-диметил-1 <i>H</i> -перимидин- 2(3 <i>H</i>)-онов	64
2.4 Оптические свойства	71
2.5 Синтез 6-гетарил-1,3-диметил-1 <i>H</i> -перимидин-2(3 <i>H</i>)-онов и пиразино[2,3- f]перимидинов по реакции Ульмана	75
2.6 Оптические свойства 6-гетарил-1,3-диметил-1 <i>H</i> -перимидин-2(3 <i>H</i>)-онов и пиразино[2,3-f]перимидинов.....	86
Глава 3 Экспериментальная часть	94
Заключение (выводы).....	110

Список сокращений и условных обозначений	112
Список литературы.....	114

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования. *Целью данной работы* был синтез ранее неизвестных моно- и ди(гет)арилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **I,II** (Рисунок 1), изучение их структуры, конформационной стабильности и оптических свойств. В качестве методов синтеза соединений **I,II** были выбраны реакции (гет)арилирования 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов по Сузуки и Ульману. Выбор тематики исследования был продиктован следующими обстоятельствами.

1,8-Диарилнафталины **III** привлекают внимание ученых-материаловедов, демонстрируя значительный потенциал фотолюминесцентных и хиральных сенсоров, нелинейных оптических хромофоров, материалов для создания высокоэффективных синих и зеленых светодиодов, хиральных лигандов и пр. [1]. *пери*-Арильные заместители в этих напряженных органических молекулах **III** принимают неблагоприятное параллельное расположение, почти ортогональное центральному нафталиновому остову, что делает 1,8-диарилнафталины интересными объектами для изучения атропоизомерных превращений, а также π - π , диполь- π и катион- π взаимодействий [2-6]. Именно эти геометрические особенности 1,8-диарилнафталинов служат предпосылкой для вышеупомянутых практических применений.

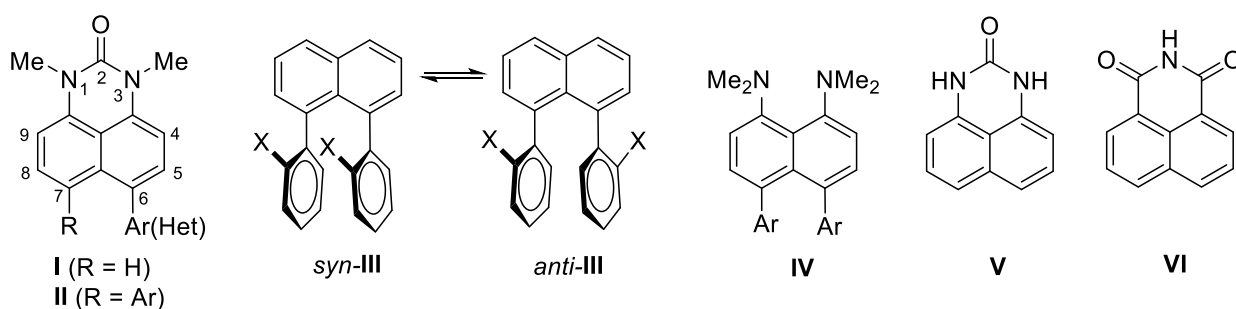


Рисунок 1 – Целевые соединения **I,II** и родственные соединения **III-VI**

Атропоизомерия - одно из важных проявлений хиральности в природе [7,8]. Хорошо известно, что атропоизомеры могут значительно различаться по своей биологической активности [9,10]. Дизайн и синтез молекул, способных существовать в виде атропоизомеров при комнатной температуре - один из текущих вызовов для химиков-органиков [8,11,12]. На основе таких конформационно

стабильных соединений можно создавать, например, хиральные лиганды для асимметрического синтеза [13,14]. В рамках подобных исследований, на кафедре органической химии Южного федерального университета был осуществлен синтез 4,5-диарилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина **IV** («протонной губки») [15]. Было обнаружено, что стерическое и электронное затруднение, вызванное наличием двух пар *peri*-заместителей в молекулах **IV**, приводит к значительному скручиванию центрального нафталинового ядра. Двугранные углы между парами связей C–Ar и C_{Naph}–N в этих соединениях достигают рекордных значений. В результате чего при комнатной температуре наблюдается чрезвычайно быстрое взаимопревращение между *син*- и *анти*-конформерами 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов. Последние демонстрируют примерно на 2 ккал/моль более низкие барьеры вращения, чем соответствующие 1,8-диарилнафталины.

В отличие от 1,8-бис(диметиламино)нафталина, 1*H*-перимидин-2(3*H*)-он **V** обладает практически плоским и более жестким ароматическим остовом, что, по нашим предположениям, должно затруднять атропоизомерные превращения соответствующих 6,7-диарилпроизводных **II**. Важным стимулом наших исследований служил тот факт, что 1*H*-перимидин-2(3*H*)-он является структурным аналогом хорошо известного флуорофора 1,8-нафталимида **VI** [16-20]. *peri*-Диарилпроизводные 1,8-нафталимида изучались в качестве акцепторов электронов для сенсibilизированных красителями солнечных элементов [21], флуоресцентных сенсоров [22], термочувствительного флуорогена и трекера изображений биологических объектов и пр. [23]. К тому же, как известно, арилирование полициклических ароматических углеводородов является фундаментальным способом регулирования их электронных и фотофизических свойств [24-26]. Растворы 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, как и самого 1,8-нафталимида, демонстрируют слабую флуоресценцию. При этом в литературе сведения о люминофорах на основе 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она практически отсутствуют. Одно из немногих упоминаний касается полициклического производного - 1,3-диизобутилизоиндоло[2,1-*a*]пиримидо[4,5,6-*gh*]перимидин-2,11(1*H*,3*H*)-диона, используемого как модельное соединение при изучении допированных азотом нанографенов, излучающих в ближней ИК области [27].

В соответствии с вышесказанным, для достижения цели диссертационного исследования были сформулированы следующие *задачи*:

- 1) изучить реакции арилирования 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов по Сузуки, разработать и оптимизировать методы синтеза 6-арил- и 6,7-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **I,II**;
- 2) изучить взаимодействие 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов с NH-гетероциклами (индолом, карбазолом, бензимидазолом и т.п.) в условиях реакции Ульмана, разработать методы синтеза 6-гетарил- и 6,7-дигетарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **I,II**;
- 3) выполнить рентгеноструктурный анализ соединений **I,II**. Сравнить структурные характеристики этих соединений и аналогичных арилпроизводных нафталина и 1,8-бис(диметиламино)нафталина;
- 4) изучить оптические свойства соединений **I,II** и сравнить полученные данные с таковыми для аналогичных (гет)арильных производных 1,8-нафталимида;
- 5) изучить процессы атропоизомеризации *пери*-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она теоретическими и экспериментальными методами.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Осуществлён синтез ранее неизвестных 6-(гет)арил- и 6,7-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она путем сочетания 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов с (гет)арилбороновыми кислотами по Сузуки.

Установлено, что реакция N-арилирования π -избыточных NH-гетероциклов (индола, карбазола) 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оном, катализируемая солями меди(I) и осуществляемая с использованием диаминных лигандов, сопровождается аннелированием пиразинового кольца к перимидиновой гетеросистеме. Взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с алифатическими и ароматическими 1,2-диаминами приводит к образованию полиядерных соединений - ранее неизвестных производных пиразино[2,3-*f*]перимидина, их бензо- и нафтоаналогов. Установлено, что π -избыточные арилбромиды являются подходящими субстратами для аналогичной трансформации. Напротив, 1-бромнафталин и π -дефицитный 4-бром-N-бутил-1,8-нафталиимид

демонстрируют реакционную способность другого типа, образуя продукты двойного N-арилирования 1,2-диамина.

Изучены атропоизомерные превращения полученных *пери*-диарилперимидонов. Установлено, что свободные энергии *син/анти*-изомеризации для 6,7-ди(нафтил-2)- и 6,7-ди(*m*-толил)производных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она по данным динамической ЯМР-спектроскопии составляют 15.3 ккал/моль и 15.6 ккал/моль и сравнимы с таковыми для соответствующих 1,8-диарилнафталинов. Барьеры вращения в случае 7-(*m*-толил)-6-(нафтил-1-) и 6,7-ди(нафтил-1)производных оценены теоретически на уровне 18.2 и 36.6 ккал/моль, соответственно.

Исследованы оптические свойства полученных 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, а также полядерных пиразино[2,3-*f*]перимидинов. Максимумы испускания и квантовые выходы 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов сопоставимы с таковыми для соответствующих производных 1,8-нафталимида. Новые производные пиразино[2,3-*f*]перимидина демонстрируют выраженный сольватохромизм и *pH*-зависимую флуоресценцию с квантовыми выходами до 0.97 и, таким образом, перспективны в качестве флуоресцентных сенсоров для кислой среды.

Методология и методы диссертационного исследования. Для получения целевых соединений использовались классические и современные каталитические методы органического синтеза. Разделение реакционных смесей и очистку соединений выполняли методами жидкостной хроматографии и кристаллизации. Для установления чистоты и структуры полученных соединений использовали методы ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Изучение оптических свойств в растворах проводилось в соответствии с описанными в литературе стандартными и апробированными методиками.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования и воспроизводимостью методик выполненного эксперимента. Анализ состава реакционных смесей, чистоты и фотофизических характеристик полученных соединений осуществлялся на современной сертифицированном оборудовании.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) методы синтеза ранее неизвестных 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов;
- 2) катализируемое солями меди взаимодействие арилбромидов с алифатическими и ароматическими 1,2-диаминами как ранее неизвестный метод синтеза полиядерных производных пиразина;
- 3) результаты структурных и спектральных исследований полученных соединений и выявленные при этом закономерности.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении синтеза производных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, участии в исследовании полученных соединений спектральными и рентгеноструктурными методами, сборе, систематизации и анализе литературных данных, участии в постановке целей и задач исследования, планировании исследований, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций.

Публикации. Основное содержание работы нашло отражение в 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, 3 тезисах докладов международных и всероссийских конференций [28-30].

Поддержка. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00014).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного синтезу и свойствам 4-(гет)арил- и 4,5-диарилпроизводных 1,8-нафталимида (глава 1), обсуждения результатов диссертационного исследования (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка литературы и списка используемых в тексте сокращений. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста и содержит 61 схему, 17 таблиц и 18 рисунков. Список литературы включает 183 ссылки на литературные источники. Всю дополнительную информацию (рисунки ¹H и ¹³C ЯМР спектров, некоторые иллюстрации рентгеноструктурных данных) можно найти в приложениях статей, опубликованных по теме диссертации [31,32].

Изложенный материал и полученные в работе результаты полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия.

Глава 1. Синтез, свойства и применение 4-(гет)арил и 4,5-диарил-1,8-нафталимидов

(литературный обзор)

1,8-Нафталимиды **NI** представляют собой важный класс люминофоров, интенсивно изучаемый в последние годы. За последние 10 лет опубликовано несколько обзорных статей, посвященных 1,8-нафталимидам [16-20,33,34]. В большинстве случаев, фокус этих обзоров был направлен на конкретную сферу практического применения нафталимидов. Благодаря хорошей химической стабильности, большому стоксовому сдвигу и высокому квантовому выходу флуоресценции, 1,8-нафталимиды находят применение в качестве органических полупроводников, материалов для создания светодиодов (OLEDs), флуоресцентных сенсоров, фотосенсибилизаторов и биохимических датчиков. Например, в обзорах [33,34] большое внимание уделялось биологической активности нафталимидов, в частности, их противоопухолевым свойствам; в обзорах [17-19] рассматривались разнообразные хемосенсоры на основе 1,8-нафталимида, используемые для определения катионов, анионов, биологически значимых молекул; в обзоре [20] систематизированы разработки в области материалов для органических светодиодов.

Одной из задач диссертационного исследования стало сравнение оптических свойств 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов и соответствующих производных 1,8-нафталимида. Поэтому, по-нашему мнению, логично предварить обсуждение полученных результатов обзором литературных данных по синтезу, свойствам и практическому применению 4-(гет)арил- и 4,5-диарилпроизводных 1,8-нафталимида. Отдельное внимание в обзоре будет уделено влиянию структуры и параметров среды на оптические свойства 4-(гет)арил- и 4,5-диарил-1,8-нафталимидов. Что касается перимидинов, то в 2020 году был опубликован исчерпывающий обзор методов их синтеза, свойств и применений [35].

1.1. 4-Арилпроизводные 1,8-нафталимида

1.1.1 Синтез

Общий и наиболее распространенный способ синтеза 4-арилнафталимидов **O-5** начинается с получения доступного 4-бром-1,8-нафталевого ангидрида **O-3** и 4-бром-1,8-нафталимида **O-4**. Эти соединения синтезируют с высоким выходом из аценафтена **O-1** (Схема 1) [36]. Последовательное бромирование и окисление аценафтена **O-1** приводит к ангидриду **O-3**. Его дальнейшее взаимодействие с первичными аминами протекает через стадию рециклизации, давая 4-бром-1,8-нафталимиды **O-4**. N-Заместители при имидном фрагменте нафталимидов весьма разнообразны. Введение арильного заместителя в молекулу имида **O-4**, как правило, осуществляется путем кросс-сочетания по Сузуки или Стилле с образованием целевых 4-арил-1,8-нафталимидов **NI-Ar**. Для остатка 1,8-нафталимида, замещенного по положению 4, здесь и далее будет использоваться сокращение **NI**.

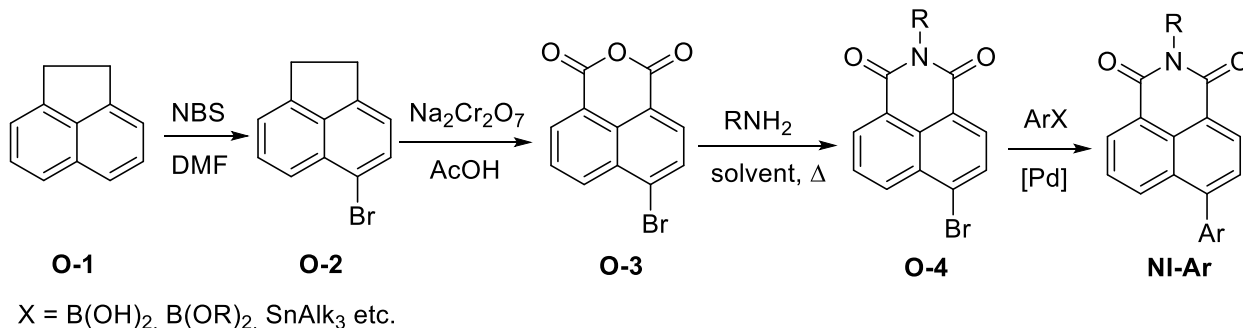
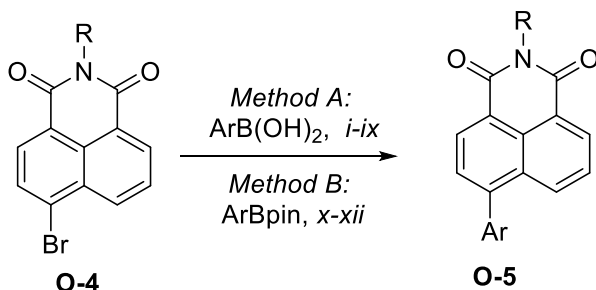


Схема 1

Сочетание 4-бром-1,8-нафталимида **O-4** с различными арилбороновыми кислотами (*Метод А*) [37-47] и их пинаколиновыми эфирами (*Метод Б*) [48-51] в условиях реакции Сузуки (Схема 2) описано в десятках работ. При этом использовались различные каталитические системы, в которых варьировались палладиевые катализаторы (Pd(PPh₃)₄, PdCl₂(PPh₃)₂, Pd₂dba₃ и карбеновый комплекс **Pd-cat1**), основания (K₂CO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃, Cs₂CO₃, K₃PO₄, ^tBuOK) и растворители (водные ТГФ, толуол, диоксан, ДМФА). В каталитических системах *vi* и *ix* реакции проводились в безводной среде.

**Method A:**

- i* = Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, reflux;
ii = Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, toluene, 80 °C;
iii = Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, H₂O, THF, reflux;
iv = Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, H₂O, DMF, 120-160 °C, 2 h;
v = Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, EtOH, toluene, dioxane, 100 °C, 24 h;
vi = Pd(PPh₃)₂Cl₂, Na₂CO₃, dry DMF;
vii = PdCl₂(PPh₃)₂, Cs₂CO₃, H₂O, DMF, 80 °C, 6 h;
viii = Pd₂dba₃, P(*o*-Tol)₃, NaHCO₃, H₂O, THF, reflux;
ix = **Pd-cat1**, K₃PO₄, *t*BuOK, *i*PrOH, 80 °C, 2 h;

Method B:

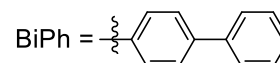
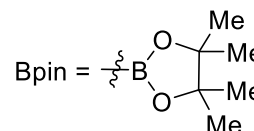
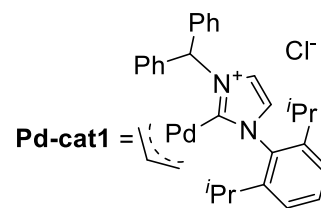
- x* = Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, toluene, EtOH, 80 °C, 17 h;
xi = Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, H₂O, toluene, EtOH;
xii = PdCl₂(PPh₃)₂, K₂CO₃, H₂O, dioxane, reflux overnight;

Method A:

Ar = Ph (**a**, 70-89%), 4-MeOC₆H₄ (**b**, 77%), 2-MeOC₆H₄ (**c**, 87-99%), 4-NH₂C₆H₄ (**d**, 60%), 4-Me₂NC₆H₄ (**e**, 60%), 4-Ph₂NC₆H₄ (**f**, 60-99 %), 4-(BiPh)₂NC₆H₄ (**g**, 60%), 4-CHOC₆H₄ (**h**, 60-83%), 3-CHOC₆H₄ (**i**, 30%), 2-CHOC₆H₄ (**j**, 26%), 2,6-Me₂C₆H₃ (**m**, 89%), 4-MeO-3-CHOC₆H₄ (**n**, 69%), 1-Naph (**q**, 65%)

Method B:

Ar = Ph (**a**, 94%), 4-MeOC₆H₄ (**b**, 78%), 4-NH₂C₆H₄ (**d**, 70%), 4-Me₂NC₆H₄ (**e**, 14%), 4-CNC₆H₄ (**k**, 41%), 4-Me₃SiC₆H₄ (**l**, 81%), 4-HO-3-CHOC₆H₄ (**o**), 3,4,5,-(MeO)₃C₆H₂ (**p**, 86%), 4-MeONaph-1 (**r**, 69%), 4-MeO-8-MeNaph-1 (**s**, 25%)

**Схема 2**

4-Фенил-N-(2-диметиламиноэтил)-1,8-нафталиимид **O-5a** был синтезирован в качестве противоопухолевого препарата в две стадии (**Схема 3**) [52]. Сочетанием 4-бромнафталяевого ангидрида **O-3** с трибутилфенилстаннаном по Стилле был получен 4-фенилангидрид **O-6a**. Дальнейшее нагревание соединения **O-6a** с N,N-диметилэтилендиаминном привело к образованию целевого **O-5a**.

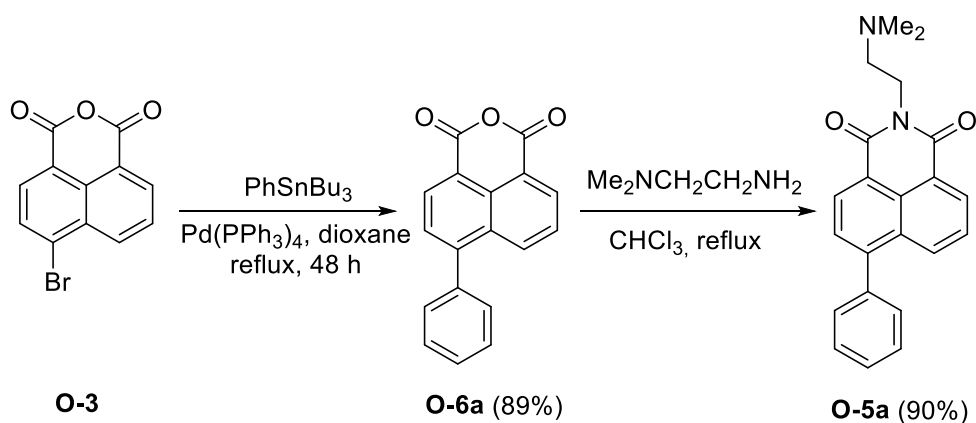
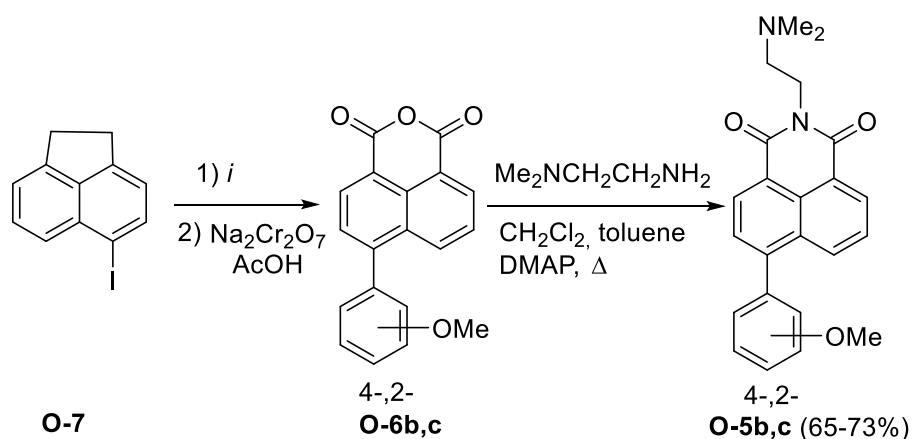


Схема 3

Для синтеза изомерных метоксифенилпроизводных **O-5b,c** был применен обратный порядок реакций (Схема 4) [53]. 5-Иодоаценафтен **O-7** был подвергнут последовательным реакциям арилирования и окисления, что позволило получить изомерные 4-арилнафталевые ангидриды **O-6b,c**. Нагревание последних с N,N-диметилэтилендиаминном привело к образованию соединений **O-5**. Электронодонорная метоксигруппа вводится в арильный фрагмент нафталимидных флуорофоров для усиления внутримолекулярного переноса заряда (internal charge transfer, ICT).



$i = 2\text{- or } 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , EtOH, toluene, reflux

Схема 4

Имеется пример арилирования трифлата 1,8-нафталимида **O-9**, который образуется из незамещенного нафталимида **NI-H** путем каталитического гидроксирования и ацилирования трифторметансульфоновым ангидридом

(Схема 5) [54]. Кросс-сочетанием трифлата **O-9** по Сузуки с (4-метоксифенил)бороновой кислотой при комнатной температуре был получен 4-(4-метоксифенил)-1,8-нафталимид **O-5b** с высоким выходом.

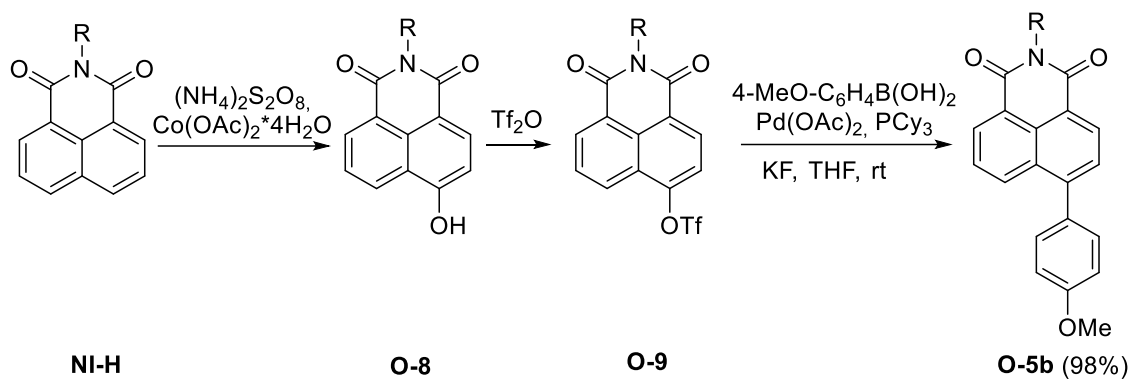


Схема 5

В последнее десятилетие интерес исследователей вызывают молекулярные системы, состоящие из электроноакцепторного нафталимидного фрагмента, связанного с другой π -донорной системой (так называемые диады). Особый интерес представляют диады трифениламин-нафталимид **O-5f**, интенсивно изучающиеся в последние 20 лет. Помимо общего синтеза, представленного на схеме 2, соединение **O-5f** может быть получено арилированием бромида **O-4** (4-дифениламинофенил)диметилборатом **O-11** (Схема 6) [21]. Последний, в свою очередь, образуется из 4-бром-N,N-дифениланилина **O-10** последовательным литиированием и борилированием. Диады **O-5f** рассматриваются в качестве светоизлучающих материалов р-типа для OLED, фотопреобразователей для солнечных батарей и датчиков вязкости среды [21,42,55].

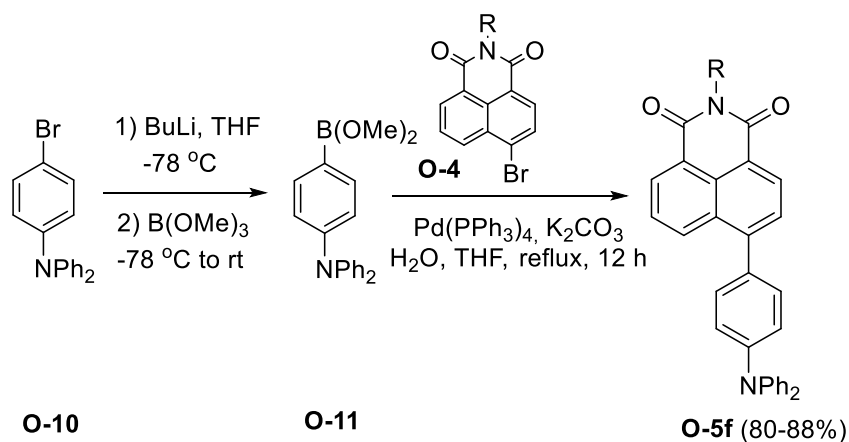


Схема 6

В 2019 году сочетанием бромида **O-4** с пинаколборонатом **O-12** по Сузуки была получена диада **O-14**, в которой аминный атом азота связан с более сильными π -донорными арильными заместителями - бифенилом и диметилфлуореном (**Схема 7**) [56]. Аналогичным образом получено соединение **O-15** донор-акцептор-донорного типа, содержащее два фрагмента 9-фенилкарбазола [57]. Расширение π -системы в соединениях **O-14** и **O-15** привело к появлению интенсивной оранжевой флуоресценции в агрегатах (THF/H₂O) и тонких пленках, а также к усилению проводимости. На основе этих соединений были сконструированы модельные светодиоды.

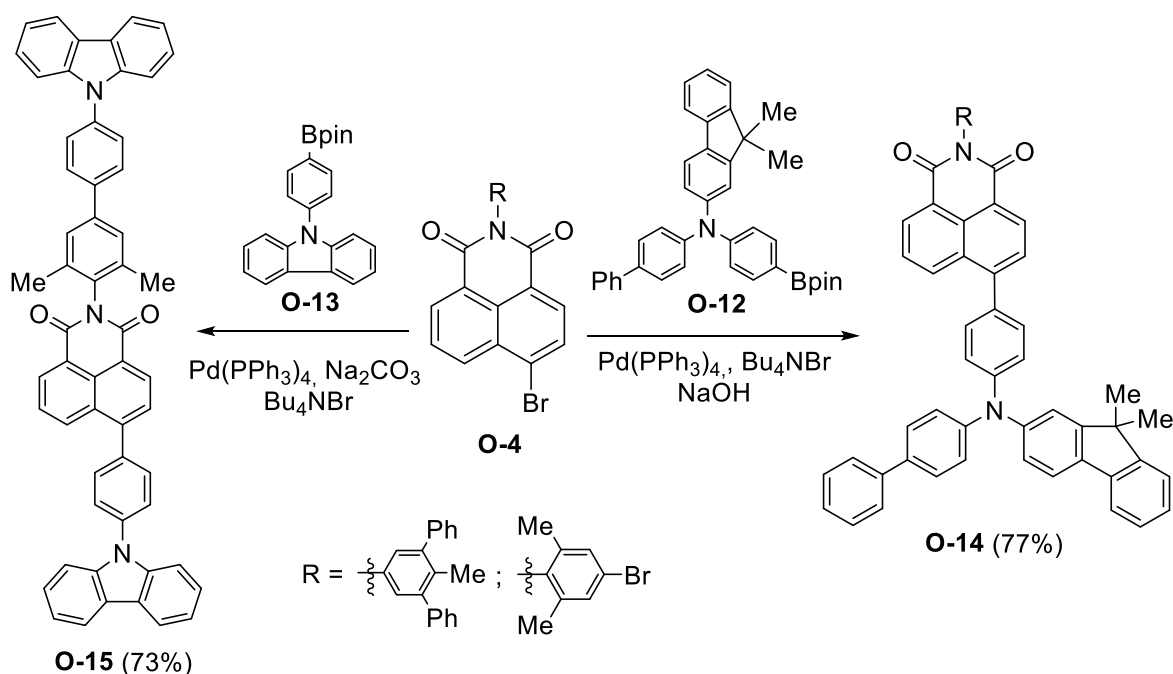


Схема 7

Помимо диад нафталиимид-трифениламин **O-5f** интерес в качестве материалов для создания светодиодов, представляют соединения **O-18** акцептор-донор-акцепторного типа с двумя остатками нафталимида и молекулы-трилистники **O-19**, содержащие три нафталиимидных фрагмента (**Схема 8**) [58-59]. Один из подходов к синтезу соединений **O-18** и **O-19** включает сочетание 4-бромнафталимида **O-4** с пинаколиновыми эфирами ди- **O-16** и трибороновых кислот **O-17**. Вторым методом получения соединений **O-18** и **O-19** стало борилирование 4-бром-1,8-нафталимида

O-4 по Мияуре и последующая реакция бороната **O-20** с 4,4'-дибромтрифениламином или 4,4',4''-триодтрифениламином [59].

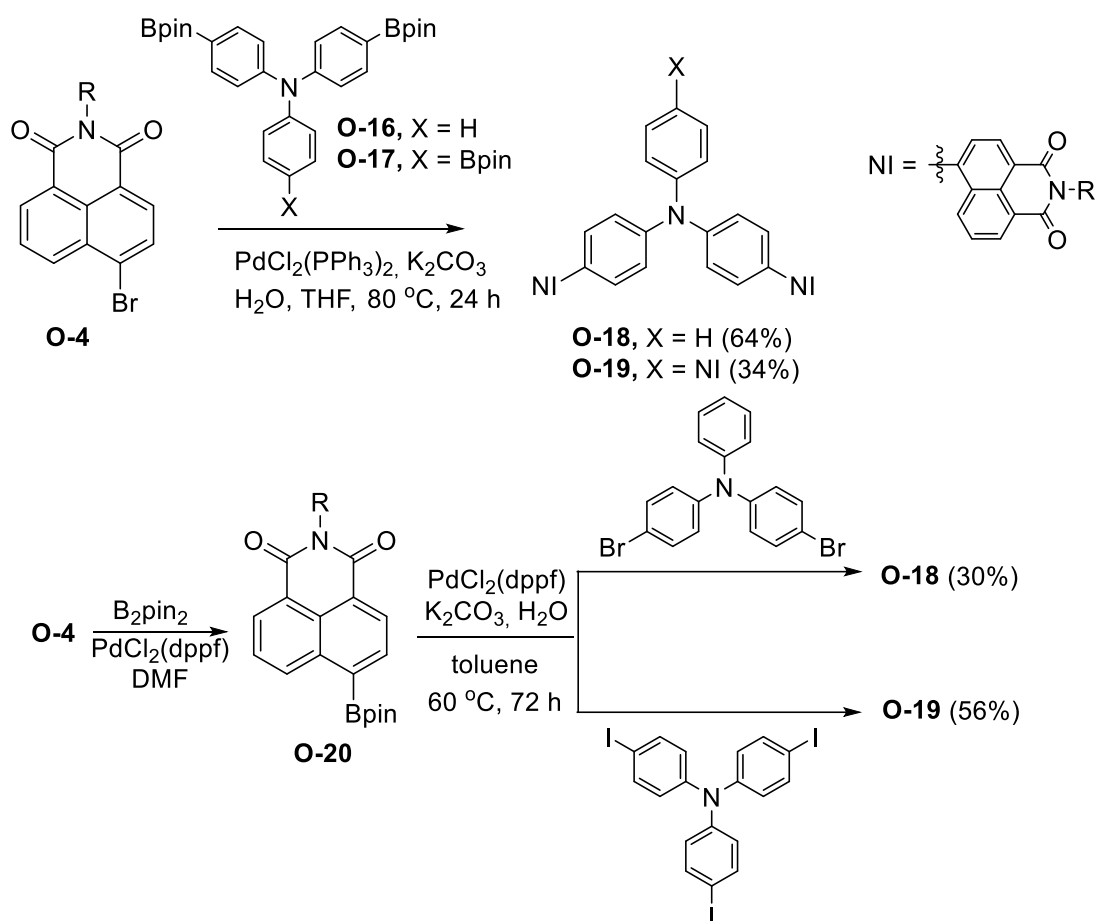


Схема 8

Пинаколборонат **O-20** также был использован в качестве реагента в реакции Сузуки. Например, при сочетании с 1-бром-2-нитро-4-хлорбензолом с умеренным выходом был получен биарил **O-5t** (Схема 9) [60]. Последующее сочетание соединения **O-5t** по Бухвальду-Хартвигу с бис(3-(2,4,4-триметилпентан-2-ил)фенил)амином приводит к нитропроизводному **O-21**. Его кипячение с трифенилфосфином в *o*-дихлорбензоле при микроволновом облучении приводит к восстановлению нитрогруппы и дальнейшей гетероциклизации. На заключительной стадии N-алкирование продукта циклизации 1-бромгексаном дает соединение **O-22**, которое исследовалось в качестве сенситизатора для солнечных батарей.

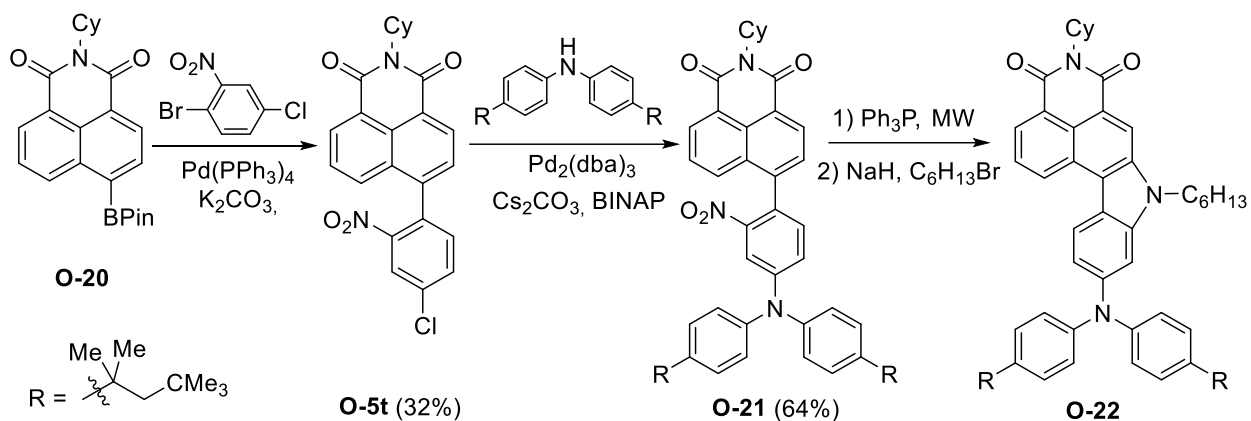


Схема 9

Взаимодействие двух эквивалентов пинаколборонового эфира **O-20** с 1,4-дибром-2,5-дииодбензолом по Сузуки приводит к хемоселективному замещению двух атомов иода, давая 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)биснафталимид **O-23** с высоким выходом (Схема 10) [61].

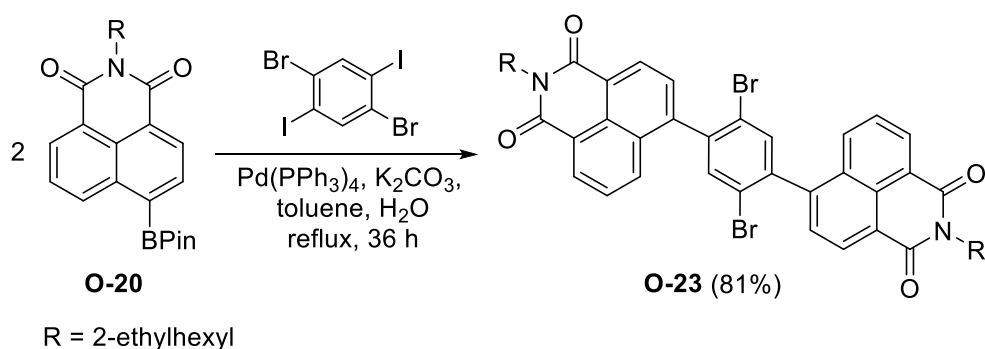


Схема 10

Еще один подход к получению специфических 4-арил-1,8-нафталимидов предполагает введение или модификацию заместителей в арильном фрагменте синтезированных ранее соединений **O-5**. Например, замещение триметилсилильной группы в соединении **O-5l** на иод, и затем сочетание с *n*-анизидилцинком по Негиши привело к получению бифенильного производного **O-24** (Схема 11) [48]. Стерически загруженное соединение **O-25** образуется в две стадии путем селективного дибромирования 3,4,5-триметоксифенильного производного **O-5p** с последующим метилированием в условиях реакции Негиши.

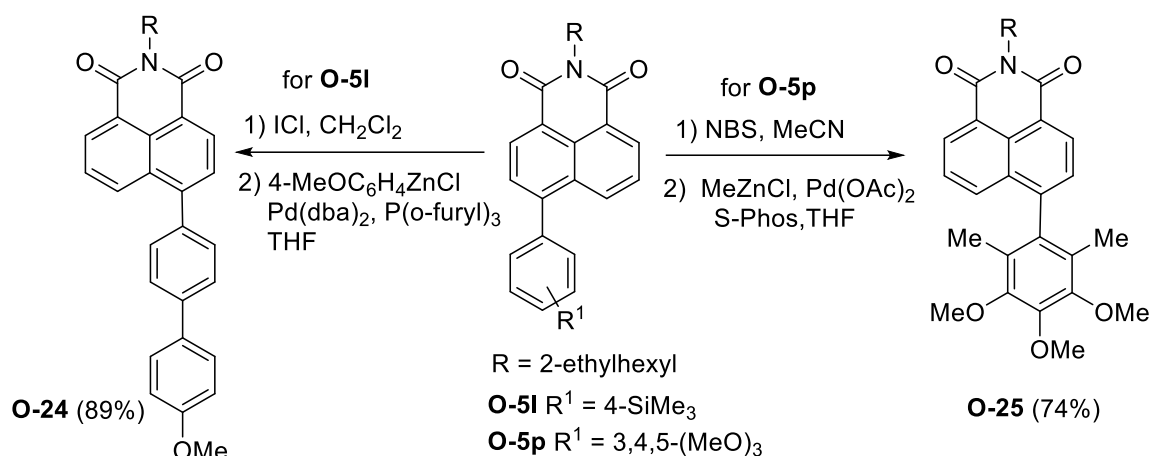


Схема 11

Кипячением 4-(4-метоксифенил)-1,8-нафталимида **O-5b** в концентрированной HI было получено (4-гидроксифенил)производное **O-5u**, обработка которого триметилсилилхлоридом приводит к образованию триметилсилилового эфира **O-5v** (Схема 12) [39]. Последний был использован в качестве сенсора для определения фторид-ионов. Добавление фторид-ионов к **O-5v** вновь приводит к соединению **O-5u** и сопровождается появлением красной окраски и гашением флуоресценции.

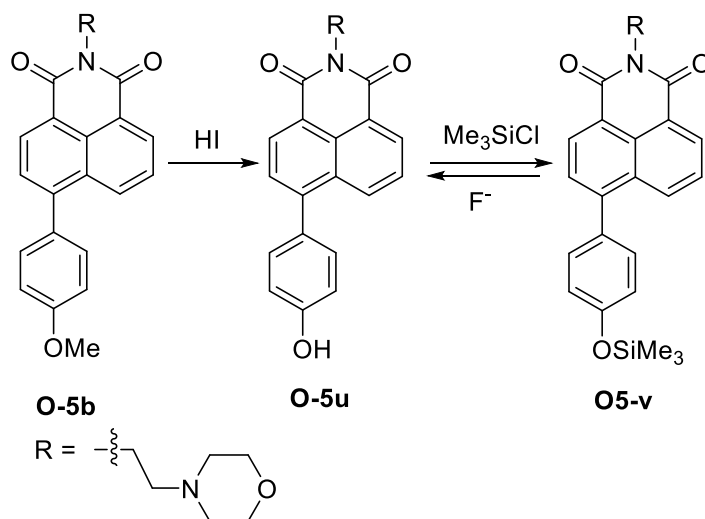


Схема 12

4-(2-Гидроксифенил)-1,8-нафталимид **O-5w** был получен расщеплением простого эфира **O-5с** с помощью трибромид бора (Схема 13) [40]. Последующая анионная циклизация фенольного производного **O-5w** при повышенной температуре

привела к получению ксантенового красителя **O-26**. Его производные использовались для конвертации синего излучения InGaN-светодиодов в более длинные волны.

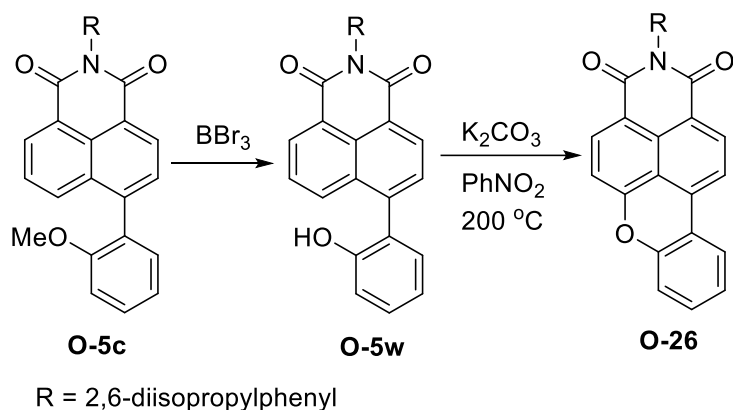


Схема 13

Получена серия диад нафталимида с полициклическими углеводородами. Диада нафталимид-аценафтен **O-27** были синтезирована двумя методами исходя из 4-бромнафталимида **O-4** (Схема 14) [62]. Метод А основан на реакции Стилле, а метод В представляет собой реакцию Сузуки. Оба процесса протекают в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в качестве катализатора. В методе А также используется иодид меди (I) в роли сокатализатора.

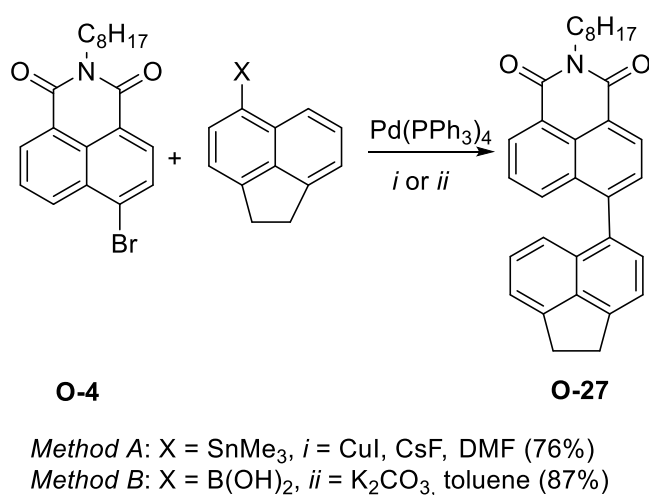


Схема 14

Диады нафталиимид-антрацен **O-28a-d** синтезированы сочетанием бромида **O-4** с соответствующими антраценилбороновыми кислотами по Сузуки с хорошими выходами (**Схема 15**) [63-65]. Соединение **O-28e** донор-донор-акцепторного типа было получено путем последующего арилирования бромпроизводного **O-28d** (4-дифениламино)фенилбороновой кислотой [64]. В диадах **O-28** антраценовый и нафталиимидный хромофоры расположены перпендикулярно друг другу, что способствует образованию относительно стабильных возбужденных триплетных состояний. Это может быть использовано в фотокатализе и фототерапии [65]. Кроме того, 4-(10-(нафталин-2-ил)-антрацен-9-ил)-N-фенил-1,8-нафталиимид **O-28c** изучался в качестве сенсора на пикриновую кислоту, благодаря образованию стабильных нефлуоресцирующих π -комплексов [63].

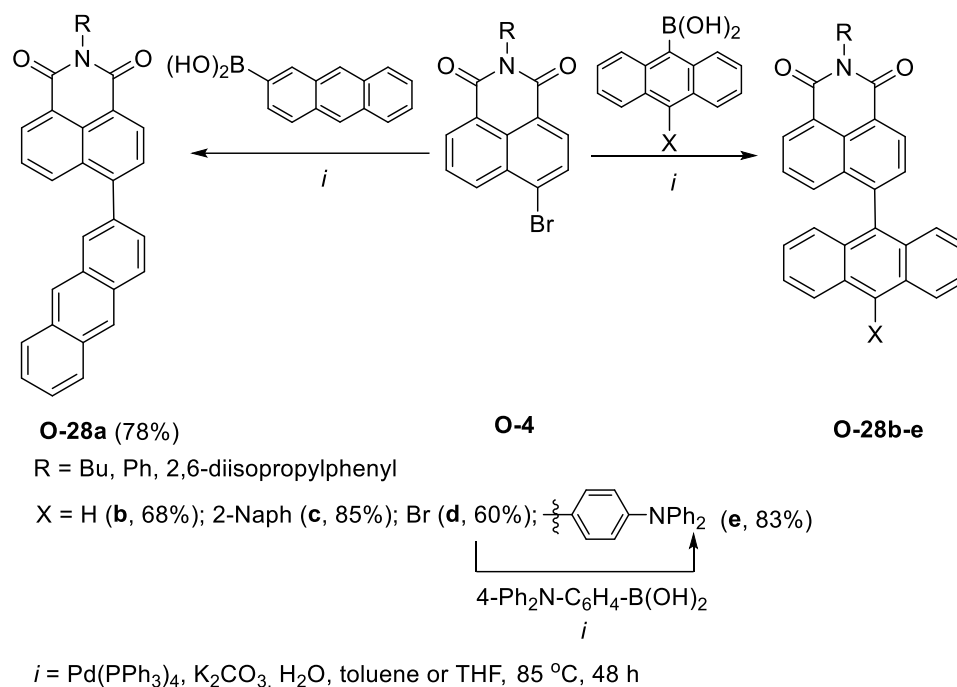


Схема 15

Соединения **O-29a,b**, в которых два фрагмента нафталимида (NI) разделены антраценовым звеном, были получены сочетанием пинаколбороната **O-20** с 1,5- и 2,6-дибромантраценом, соответственно (**Схема 16**) [66,67]. В кристаллах диарилантраценов **O-29a** имеет место высокая подвижность электронов, что было использовано для создания устройств OFET [67].

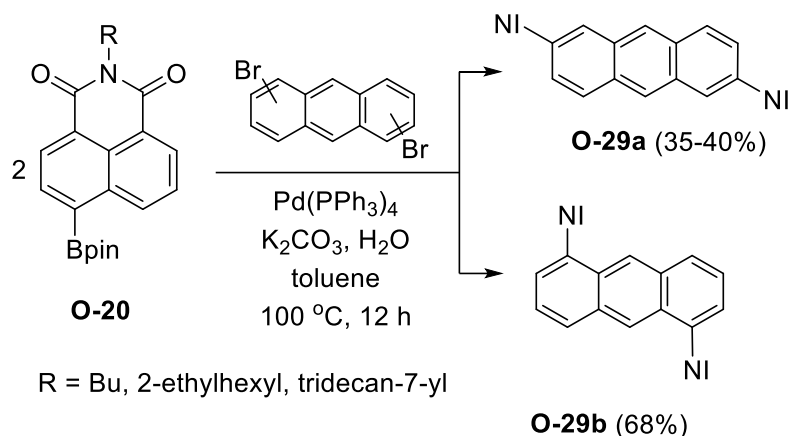


Схема 16

Диады пирен-нафталиимид **O-30** и перилен-нафталиимид **O-31** были синтезированы по Сузуки сочетанием 4-бромнафталимида **O-4** с пирен-1-илбороновой кислотой и пинаколиновым эфиром перилен-3-илбороновой кислоты, соответственно (Схема 17) [68-71]. Взаимодействие пинаколбороната **O-20** с 3-бромпериленом привело к тому же результату [72]. Аналогично получена диада коранулен-нафталиимид **O-32** из пинаколбороната **O-20** и 1-бромкоранулена [73]. Последняя реакция проводилась в ионной жидкости - хлориде метилтриоктиламмония (aliquat336) при 130 °С. Благодаря высокой термостабильности, хорошей дырочной и электронной проводимости полученные диады представляют интерес в качестве фотосенсибилизаторов, полупроводниковых материалов для солнечных батарей и OLED [68, 70, 71].

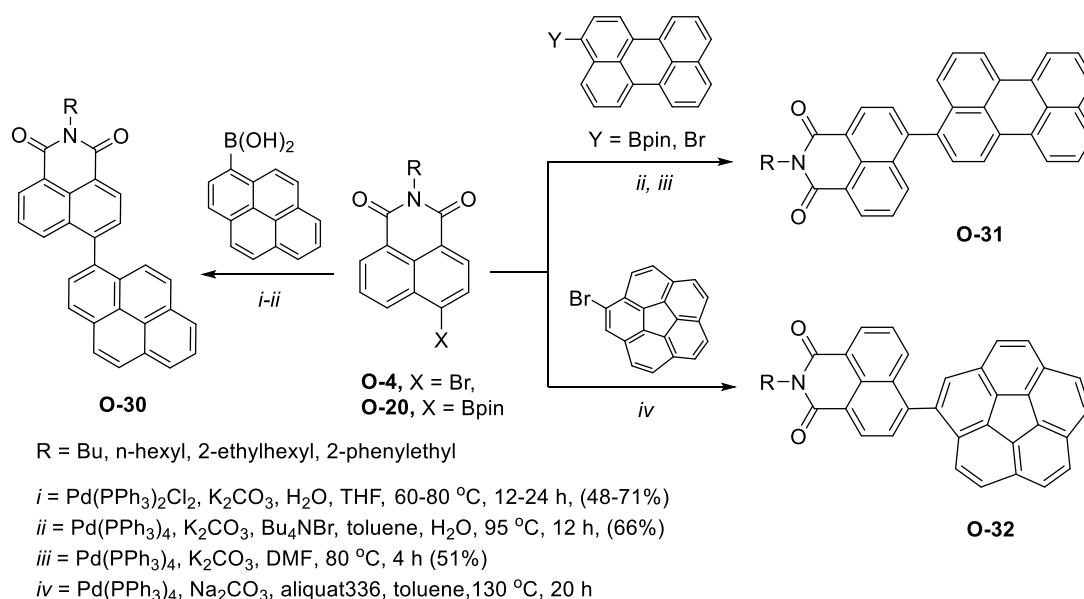
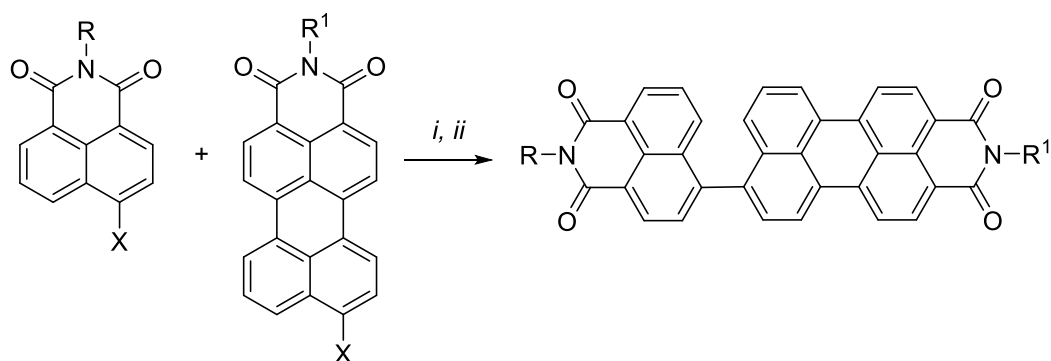


Схема 17

Диада нафталимид-периленимид **O-36** была синтезирована двумя альтернативными методами - взаимодействием бромидов **O-4** или **O-34** с трибутилстаннанами **O-35** или **O-33**, соответственно, по Стилле (Схема 18) [74,75].



O-4, X = Br

O-34, X = Br

O-36 (50-70%)

O-33, X = SnBu₃

O-35, X = SnBu₃

R = 2,6-diisopropylphenyl, 3-hydroxypropyl

R¹ = n-octyl, 2,6-diisopropylphenyl

i = Pd(PPh₃)₄, toluene, reflux, 4 d

ii = Pd(PPh₃)₄, DMF, 90 °C, 2 d

Схема 18

Изучено сочетание 1,6-дибром- и 1,3,6,8-тетрабромпиренов с пинаколборонатом **O-20** по Сузуки в каталитической системе (i) Pd(PPh₃)₄/Na₂CO₃-H₂O/толуол (Схема 19) [76]. В зависимости от используемого количества пинаколбороната **O-20** с высокими выходами были получены пирены, замещенные одним **O-37a**, двумя **O-37b** и четырьмя **O-37c** фрагментами нафталимида (NI). Соединение **O-37c** также было получено в другой каталитической системе (ii) с более низким выходом (37%) [77]. Борилирование соединения **O-37a** дипинаколиновым эфиром дибороновой кислоты по Мияуре позволило получить димер **O-38** с расширенной π-системой, который был применен в качестве зеленого излучателя в светодиодах.

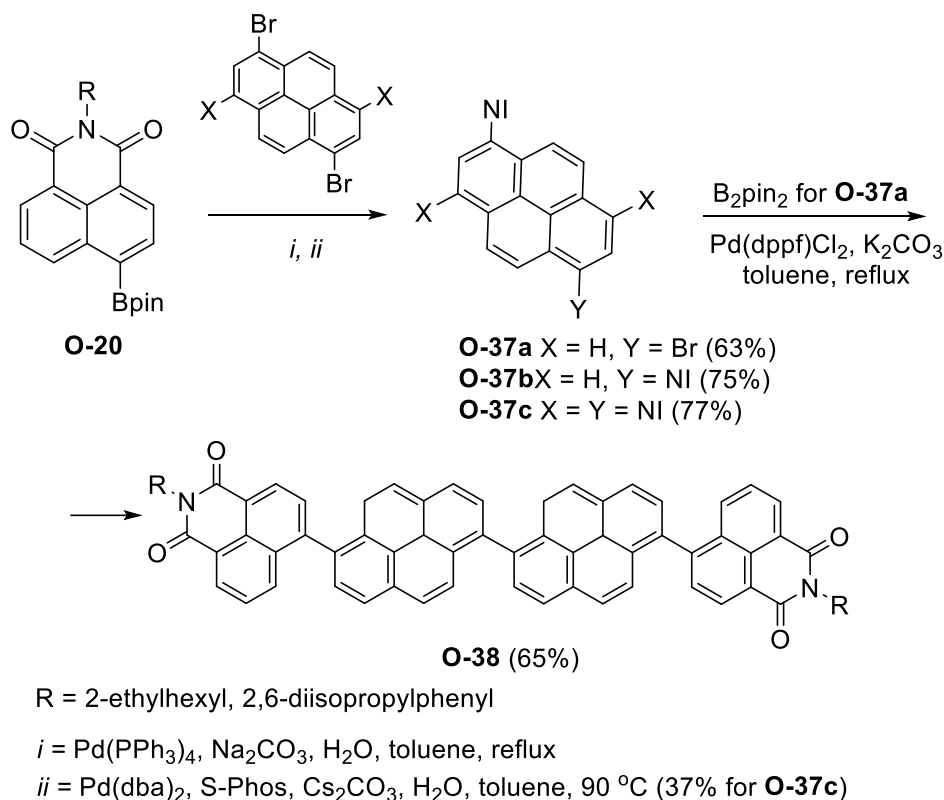
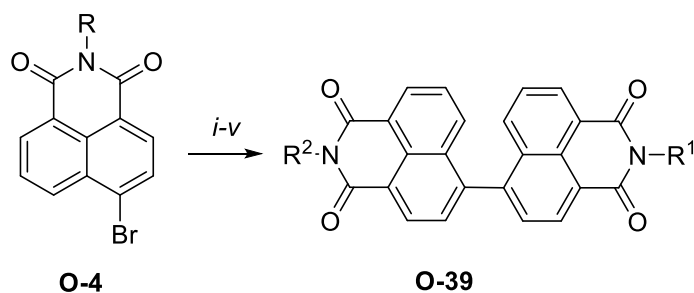


Схема 19

Исходя из бромида **O-4** тремя способами был синтезирован симметричный димер **O-39** ($R^1 = R^2$) (Схема 20) [78-81]. Реакция борилирования с помощью B_2Pin_2 проводилась в двух схожих каталитических системах *i* [78] и *ii* [79], давая димер **O-39** с умеренным выходом 57%. Высокая подвижность атома брома в нафталимидном ядре **O-4** приводила к тому, что промежуточно образующийся боронат **O-20** сразу же реагировал с исходным бромидом **O-4**. При взаимодействии бромида **O-4** с гексабутилдиستانном выход целевого продукта **O-39** не превышал 20% [80]. Наиболее простой и эффективной оказалась Zn/Ni-каталитическая система *iv* [81]. Помимо этого, сочетанием бромида **O-4** с пинаколборонатом **O-20** в классических условиях (*v*) реакции Сузуки были получены несимметричные димеры **O-39** ($R^1 \neq R^2$) [66]. Димер **O-39** был использован в качестве сенсора на вязкость и температуру среды. Скорость вращения вокруг центральной связи нафталимид-нафталимид замедляется с ростом вязкости среды. Это увеличивает время жизни возбужденного состояния и приводит к усилению флуоресценции и гипсохромному сдвигу. Повышение температуры, напротив, снижает вязкость среды и интенсивность флуоресценции ротора **O-39** [79].



R, R¹, R² = n-octyl, 2-ethylhexyl, CH₂COOMe, pyridin-2-yl

i = B₂Pin₂, PdCl₂(dppf), AcOK, DMSO, 80 °C

ii = B₂Pin₂, PdCl₂(dppf), AcONa, dry DMF, 80 °C, 2 h (57%)

iii = Sn₂Bu₆, Pd(PPh₃)₄, toluene, 110 °C, 48 h (20%)

iv = Zn, NiCl₂, PPh₃, DMF, 50 °C, 1 h (80%)

v = **O-20**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, toluene, 100 °C, 12 h, R¹ ≠ R² (67%)

Схема 20

Другой тип несимметричного димера – соединение **O-41**, в котором фрагменты нафталимида соединены через положения 4 и 3, был синтезирован с небольшим выходом по реакции Сузуки путем сочетания бромида **O-40** с пинаколборонатом **O-20** (Схема 21) [82]. Исходный бромид **O-40** был получен в две стадии, через нуклеофильное замещение брома в соединении **O-4** на бутиламиногруппу и последующее *орто*-бромирование промежуточного аминопроизводного.

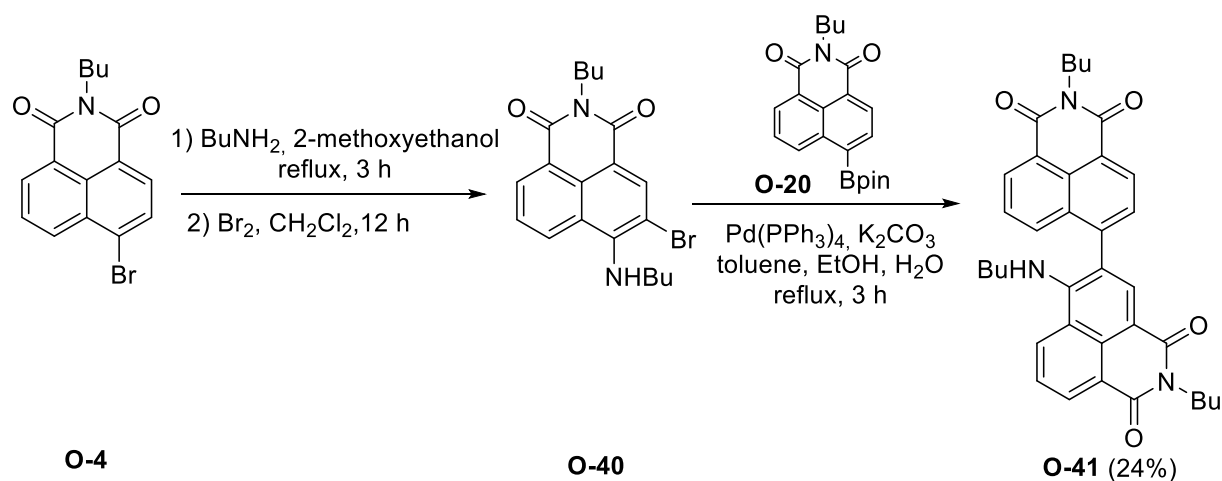


Схема 21

1.1.2 Свойства

Наличие активных функциональных групп в имидном или арильном фрагментах 4-арил-1,8-нафталимидов позволяет осуществлять дальнейшую модификацию этих соединений с целью получения функционально значимых материалов. Например, взаимодействием первичного амина **O-5d** с хлорангидридом **O-42** и хинолин-2-карбальдегидом были получены лактам **O-43** [49] и основание Шиффа **O-44** [83], соответственно. Последовательное ацилирование соединения **O-5f** хлорацетилхлоридом и замещение хлора на остаток бис(2-пиколил)амин дали амид **O-45** (Схема 22) [50]. Соединения **O-43** – **O-45** являются сенсорами на катионы 12 группы.

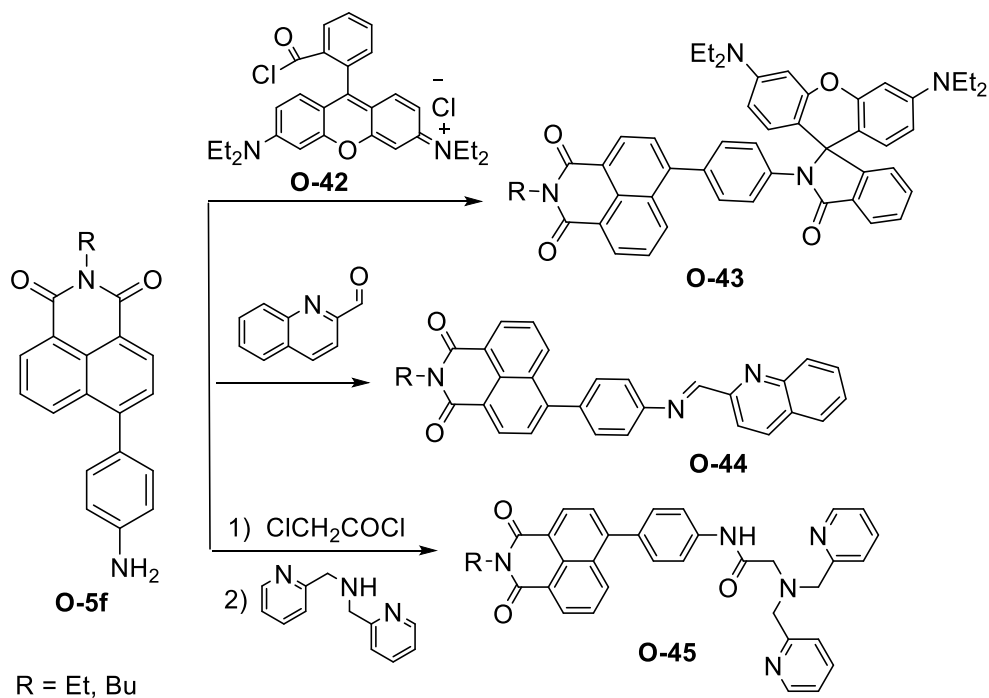


Схема 22

Модификация заместителя при имидном азоте в соединениях **O-5f** использовалась в разработке различных хемосенсоров (Схема 23). Например, соединение **O-46** за счет отрицательно заряженной сульфонатной группы достаточно прочно связывается с некоторыми белками, что приводит к значительному усилению флуоресценции [84]. Аналогичный эффект наблюдался в случае положительно заряженного сенсора **O-47** на альбумин [85], а соединение **O-**

48 проявляло высокую чувствительность к сероводороду и может использоваться для анализа воды [86].

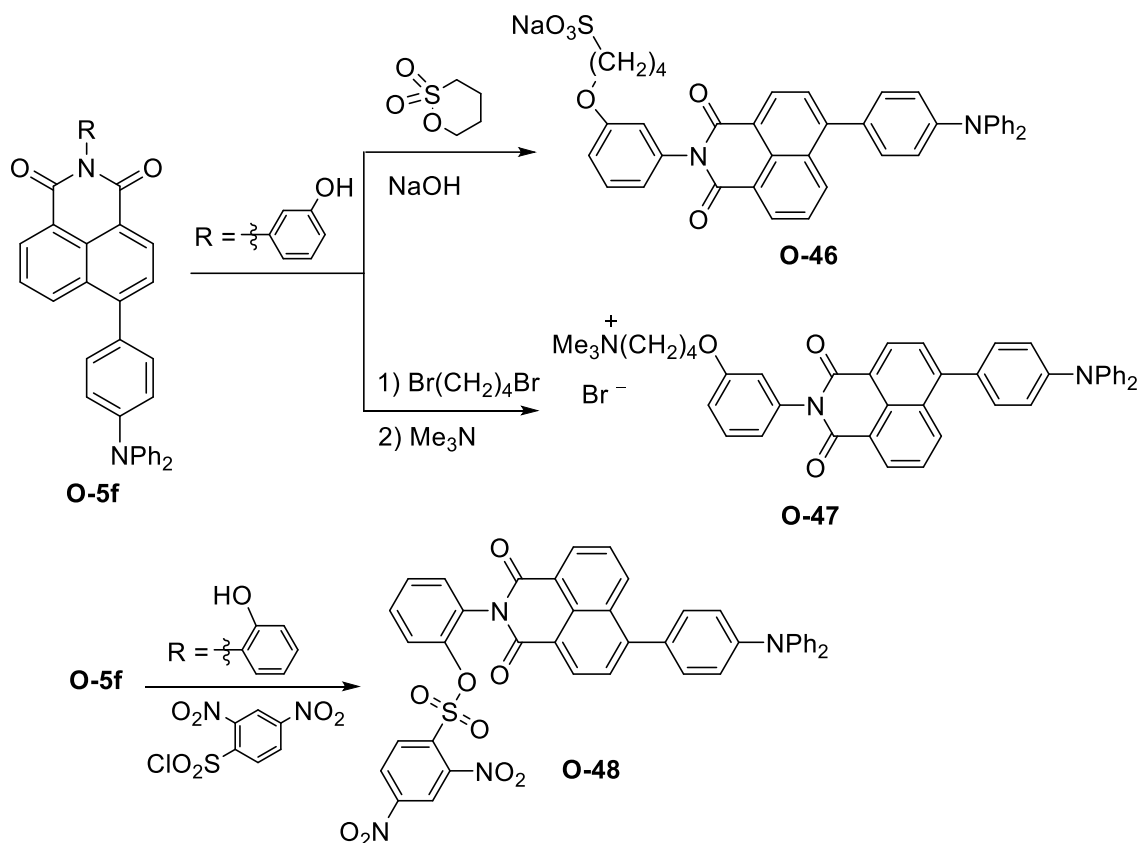
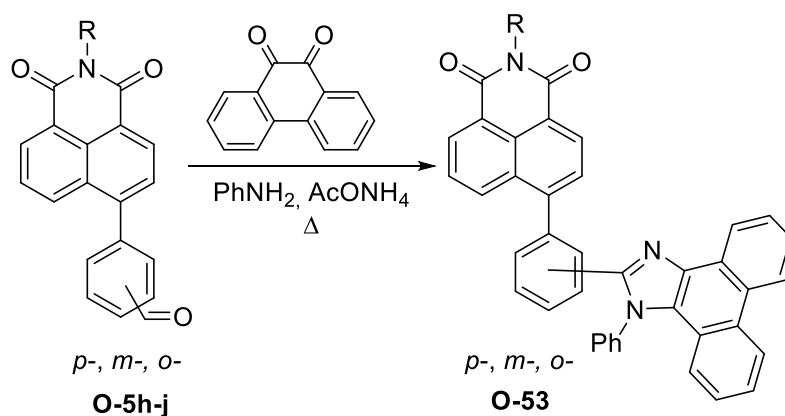


Схема 23

В результате конденсации 4-(4-формилфенил)-1,8-нафталимида **O-5h** с малонодинитрилом, 1,3-пропандитиолом, гидразоном салицилового альдегида и индолиниевыми или бензотиазолиевыми солями, были получены соединения **O-49** – **O-52**, которые изучались в качестве флуоресцентных материалов и сенсоров (Схема 24) [43,55,87-89].

В результате многокомпонентной реакции Дебуса-Радзишевского между изомерными альдегидами **O-5h-j**, фенантренином и анилином были получены фенантроимидазолы **O-53 (Схема 25)** [46]. Эти соединения изучались в виде жидких кристаллов на предмет поляризованной люминесценции, востребованной при производстве дисплеев, хранении информации и визуализации биологических объектов.



Взаимодействием 4-(4-гидрокси-3-формилфенил)1,8-нафталимида **O-5o** с 2,2-диметил-1,3-диаминопропаном был получен полидентатный лиганд, который далее использовали в синтезе комплексов **O-54** (Схема 26). Данные комплексы показали хорошие полупроводниковые свойства n-типа [47]. Путем конденсации соединения **O-5o** с 4-(диметиламино)анилином было получено основание Шиффа **O-55**,

флуоресценция которого чувствительна к ионам меди [51]. Соединение **O-56**, как продукт взаимодействия альдегида **O-5o** с аминопроизводным родамина В, изучалось в качестве сенсора на ионы ртути в растворах и биологических системах [90].

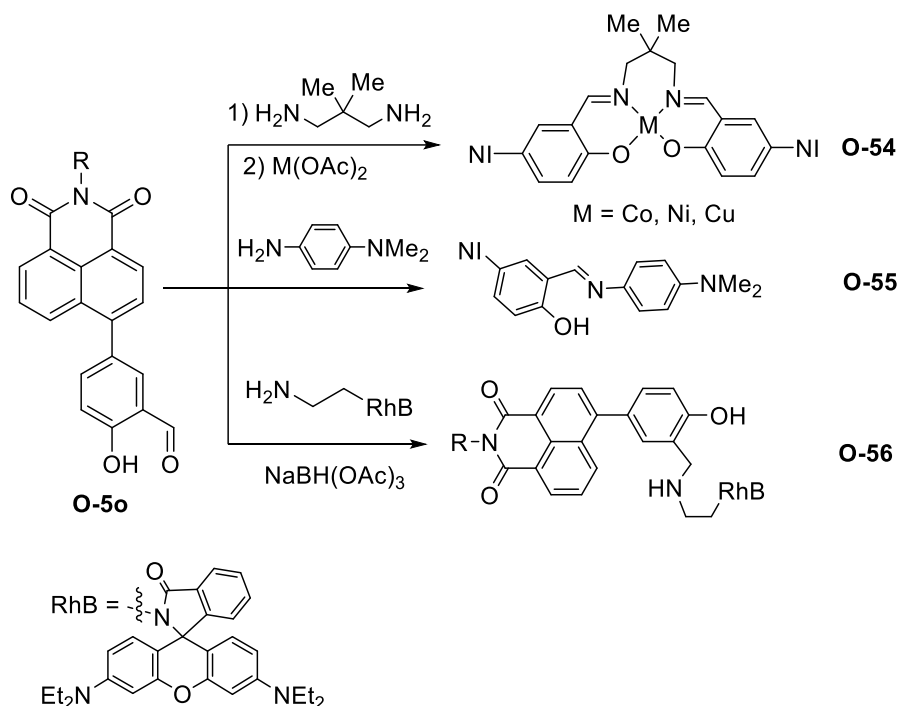


Схема 26

4,4'-(2,5-Дибром-1,4-фенилен)биснафталимид **O-23** был введен в реакцию Соногаширы с различными терминальными алкинами, а полученные в результате этого диалкинилпроизводные **O-57** были подвергнуты электрофильной циклизации с трифторметансульфоновой кислотой в дихлорэтане (Схема 27) [61]. В результате были получены антраценовые флуоресцентные красители **O-58**, аннелированные двумя нафталимидными ядрами. Они были успешно протестированы в криминалистике для скрытого получения отпечатков пальцев.

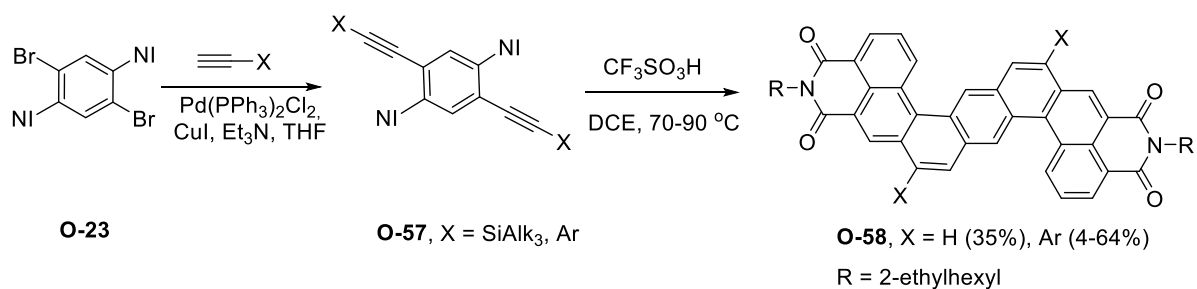


Схема 27

Диады нафталимида с конденсированными системами **O-27**, **O-36**, **O-39** склонны к внутримолекулярной циклизации по свободному *пери*-положению, давая полициклические ароматические соединения **O-59** - **O-61** (Схема 28) [62,66,74].

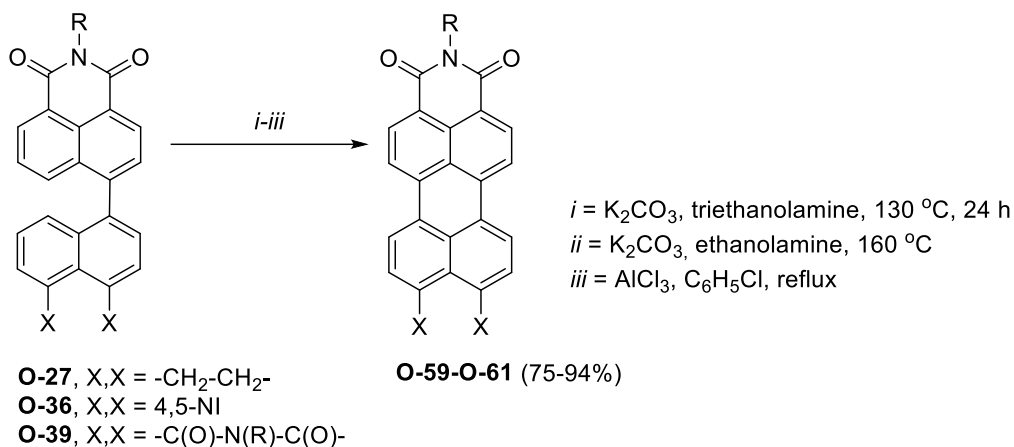


Схема 28

Соединение **O-29b** было введено в реакцию Шолля в присутствии $FeCl_3$ в смеси дихлорметана и нитрометана при 55 °C (Схема 29) [66]. В этих условиях циклизации подвергнулся только один нафталимидный фрагмент. Промежуточное соединение **O-62** без очистки, далее нагревали в присутствии поташа в этаноламине при 130 °C, что привело к образованию расширенного перилендиимида **O-63** с суммарным выходом 56% по двум стадиям.

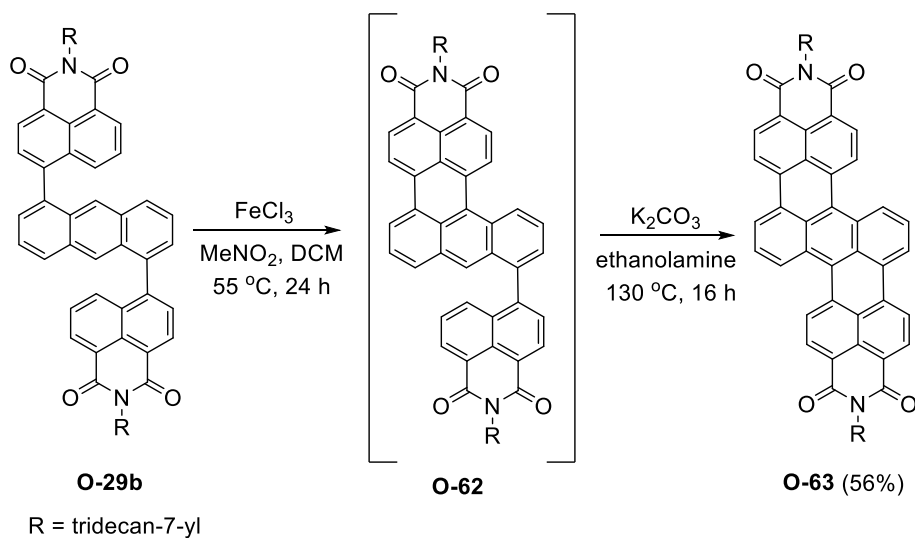


Схема 29

1.1.3 Оптические свойства

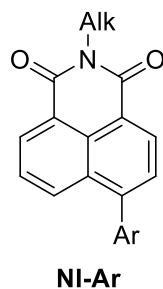
Данные УФ-спектров поглощения и испускания N-бутилнафталимида **NI-H** и некоторых 4-арил-1,8-нафталимидов представлены в таблице 1. Для корректного сравнения были выбраны только N-алкильные производные. Вариация алкильных заместителей при имидном атоме азота слабо влияет на оптические свойства молекул. При этом замена N-алкильного заместителя на арильный сказывается на оптических свойствах.

В УФ-спектре незамещенного 1,8-нафталимида **NI-H** длинноволновая полоса поглощения с $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ 341 нм соответствует π - π^* переходу [92,93]. Расширение π -системы за счет введения арильного заместителя приводит к изменению типа перехода на π - π^* . Это вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения и рост ее интенсивности. Если Ar-заместитель обладает выраженными электронодонорными свойствами (содержит группы OR, NR₂, протяженную π -систему) в спектрах абсорбции появляется полоса переноса заряда (ICT) в виде широкого «плеча» около 400-450 нм. Исходя из таблицы 1, можно видеть близкие значения $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ в соединениях **O-5a,b,r,p**, **O-24** и **O-25**. Однако длинноволновые пределы поглощения заметно растут с введением электронодонорных заместителей. Следует отметить, что на длинноволновую полосу поглощения влияет и геометрия молекулы. Эффективное сопряжение между арильным и нафталимидным фрагментами приводит к выраженной интенсивной полосе переноса заряда, которая наблюдается в соединениях **O-5e**, **O-30**, **O-31**.

Нафталимид **NI** слабо флуоресцирует с максимумом испускания при 370 нм и квантовым выходом Φ_{fl} 0.04. Гашение флуоресценции объясняется быстрым переходом возбужденного π - π^* состояния (S_1) в неизлучающее триплетное π - π^* состояние с близкой энергией (T_1) (intersystem crossing, ISC) [93]. В 4-арилнафталимидах разность энергий π - π^* состояний S_1 и T_1 достаточно велика, чтобы замедлить переход между ними (ISC). 4-Фенилнафталимид **O-5a** демонстрирует яркую синюю флуоресценцию с $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ при 420 нм (Φ_{fl} =0.78). Наличие электронодонорных групп в арильном заместителе приводит к увеличению батохромного сдвига максимума испускания. Увеличение протяженности π -системы при переходе к производным бифенила **O-24** и конденсированных углеводородов **O-**

5r, O-28ab, O-30, O-31 также усиливает сдвиг в красную область. Рекордсменами в ряду представленных в таблице 1 соединений являются 4-(4-диметиламинофенил)-**O-5e** ($\lambda_{\max}^{\text{fl}} = 578$ нм) и 4-(перилен-3-ил)-1,8-нафталиимид **O-31** ($\lambda_{\max}^{\text{fl}} = 606$ нм).

Таблица 1 – Оптические свойства 4-арил-N-алкилнафталимидов



Соед.	Ar	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм ^a	Стоксов сдвиг, cm^{-1}	Φ_{fl}^b	Лит.
NI-H	H	341 (11.4) ^a	370	2300	0.04	[92]
O-5a		355 (17.1) ^b	420	4360	0.78	[48]
O-5b		365 (16.9) ^b	460	5660	0.83	[48]
O-24		364 (27.5) ^b	492	7150	0.67	[48]
O-5r		325 (15.1) ^b	510	11160	0.39	[48]
O-5p		362 (15.9) ^b	525	8580	0.65	[48]
O-25		358 (14.3) ^b	542	9480	0.05	[48]
O-5e		426 (17.1) ^b	578	6170	0.64	[48]
O-30		400 (7.6) ^c	538	6410	0.36	[69]
O-28a		362 (19.0) ^c	552	9510	0.32	[65]
O-28b		386 (13.0) ^c	565	8210	0.04	[65]
O-31		445 (35.8) ^c	606	5970	0.06	[77]

^a Измерено в этаноле; ^b измерено в хлороформе; ^c измерено в дихлорметане.

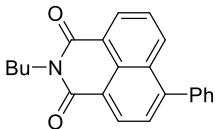
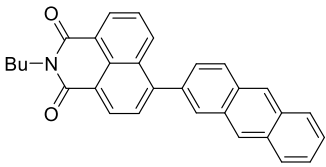
При переходе от незамещенного нафталимида **NI-H** к арилпроизводным, представленным в таблице 1, наблюдается значительное увеличение Стоксова сдвига. Поглощение молекулой фотона приводит к локально-возбужденному состоянию в результате перехода электрона с ВЗМО на НСМО. В полярных 4-арил-1,8-нафталимидах это сопровождается переносом заряда, увеличением дипольного момента и приводит к необходимости переориентации полярной сольватной оболочки с формированием более низкого по энергии ИСТ состояния [93]. В результате молекула релаксирует в основное состояние, испуская свет с большей длиной волны.

Квантовый выход флуоресценции в значительной степени зависит от сопряжения между арильным донором и нафталимидным акцептором. Арилпроизводные с умеренными двугранными углами между фрагментами проявляют интенсивную флуоресценцию, с высокими квантовыми выходами вплоть до 0.83 в случае 4-метоксифенилпроизводного **O-5b**. С увеличением ортогональности фрагментов (двугранный угол $> 80^\circ$) наблюдается гашение флуоресценции. Например, при переходе от 2-антраценил **O-28a** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.32$) к 9-антраценилпроизводному **O-28b** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.04$) квантовый выход уменьшается в 8 раз.

Помимо структурных особенностей, флуоресценция 4-арил-1,8-нафталимидов определяется полярностью среды. В таблице 2 представлены данные УФ-спектров 4-фенил-N-бутил- **O-5a** и 4-(антрацен-2-ил)-N-бутил-1,8-нафталимидов **O-28a** в растворителях с различной полярностью.

Из таблицы 2 можно видеть, что спектры поглощения 4-фенил- **O-5a** и 4-(антрацен-2-ил)-N-бутилнафталимидов **O-28a** слабо зависят от растворителя, наблюдается лишь незначительный батохромный сдвиг $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ на 7-8 нм при переходе от неполярного гексана к полярным ацетонитрилу или ДМФА. В спектрах флуоресценции соединения **O-5a** сдвиг $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ в красную область не превышает 25 нм, что говорит о слабом сольватохромизме. При этом квантовый выход значительно растет при переходе от гексана ($\Phi_{\text{fl}} = 0.16$) к более полярным растворителям. Это объясняется инверсией $n-\pi^*$ и $\pi-\pi^*$ состояний по энергии с ростом полярности растворителя [93]. Рассмотренные на примере фенилпроизводного закономерности соблюдаются при наличии акцепторных или слабо-донорных групп в арильном заместителе.

Таблица 2 – Оптические свойства 4-фенил-N-бутил- и 4-(антрацен-2-ил)-N-бутил-1,8-нафталимидов в различных растворителях [65,82]

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм ^a	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Φ_{fl} ^b
 O-5a	Гексан	342	398	4110	0.16
	Толуол	350	409	4120	0.81
	CH ₂ Cl ₂	354	419	4380	0.98
	MeCN	350	423	4930	0.97
 O-28a	Гексан	355	432	5010	-
	CHCl ₃	364	525	8430	-
	CH ₂ Cl ₂	362	552	9500	0.32
	ДМФА	362	616	11380	-

Флуоресценция 4-(антрацен-2-ил)-N-бутил-1,8-нафталимида **O-28a**, содержащего высокодонорный фрагмент, демонстрирует ярко выраженный позитивный сольватохромизм. Батохромный сдвиг $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ составляет 184 нм при переходе от гексана к диметилформамиду, что объясняется понижением энергии ИСТ-состояния с ростом полярности растворителя. При этом в полярных растворителях флуоресценция почти полностью гасится. Происходит полное разделение зарядов между донором и акцептором, а арильные фрагменты при этом располагаются взаимно ортогонально. Такое состояние флуорофоров известно в литературе, как TICT (twisted internal charge transfer) [94].

1.2. 4-Гетарилпроизводные 1,8-нафталимида

1.2.1 1,8-Нафталимиды с остатками π -дефицитных гетероциклов

Способы введения π -дефицитных гетероциклов аналогичны методам получения 4-арилнафталимидов, рассмотренных в разделе 1.1. Они сводятся к реакциям кросс-сочетания по Сузуки или Стилле.

4-(Пиридин-4-ил)-1,8-нафталимиды **O-66a** получены из 4-бромнафталимидов **O-4** и пиридин-4-илбороновой кислоты по Сузуки в двух

каталитических системах (*i,ii*) (**Схема 30**) [95-97]. Реакция бромида **O-4** с пинаколиновыми эфирами соответствующих бороновых кислот **O-64** в условиях *iii* давала пиридин-3-ильные и пиримидинильные производные **O-66b** и **O-67** [98]. Для синтеза изомерного 4-(пиридин-2-ил)-1,8-нафталимида **O-66c** в качестве арилирующего агента было использовано производное пиридин-2-илбороновой кислоты и N-фенилдиэтанолamina **O-65**, а реакция проводилась в каталитической системе *iv* с добавлением иодида меди (I) в роли сокатализатора [99]. Соединение **O-66a** использовали в качестве мостиковых бидентантных лигандов в синтезе металлоорганических каркасов [95,96]. Флуорофоры **O-66b** и **O-67** изучались в качестве датчиков на взрывчатые вещества, в частности на трипероксид ацетона. [98]. Система **O-66b**-наночастицы золота была изучена в качестве датчика на биотиолы с малым временем отклика [97].

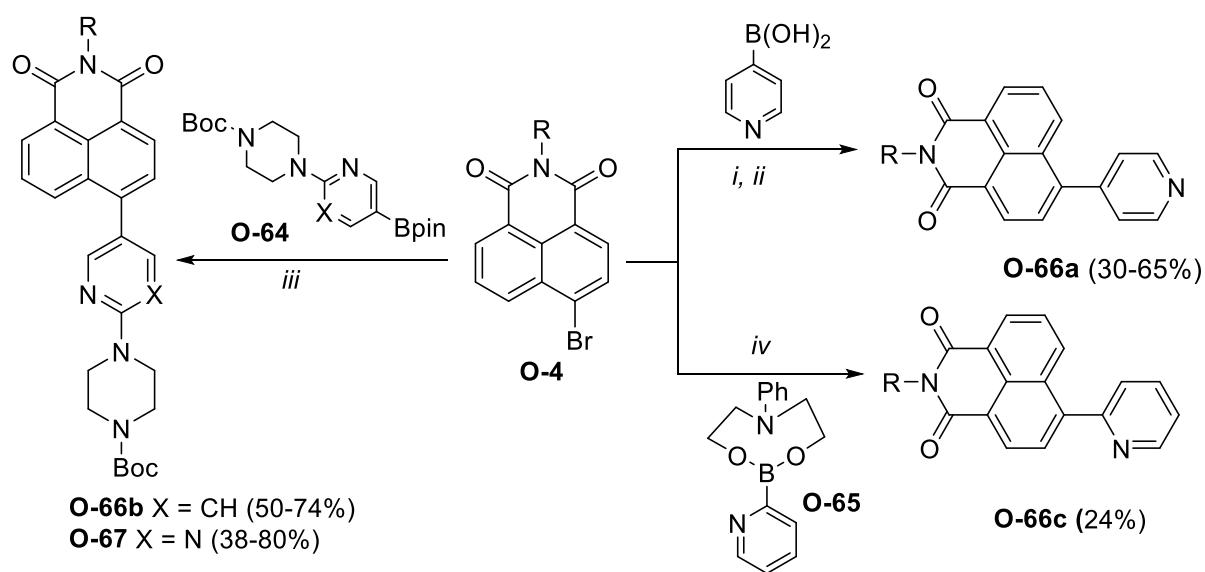
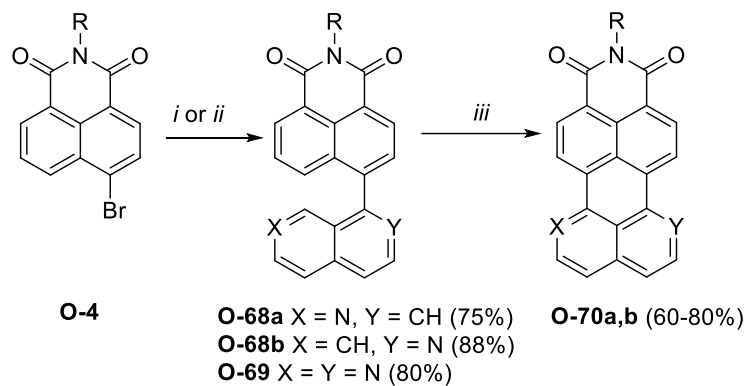


Схема 30

Нафталиимидные производные изохинолина **O-68a,b** и 2,7-нафтиридина **O-69** получены с высокими выходами из бромида **O-4** одnoreакторным методом в две стадии - борилировании по Мияуре с последующим сочетанием по Сузуки с изохинолин-8-ил трифлатом, 1-хлоризохинолином или 1-хлор-2,7-нафтиридином,

соответственно (**Схема 31**) [100]. Циклизация соединений **O-68** и **O-69** под действием карбоната калия в этаноламина и последующее выдерживание на воздухе позволили получить аза-аналоги периленимида **O-70a,b**.



R = 2,6-diisopropylphenyl

i = B_2pin_2 , Pd(dppf)Cl₂, AcOK, toluene, 70 °C, 24 h;

then isoquinolin-8-yl triflate, K₂CO₃, H₂O, 70 °C, 24 h

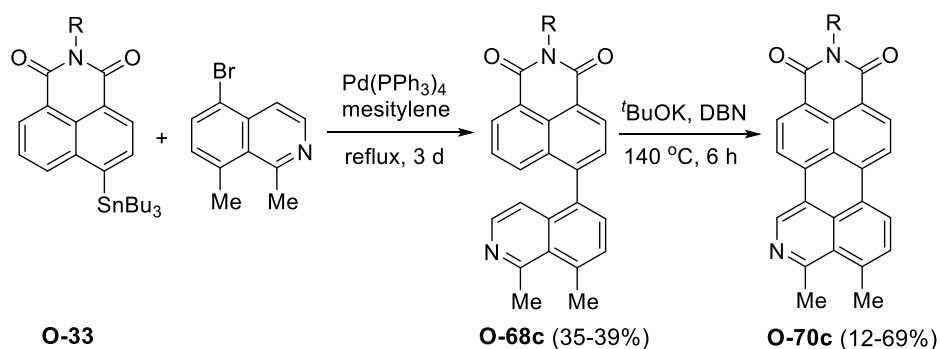
ii = B_2pin_2 , Pd₂dba₃, S-Phos, AcOK, dioxane, 70 °C, 12 h;

then 1-chloroisoquinoline or 1-chloro-2,7-naphthyridine, K₃PO₄, H₂O, 80 °C, 24 h

iii = K₂CO₃, ethanolamine, 80 °C, 24 h; then O₂, H₂O

Схема 31

4-(1,8-Диметилизохинолин-5-ил)-1,8-нафталимиды **O-68c** были получены сочетанием 4-(трибутилстаннил)-1,8-нафталимидов **O-33** и 1,8-диметил-5-бромизохинолина по Стилле с умеренными выходами (**Схема 32**) [101,102]. Далее соединение **O-68c** подвергали циклизации при нагревании со смесью оснований *трет*-бутилат калия/DBN. Выход азапериленимидов **O-70c** в большой степени зависел от NR -заместителя.



R = n-pentyl, n-hexyl, cyclohexyl

Схема 32

1.2.2 1,8-Нафталимиды с остатками π -избыточных гетероциклов

Методы получения производных π -избыточных гетероциклов отличаются большим разнообразием. Помимо классической реакции Сузуки на основе 4-бром-**O-4** и 4-(борпинаколато)-1,8-нафталимидов **O-20** применяются прямое C-H и N-H арилирование π -избыточных гетероциклов некоторыми производными нафталимида. Имеется пример конструирования гетероцикла на основе 4-этинилнафталимида.

В классических условиях реакции Сузуки сочетанием 4-бром-1,8-нафталимидов **O-4** с соответствующими тиафен- и фуран-2-бороновыми кислотами получены гетарилпроизводные **O-71a-c** и **O-72** (Схема 33) [103,104].

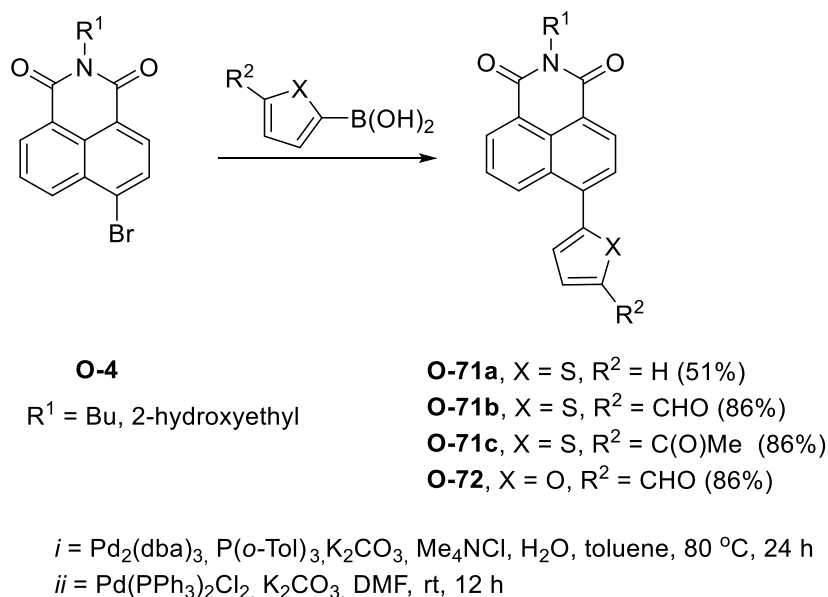
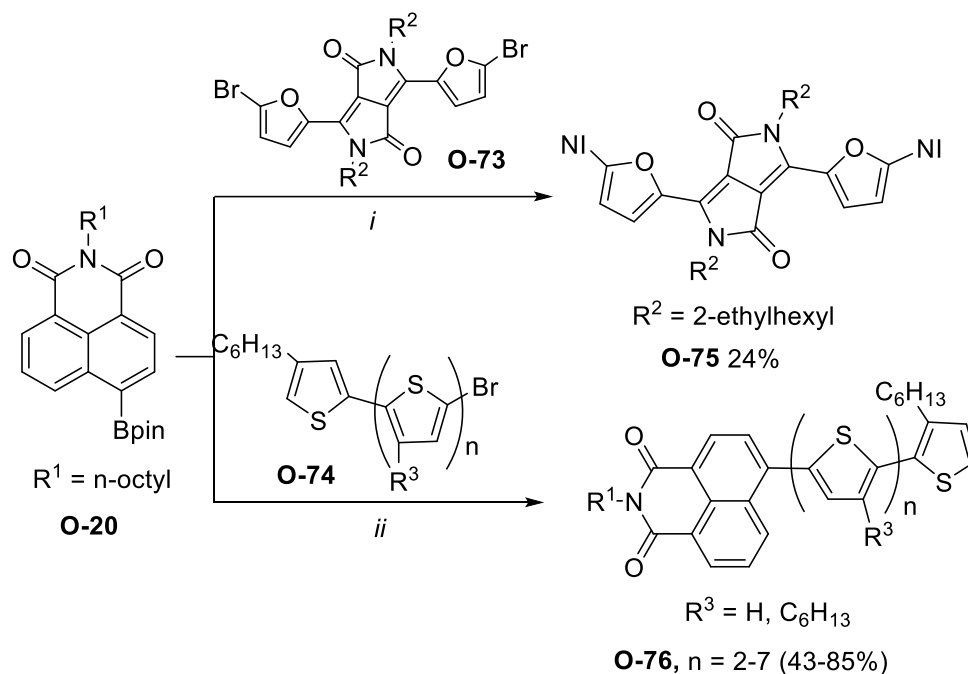


Схема 33

Обратной комбинацией реагентов - сочетанием пинаколбороната **O-20** с соответствующими бромидами **O-73** и **O-74** в условиях реакции Сузуки были получены производное фурана **O-75** с двумя фрагментами нафталимида и олиготиафеннафталимиды **O-76**, содержащие от 3 до 8 фрагментов тиафена (Схема 34) [105,106]. Соединение **O-75** было использовано для создания устройств памяти [105]. Последовательное введение большого количества тиафеновых звеньев в олигомере **O-76** использовали для изучения переноса заряда в возбужденном состоянии. Было показано, что в зависимости от полярности растворителя возможно образование трех возбужденных состояний: локально возбужденного (LE), состояния с частичным смещением заряда, обладающего

интенсивной флуоресценцией (ICT) и неизлучающего состояния с полным разделением зарядов (CS). Увеличение числа тиофеновых звеньев приводило к постепенному снижению квантового выхода флуоресценции [106].



i = Pd₂(dba)₃, P(*o*-Tol)₃, K₂CO₃, aliquat336, H₂O, toluene, 90 °C, 16 h
ii = Pd(OAc)₂, K₃PO₄, H₂O, *i*PrOH, THF, reflux, 16 h

Схема 34

Прямым C-H арилированием тиофенового кольца 4-галоген-1,8-нафталимидами **O-4** и **O-77** в условиях палладиевого катализа была получена серия тиенильных производных нафталимида **O-71**, **O-78**, **O-79** (Схема 35) [107,108]. Тиофены, замещенные по положению 2, образуют целевые продукты **O-71d-g,i,k** с высокими выходами. Соединение **O-71k** было получено в более мягких условиях в каталитической системе *ii*, но реакция при этом протекала в течение 6 суток [108]. При использовании тиофенов, незамещенных по положению 2 и 2,2'-бистиофена наблюдается образование смеси продуктов моноарилирования **O-71a,h,j** и диарилирования **O-78a,b**, **O-79** с преобладанием последнего, даже при эквимолярном соотношении реагентов. По сравнению с классическими реакциями кросс-сочетания данный метод более рационален, поскольку не требует предварительного получения металлоорганических реагентов.

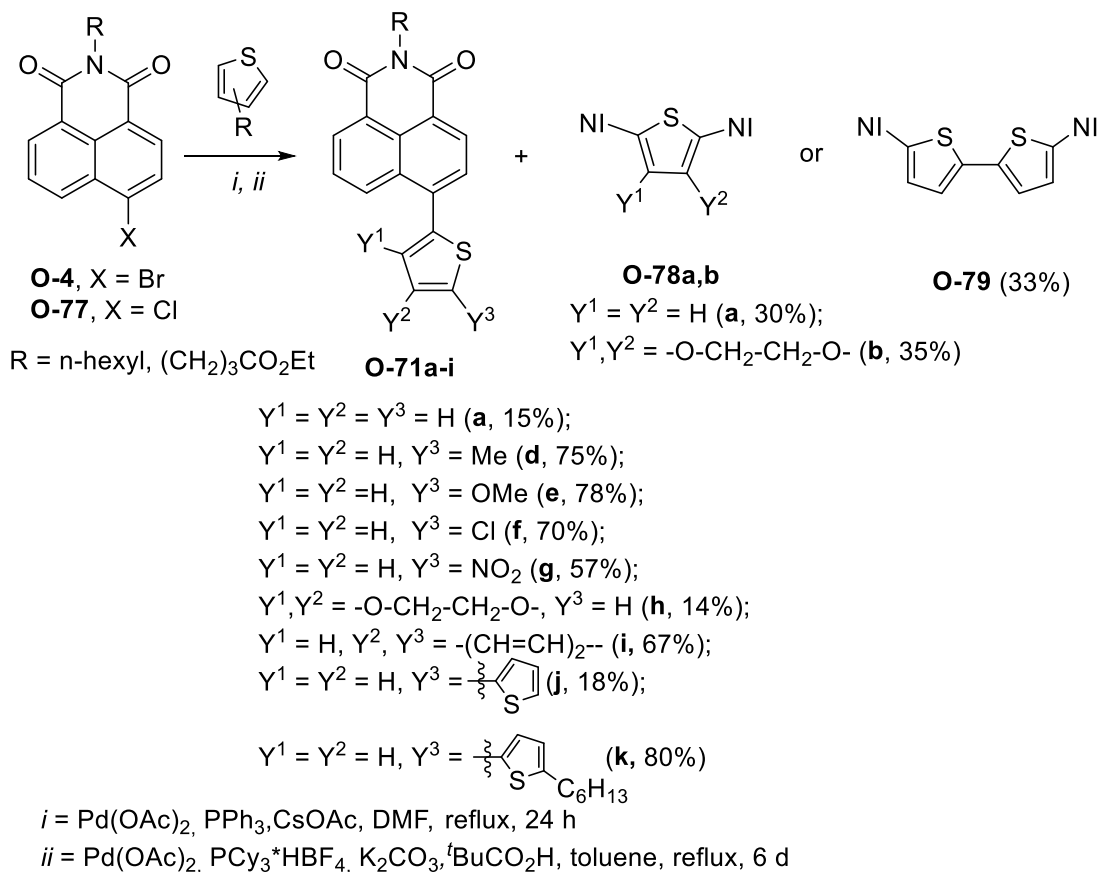


Схема 35

Насколько нам известно, единственным примером синтеза пирролил-1,8-нафталимидов служит реакция прямого арилирования пиррола и 1-метилпиррола бромидом **O-4**, приводящая к образованию 4-(пиррол-2-ил)-1,8-нафталимида **O-80a** и его N-метилованного аналога **O-80b** (Схема 36) [109]. Реакция проводилась на свету в инертной атмосфере при комнатной температуре в отсутствии катализаторов. Предполагается, что в процессе реакции образуется комплекс триэтиламина с арилбромидом, который под действием видимого света переходит в бирадикальное триплетное состояние, способное взаимодействовать с пирролом по радикальному механизму. Пиррольные производные **O-80** изучались в качестве сенсоров, чрезвычайно чувствительных к полярности и вязкости среды.

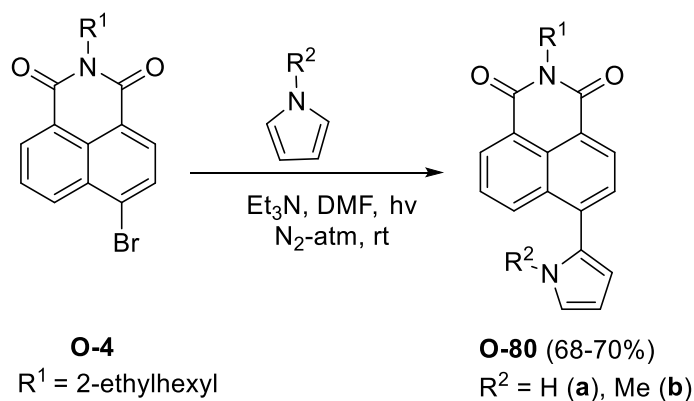


Схема 36

В 2018 году был предложен эффективный одnoreакторный трехстадийный способ прямого арилирования π -избыточных гетероциклов (фуранов и тиафенов) 4-амино-1,8-нафталимидом **O-81** (Схема 37) [110]. На первом этапе амин **O-81** с помощью *трет*-бутилнитрита и метансульфоновой кислоты в ацетонитриле переводили в соль диазония. Добавление к реакционной массе водного раствора карбоната натрия запускало радикальный процесс, сопровождающийся выделением азота и образованием нафталимидного радикала. В водной среде он присоединялся по положению 2 тиафенового или фуранового кольца, давая гидроксипроизводное **O-82**. На заключительной стадии кислотная дегидратация приводила к целевым 4-гетарил-1,8-нафталимидам **O-71l** и **O-72a**.

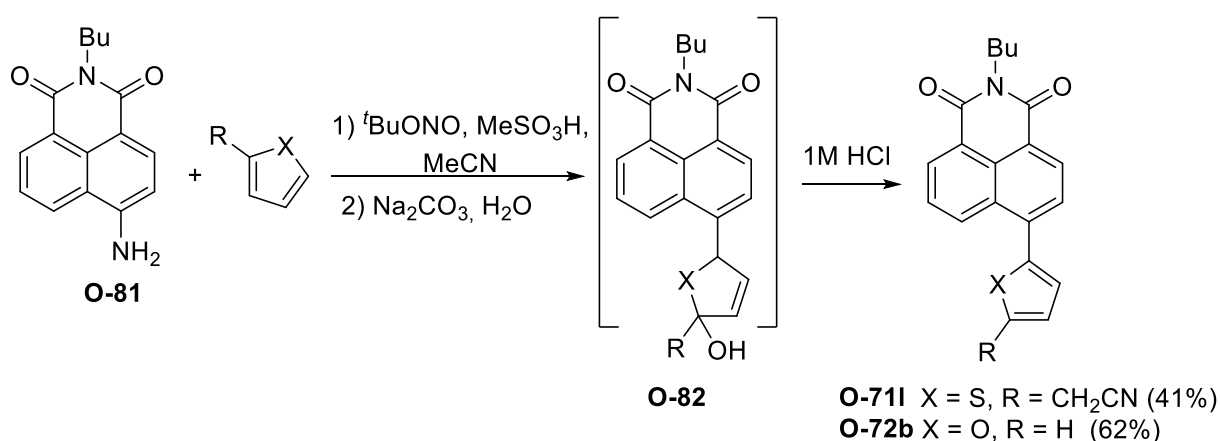


Схема 37

Имеется пример конструирования π -избыточного бензофуранового ядра путем взаимодействия терминального алкина **O-83** с *о*-иодфенолами **O-84** в

условиях реакции Соногаширы (**Схема 38**) [111]. Данный процесс сопровождается внутримолекулярной циклизацией с участием гидроксильной группы и активированной тройной связи в промежуточном диарилацетилене. Алкин **O-83** был получен сочетанием бромида **O-4** с триметилсилилацетиленом по Соногашире с последующим десилением. Полученные бензофураны **143** изучались в качестве красителей с зеленой флуоресценцией ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 490\text{-}520$ нм) и высокими квантовыми выходами (0.52-0.75).

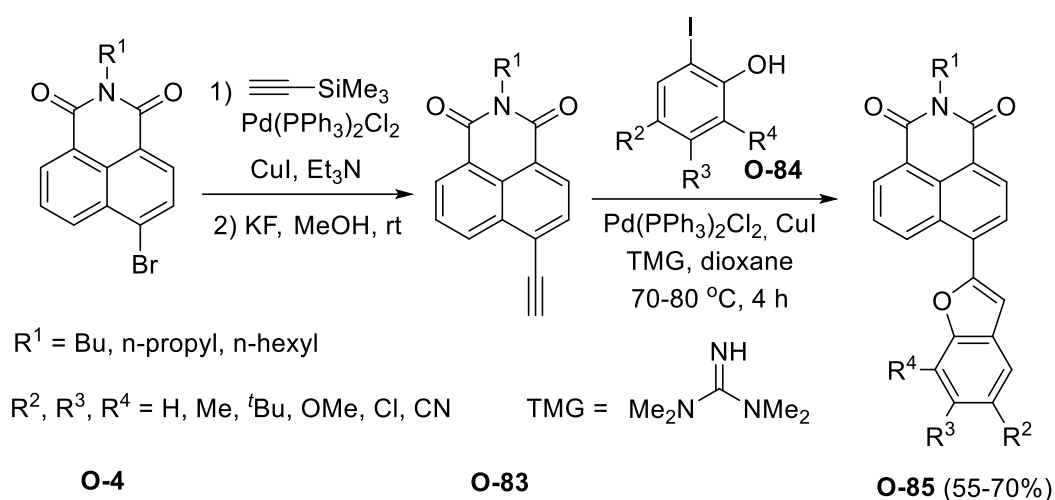
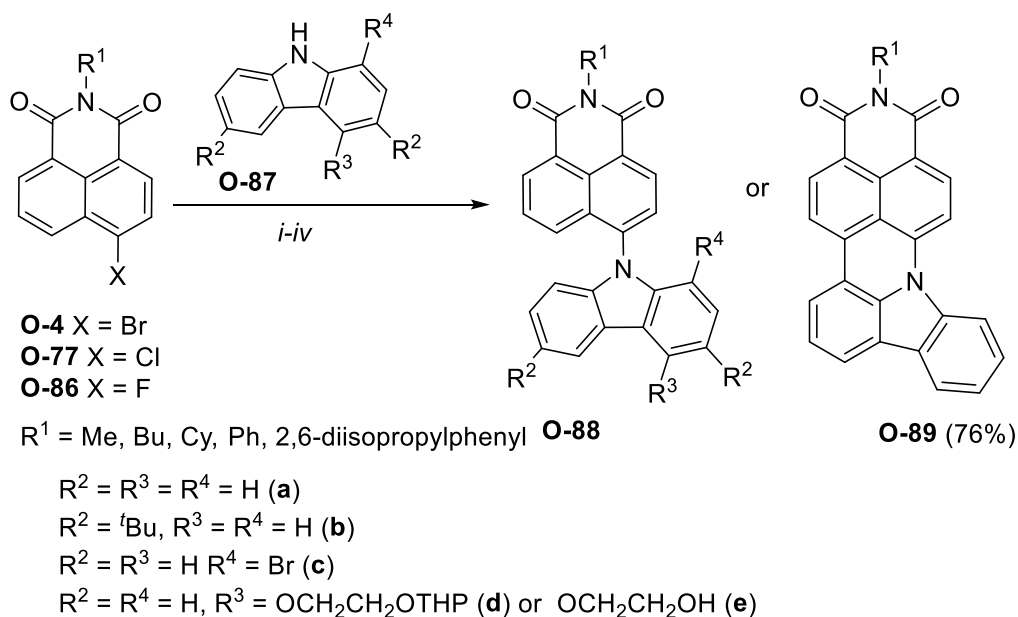


Схема 38

Особый интерес представляют производные нафталимида и карбазола, в которых реализуется C-N связь между указанными фрагментами. К основным методам получения таких N-арилпроизводных относятся Cu-катализируемая реакция Ульмана, сочетание по Бухвальду-Хартвигу или прямое нуклеофильное замещение хлора или фтора в 4-галогеннафталимидах **O-77** и **O-86** остатком карбазола. Впервые, в 2006 году сочетанием бромида **O-4** с незамещенным карбазолом по Ульману в каталитической системе *i* было получено соединение **O-88a** (**Схема 39**) [112]. Использование диметилацетамида (DMA) и, в особенности, *o*-дихлорбензола в качестве растворителя позволило значительно повысить выход 4-(карбазол-9-ил)-1,8-нафталимидов **O-88a,b** [113,114]. Сочетанием этих же реагентов в каталитической системе *ii* по Бухвальду-Хартвигу было получено соединение **O-88a** [115].

В 2025 году, осуществлено прямое замещение фтора в 4-фтор-1,8-нафталимиде **O-86** взаимодействием с 1-бромкарбазолом **O-87с** в присутствии карбоната лития (Схема 39, условия *iii*) [116]. Реакция протекала в ДМФА при 150°C, давая соединение **O-88с**. При использовании карбоната цезия с выходом 76% образовывалось полициклическое производное **O-89**- продукт внутримолекулярной циклизации соединения **O-88с**. Нуклеофильное замещение хлора в галогениде **O-77** при взаимодействии с карбазолом **O-87d** проводилось также в присутствии более сильного основания – гидрида натрия [117]. Тетрагидропиранильную группу в образующемся производном **O-88d** снимали с помощью *n*-толуолсульфокислоты, получая соединение **O-88е** с выходом 45%. Нафталимид-карбазольные диады находят применение в качестве фотокализаторов [118], материалов для OLED и других оптоэлектронных устройств.



i = CuI, K₂CO₃, 18-crown-6, DMA or o-dichlorobenzene, 165-180 °C (31-72%)

ii = Pd(OAc)₂, [tBu₃PH]BF₄, NaOtBu, toluene (82-90%)

iii = Li₂CO₃ or Cs₂CO₃, DMF, 150 °C (56% for **O-88d**)

iv = NaH, DMF, 85 °C, 24 h, then TsOH, MeOH, 65 °C, overnight

Схема 39

1.2.3 1,8-Нафталимиды с остатками π -амфотерных гетероциклов

Сочетанием пинаколбороната **O-20** с N-Вос-замещенными производными броминдазола **O-90a**, пирроло[2,3-*b*]пиридина **O-90b** или пиразоло[3,4-*b*]пиридина **O-90c** по Сузуки и последующим удалением Вос-защиты в кислотных условиях получены соответствующие гетарилнафталимиды **O92a-c** (Схема 40) [119]. Соединения **O-92a-c** нашли применение в качестве флуоресцентных биологических маркеров благодаря селективному связыванию с митохондриями.

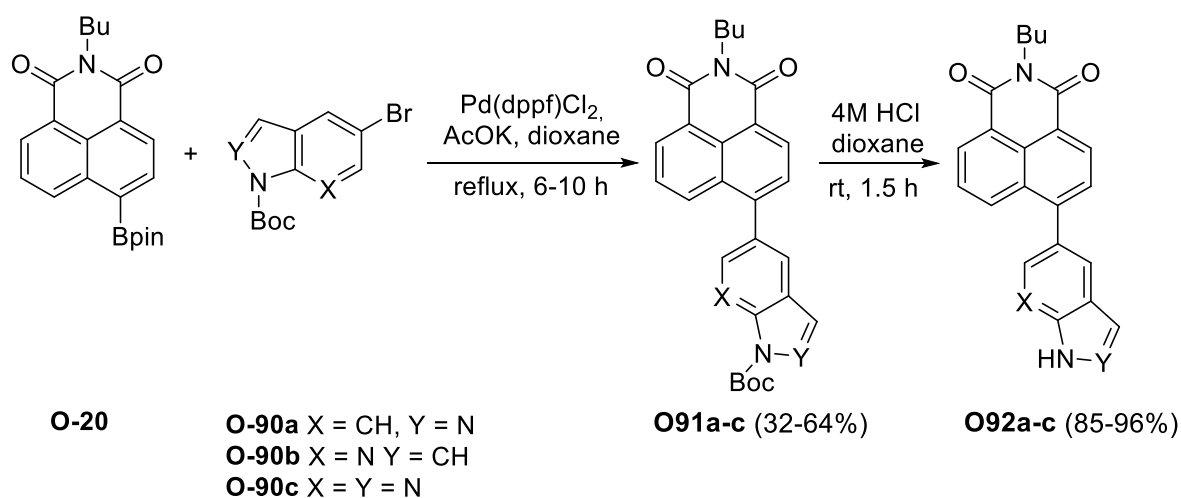
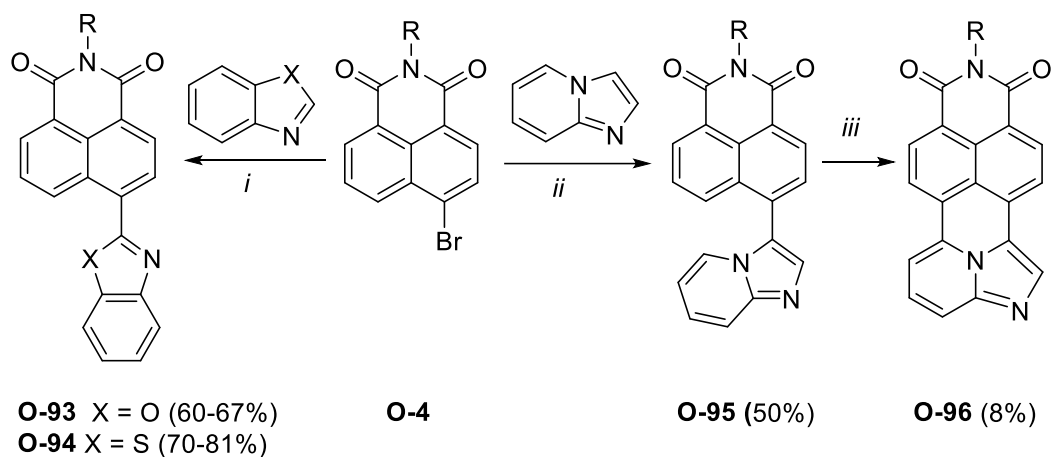


Схема 40

Осуществлено прямое Pd-катализируемое C-H арилирование бензоксазола, бензотиазола и имидазо[1,2-*a*]пиридина бромидом **O-4** в каталитических системах *i* и *ii*, в результате чего были получены гетарилпроизводные **O-93** – **O-95**, соответственно (Схема 41) [120,121]. 4-(Бензоксазол-2-ил)- **O-93** и 4-(бензотиазол-2-ил)-1,8-нафталимиды **O-94** изучались в качестве эффективных препаратов против меланомы [120]. Соединение **O-95** подвергли анион-радикальной циклизации при нагревании с калием в толуоле, что приводило к образованию полициклического производного **O-96** с низким выходом [121].



R = Bu, n-octyl, 2-hydroxyethyl, 2-dimethylaminoethyl

i = Pd(PPh₃)₄, Cu(OAc)₂·H₂O, Na₂CO₃, toluene, reflux, 6 h

ii = Pd(OAc)₂, KOAc, DMA, 150 °C, overnight

iii = K, toluene, 95 °C, 24 h

Схема 41

Нуклеофильное замещение брома в 4-бром-1,8-нафталимиде **O-4** N-анионами имидазола и бензимидазола при нагревании в системе K₂CO₃/ДМСО с высоким выходом даёт 4-гетарилнафталимиды **O-97** и **O-98a** (Схема 42) [122]. Последние подвергали N-метилированию и комплексообразованию с иридиевыми прекурсорами при кипячении в дихлорэтано в присутствии оксида серебра. По мнению авторов, образующиеся комплексы **O-99** могут быть привлекательны для биовизуализации, фотокатализа и устройств ночного видения.

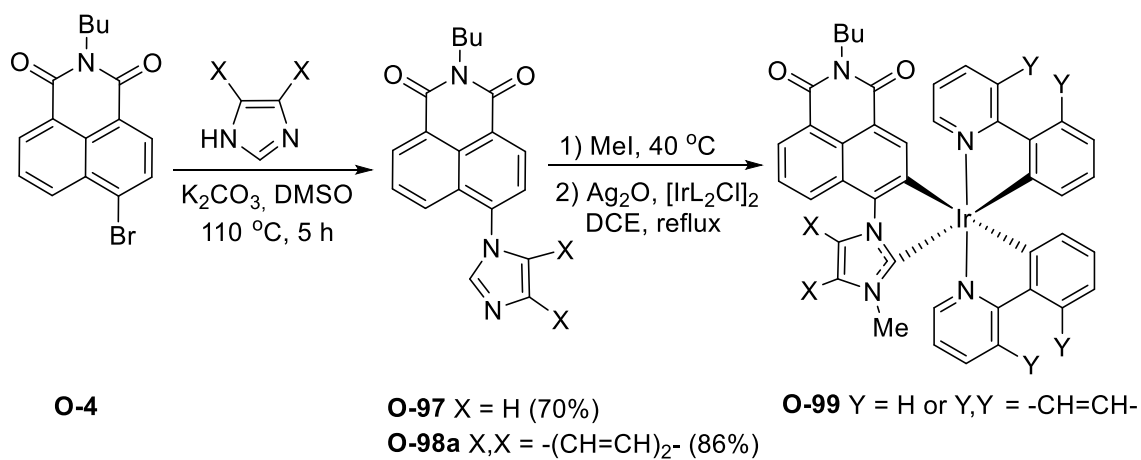
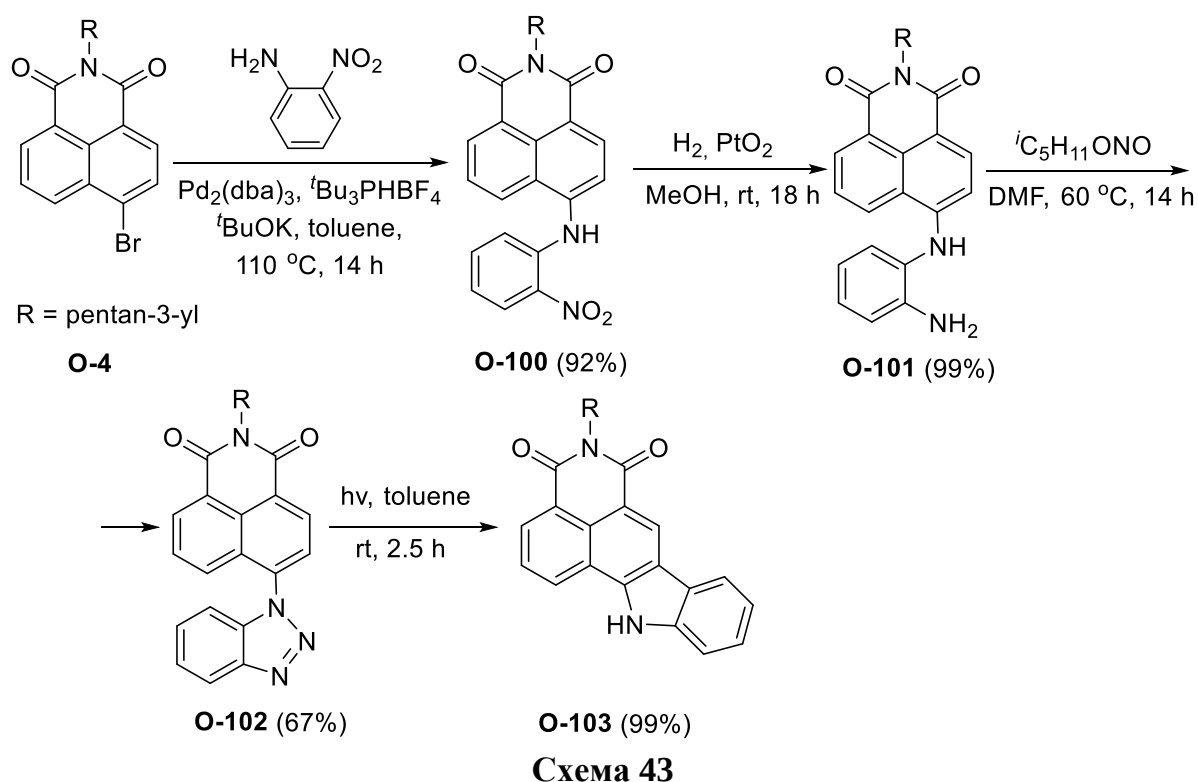


Схема 42

4-(Бензотриазол-1-ил)-1,8-нафталимид **O-102** был получен из бромида **O-4** путем поэтапного конструирования триазольного кольца, представленного на схеме 43 [123]. Вначале сочетанием бромида **O-4** с 2-нитроанилином по Бухвальду-Хартвигу было получено нитропроизводное **O-100**, которое подвергли каталитическому гидрированию до диамина **O-101**. Диазотирование диамина **O-101** изоамилнитритом привело к гетарилнафталимиду **O-102**. Облучение соединения **O-102** запускает внутримолекулярную радикальную циклизацию с экструзией азота и образованием интенсивно флуоресцирующего конденсированного соединения - изохинолино[5,4-*ab*]карбазол-4,6(5*H*,12*H*)-диона **O-103** с количественным выходом.



Другой способ сборки триазольного кольца основан на клик-реакции. На первом этапе в соединении **O-103**, полученном из арилбромида **O-4** по реакции Соногаширы, осуществляли нуклеофильное замещение ОН группы на бром действием PBr_3 (**Схема 44**) [124]. Полученное таким образом соединение **O-104** при взаимодействии с азидом натрия подвергалось одновременно [3+2]-циклоприсоединению и нуклеофильному замещению брома на азид-ион, давая триазолильное производное **O-105**.

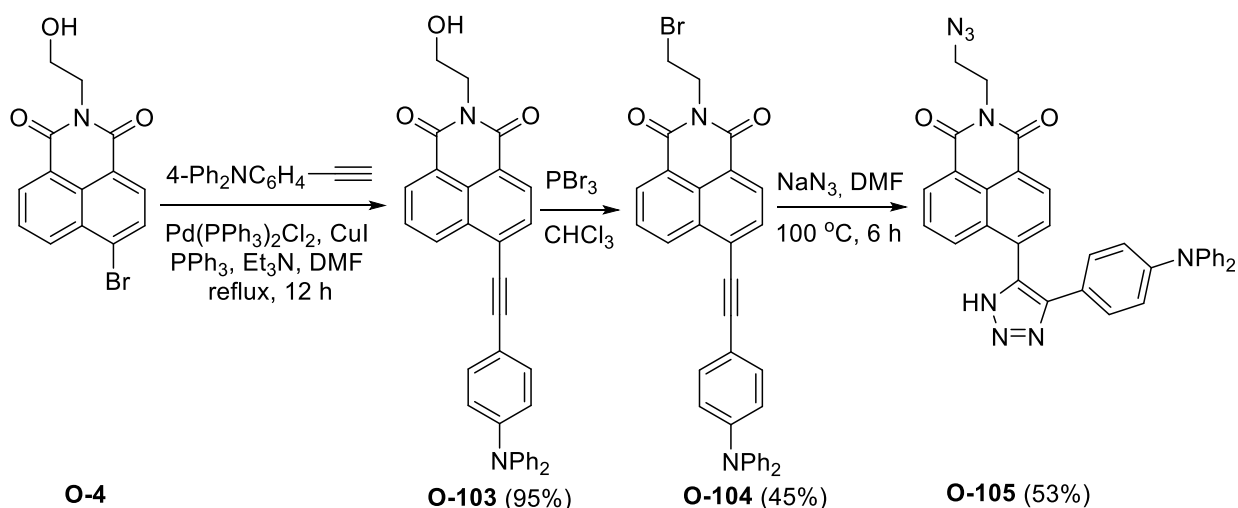


Схема 44

Еще один способ конструирования гетерокольца основан на конденсации аценафтен-5-карбальдегида **O-106** с *o*-фенилендиамином (Схема 45) [125]. Образующийся на первом этапе 5-(бензимидазол-2-ил)аценафтен **O-107** окисляли до ангидрида **O-108** и подвергали рециклизации с *n*-толуидином, получая 4-(бензимидазол-2-ил)-*N*-(*n*-толил)-1,8-нафталиимид **O-98b**. Показано, что соединение **O-98b** является сенсором на фторид-ионы.

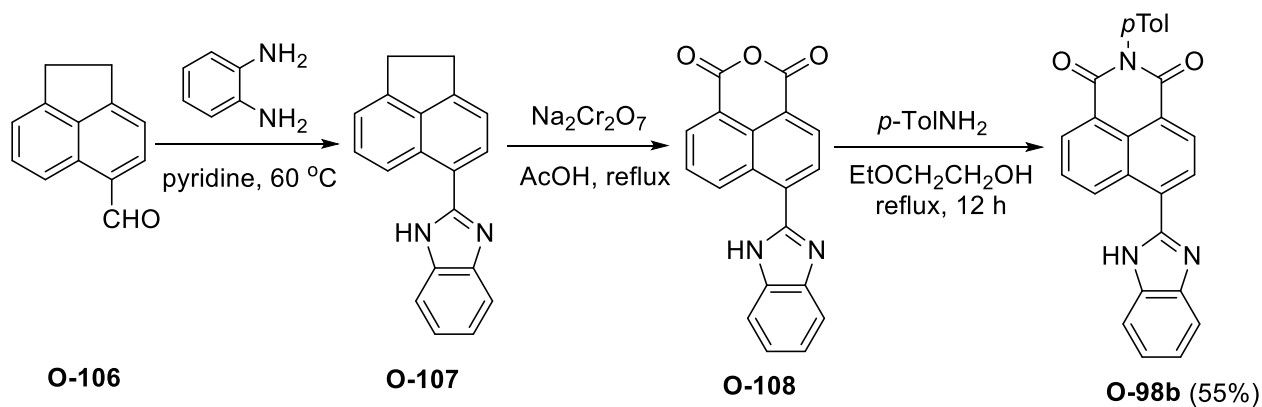
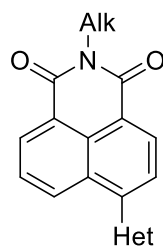


Схема 45

1.2.4 Оптические свойства

Оптические свойства некоторых 4-гетарил-*N*-алкил-1,8-нафталиимидов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Оптические свойства 4-гетарил-N-алкилнафталимидов



Соед.	Het	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1}	Φ_{fl}	Лит.
O-66c		347 (2.1) ^a	408	4310	0.12	[99]
O-71a		371 (14.3) ^b	465	5450	0.24	[107]
O-71i		378 (21.2) ^b	472	5270	0.28	[107]
O-71j		409 (35.9) ^b	534	5720	0.35	[107]
O-80a		410 (9.6) ^a	528	5450	0.96	[109]
O-80b		400 (26.5) ^a	530	6130	0.75	[109]
O-88a		414 ^a	556	6170	0.03	[114]
O-97		344 (14.1) ^a	420	5260	0.21	[122]
O-98a		346 (12.3) ^a	440	6170	0.61	[122]
O-92c		356 (5.9) ^b	441	5410	0.38	[119]
O-92b		360 (22.0) ^b	458	5940	0.39	[119]
O-92a		364 (22.0) ^b	480	6640	0.65	[119]
O-95		406 ^a	513	5140	0.24	[121]

^a Измерено в дихлорметане; ^b измерено в хлороформе.

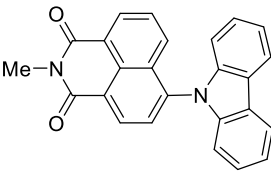
В случае π -дефицитного 4-(пиридин-2-ил)-1,8-нафталимида O-66c длинноволновая полоса поглощения смещена в синюю область на 8 нм относительно

4-фенил-1,8-нафталимида **O-5a** (см. **Таблицу 1**). Напротив, наличие π -избыточного гетерокольца в соединениях **O-71a,i,j**, **O-80a,b**, **O-88a** вызывает батохромный сдвиг, а диады с π -амфотерными гетероциклами **O-92a-c**, **O-97**, **O-98a** имеют сопоставимые значения $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (344-364 нм) в сравнении с фенилпроизводным **O-5a**. Исключением является производное имидазо[1,2-*a*]пиридина **O-95**, содержащее мостиковый пиррольный атом азота ($\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 406$ нм).

Гетарилнафталимиды с π -дефицитными и π -амфотерными заместителями проявляют синюю и голубую флуоресценцию с $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ в диапазоне 408-480 нм с умеренными и хорошими квантовыми выходами. Для производных нафталимида с π -избыточными гетероциклами характерна зеленая и желтая флуоресценция с максимумами вплоть до 556 нм. Высокий квантовый выход наблюдается у пиррольных производных **O-80**, в то время как серасодержащие гетероциклы **O-71** характеризуются умеренными квантовыми выходами. Производное карбазола **O-88a** демонстрирует очень низкий квантовый выход 0.03, за счет ортогональности донорного и акцепторного фрагментов – по данным РСА двугранный угол между ними равен 70.7°.

Изучены оптические свойства 4-(карбазол-9-ил)-N-метил-1,8-нафталимида **O-88a** в растворителях различной полярности.

Таблица 4 – Оптические свойства 4-(карбазол-9-ил)-N-метил-1,8-нафталимида в растворителях различной полярности [115]

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм ^a	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Φ_{fl}^b
 O-88a	Гексан	402	440	2150	0.90
	CHCl ₃	404	489	4320	0.20
	CH ₂ Cl ₂	414	556	6170	0.03

Из таблицы 4 видно, что полярность растворителя слабо влияет на положение длинноволновой полосы поглощения. Напротив, в спектрах флуоресценции соединения **O-88a** наблюдается значительный батохромный сдвиг $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ на 116 нм и увеличение Стоксова сдвига почти в три раза при переходе от неполярного гексана

к слабополярному хлороформу и умеренно полярному хлористому метилу. В этом ряду квантовый выход флуоресценции падает от 0.90 до 0.03. Гашение флуоресценции в полярных растворителях может объясняться формированием неизлучающего ТИСТ состояния, т.е. разделением зарядов между донором и акцептором при ортогональном расположении фрагментов.

1.3. 4,5-Диарилпроизводные 1,8-нафталимида

1.3.1 Синтез и применение

Впервые сообщение о синтезе *пери*-диарилпроизводного 1,8-нафталимида появилось в 2004 году. N,4,5-Трифенил-1,8-нафталимид **O-110a** был получен с низким выходом при облучении раствора 5,6-дифенил-2-диазоаценафтен-1-она **O-109** в анилине в присутствии кислорода (**Схема 46**) [126].

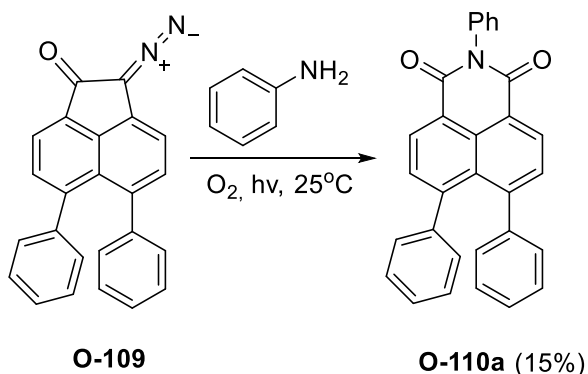


Схема 46

В 2008 году в несколько стадий, исходя из 4-бром-5-нитронафталевого ангидрида **O-111**, был синтезирован 4,5-бис(4-формилфенил)-N-бутил-1,8-нафталимид **O-110b** (**Схема 47**) [22]. Взаимодействие ангидрида **O-111** с н-бутиламином приводило к нафталимиду **O-112**. Последовательное восстановление нитрогруппы соединения **O-112** и реакция Зандмейера давало дигалогенпроизводное **O-113**. Его сочетание с двумя эквивалентами 4-формилфенилбороновой кислоты по Сузуки в отсутствии основания приводило к образованию диарилнафталимида **O-110b**, который был использован в качестве селективного флуоресцентного сенсора на цистеин.

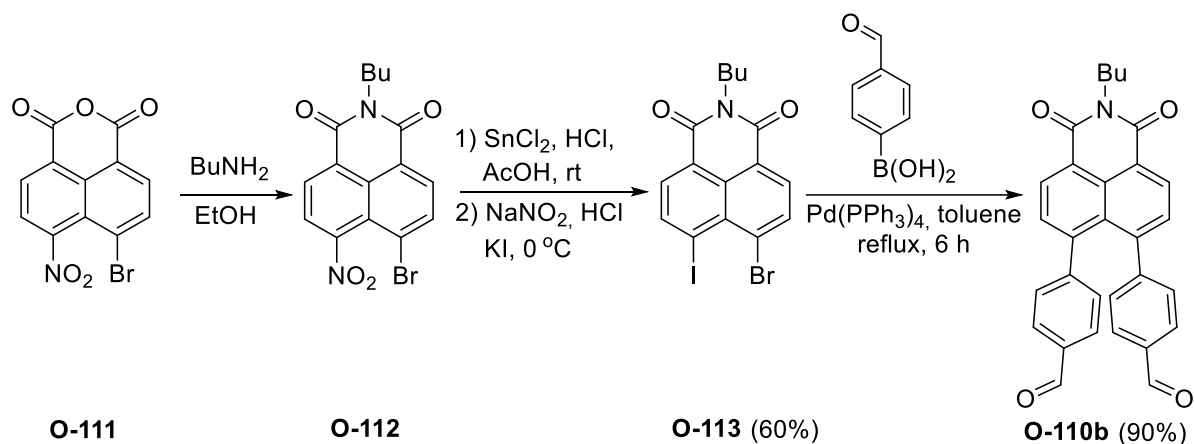
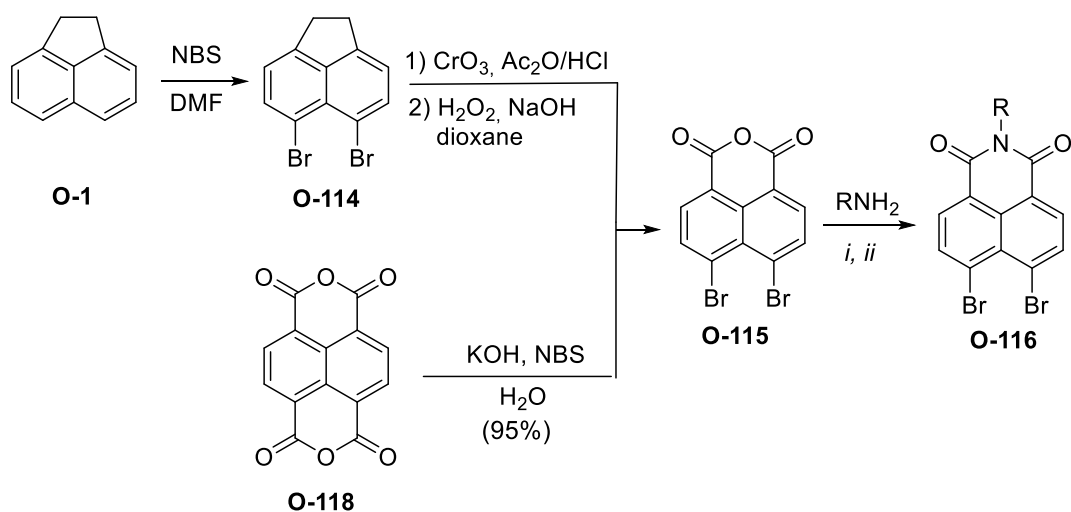


Схема 47

Более общий метод получения *peri*-диарилнафталимидов предполагает использование 4,5-дибром-1,8-нафталевого ангидрида **O-115** в качестве исходного вещества. Обычно его получают путем селективного *peri*-дибромирования аценафтена **O-1** и последующего двухстадийного окисления дибромида **O-114** (**Схема 48**) [21]. В 2025 году был предложен одностадийный метод синтеза 4,5-дибром-1,8-нафталевого ангидрида **O-115** через селективное *peri*-дибромирование диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты **O-118** N-бромсукцинимидом в щелочной среде [127]. Взаимодействие ангидрида **O-115** с первичными аминами приводило к 4,5-дибром-1,8-нафталимидам **O-116**, которые далее подвергали арилированию по Сузуки.



i = NMP, AcOH, 90 °C, 24 h

ii = NMP, EtCO₂H, 160 °C, 24 h

Схема 48

В частности, *пери*-дизамещенные нафталимиды с трифениламинным **O-110c** и тетрафенилэтиленовым **O-110d** заместителями были получены с высоким выходом путем сочетания дибромида **O-116** с соответствующими арилбороновыми кислотами в каталитических системах *i-iii* (Схема 49) [21,23,128]. Аналогично, при использовании пинаколиновых эфиров арилбороновых кислот в каталитических системах *i* и *iv* были синтезированы 4,5-диарилнафталимиды **O-117a-c** с полициклическими фрагментами [72,129,130]. Соединения **O-110c** и **O-117c** исследовались в качестве красных излучателей для OLED. Сольватохромное производное **O-110d** в тест-полосках позволяет точно оценить полярность растворителя, а бис(периленил)нафталимид **O-117b** представляет интерес в качестве фотосенсибилизатора.

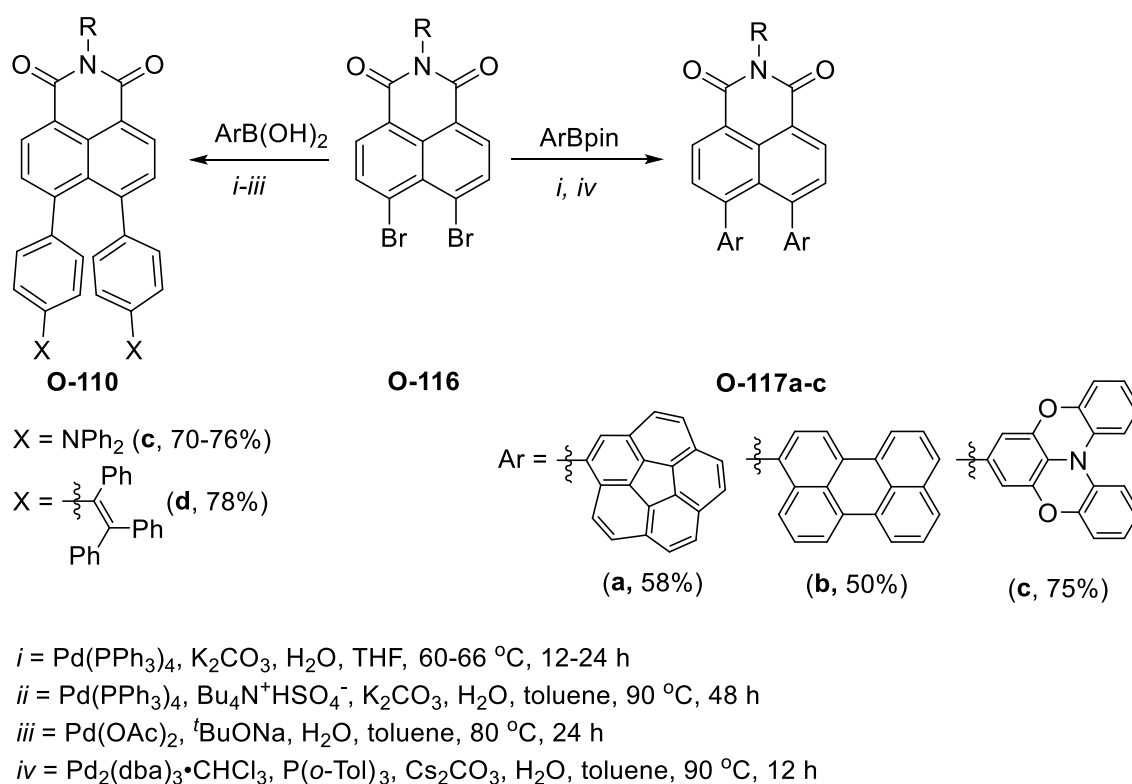
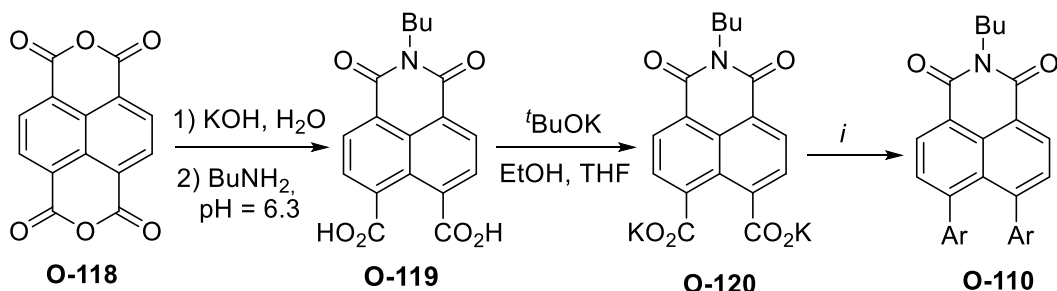


Схема 49

В 2019 году был предложен необычный метод синтеза *пери*-диарилнафталимидов из дикарбоксилата **O-120** (Схема 50) [131]. Эта соль легко получается из коммерчески доступного диангхида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты **O-118**. Диангхид **O-118** вводят во взаимодействие с

одним эквивалентом первичного амина при строгом контроле pH раствора. Обработка образующегося соединения **O-119** спиртовым раствором *трет*-бутилата калия приводит к выпадению осадка соли **O-120**. Сочетанием **O-120** с арилиодидами различной электронной природы в присутствии хлорида палладия и оксида меди (I) в качестве сокатализаторов была получена серия диарилпроизводных **O-110a,e-m**.



Ar = Ph (**a**, 65%), *p*-Tol (**e**, 29%), 4-MeOC₆H₄ (**f**, 39%), 4-Me₂NC₆H₄ (**g**, 34%), 4-FC₆H₄ (**h**, 55%),
 4-CF₃C₆H₄ (**i**, 54%), 4-CNC₆H₄ (**j**, 54%), 4-MeCO₂C₆H₄ (**k**, 55%), 4-NO₂C₆H₄ (**l**, 34%)
 4-MeONaph-1 (**m**, 35%)

i = ArI, PdCl₂, CyJohnPhos, Cu₂O, phen, DMF, 180 °C, 15 h

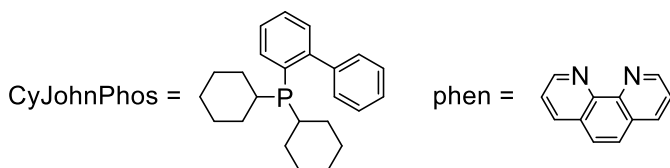


Схема 50

Предложенный механизм замещения карбоксильной группы на арильный заместитель включает в себя окислительное присоединение арилиодида к комплексу палладия (0) **A** с образованием интермедиата **B** (Схема 51). Соль **O-120** в присутствии Cu₂O и фенантролина в качестве лиганда образует медный комплекс **O-120·[Cu]** (**C**). Последующее трансметаллирование между интермедатами **B** и **C** сопровождается выделением углекислого газа с образованием Pd-комплекса **D**. Восстановительное элиминирование Pd(0) приводит к моноарилпроизводному **E**. Аналогично протекает замещение второй карбоксильной группы. Использование арилбромидов и арилхлоридов существенно снижает выход диарилпроизводных **O-110**.

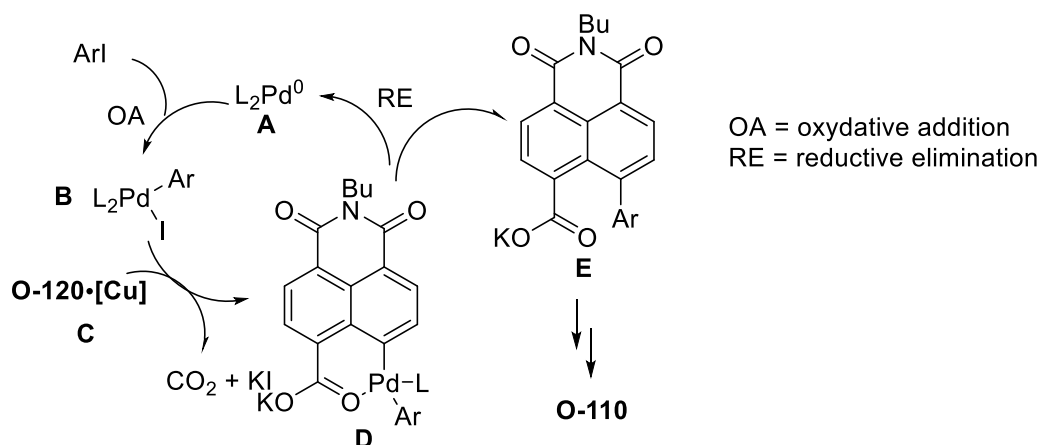


Схема 51

Последовательная обработка 4,5-дибром-1,8-нафталевого ангидрида **O-115** *трет*-бутилглицином и тетраацетатом диродия (II) приводит к образованию биядерного родиевого комплекса **O-121** (Схема 52) [127]. Его сочетание с избытком арилбороновых кислот дает диарилнафталимидные комплексы **O-122**, которые проявили высокую каталитическую активность в стереоселективной C-H функционализации арилциклогексанов.

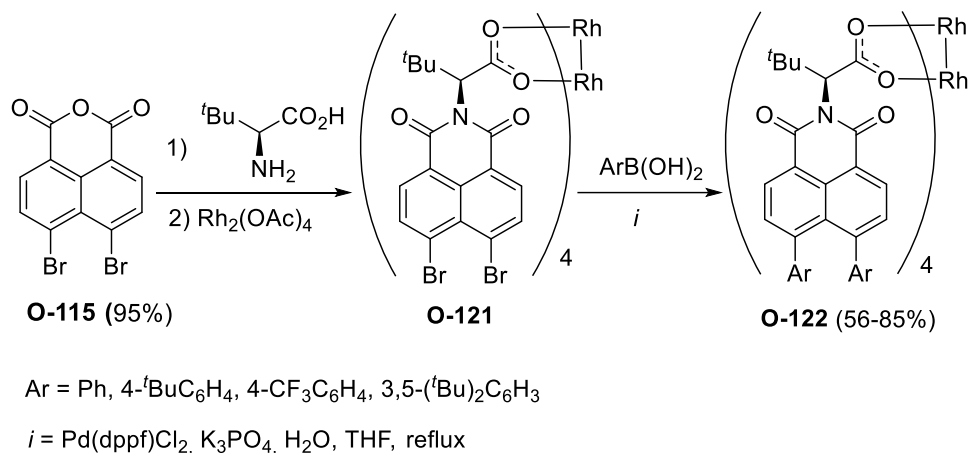


Схема 52

В литературе имеется единственный пример синтеза несимметричных *пери*-диарилпроизводных нафталимида, путем постадийной сборки хиральных каркасов **O-127** и **O-128** (Схема 53) [132]. Было осуществлено замещение одного атома брома в дибромиде **O-116** его взаимодействием строго с одним эквивалентом пинаколбороната **O-123** или 0.5 эквивалентами бис(пинаколбороната) **O-124** в условиях реакции Сузуки при кипячении в водном ТГФ. Это привело к

образованию соединений **O-125** и **O-126**, соответственно. Их последующее сочетание с арилбороновыми кислотами при кипячении в водном диоксане давало хиральные *пери*-диарилпроизводные **O-127** и **O-128** с высокими выходами. В силу стерических ограничений, вращение вокруг одинарных связей C_{арил}-C_{нафталимид} затруднено, и рацемизация смеси атропоизомеров может протекать только при высоких температурах. Показано, что энантиомеры были стабильны при 165 °С, а при 235 °С барьеры вращения оценены около 41 ккал/моль. Разделенные энантиомеры проявляют интенсивную поляризованную флуоресценцию.

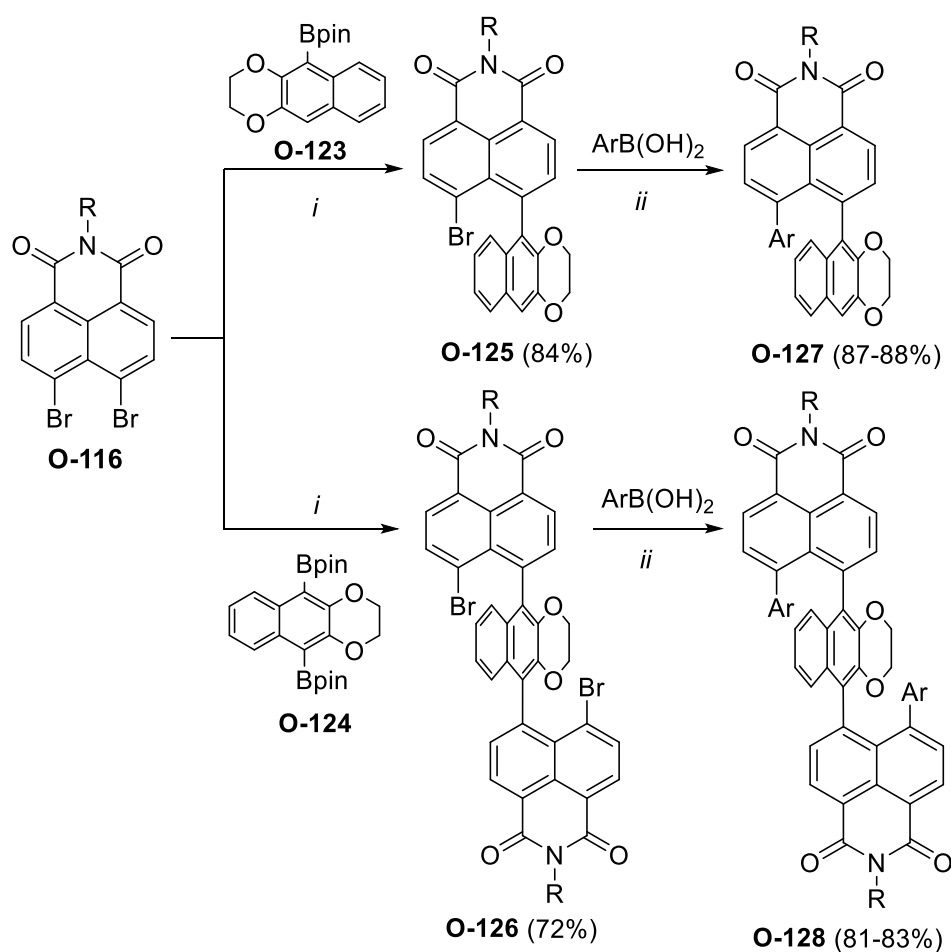
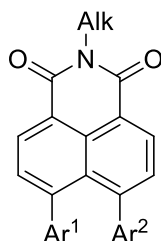


Схема 53

1.3.2 Оптические свойства

Оптические свойства некоторых симметричных **O-110** и несимметричного **O-127** 4,5-диарил-N-алкил-1,8-нафталимидов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Оптические свойства 4,5-диарил-N-алкил-1,8-нафталимидов



Соед.	Ar ¹ , Ar ²	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, M ⁻¹ см ⁻¹)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Φ_{fl}	Лит.
Ar¹ = Ar²						
O-110a		370 (27.4) ^b	447	4660	0.18	[131, 133]
O-110j		362 (24.0) ^b	433	4530	-	[131]
O-110b		375 ^a	455	5610	0.30	[22]
O-110f		374 (27.8) ^b	443	4160	-	[131]
O-110g		424 (24.1) ^b	583	6430	-	[131]
O-110m		331 (18.8) ^b	586	13150	-	[131]
Ar¹ ≠ Ar²						
O-127		363 (19.5) ^c	538	8960	0.08	[132]

^a Измерено в этаноле; ^b измерено в хлороформе; ^c измерено в дихлорметане.

Введение второго арильного заместителя в *пери*-положение 4-арилнафталимида приводит к небольшому bathochromному сдвигу максимумов поглощения на 10-15 нм (см. **Таблицу 1**). Максимумы испускания 4,5-диарилнафталимидов, как правило, смещены в красную область относительно соответствующих моноарилнафталимидов, за исключением 4-

метоксифенилпроизводных **O-5b** и **O-110f**. Наибольший батохромный сдвиг $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ составляет 76 нм для пары (4-метоксинафталин-1-ил) производных **O-5r** и **O-110m**.

Взаимное стерическое отталкивание арильных заместителей в *пери*-диарилпроизводных вынуждает их располагаться параллельно друг другу и практически перпендикулярно нафталимиднему ядру. Это приводит к уменьшению сопряжения и падению квантового выхода флуоресценции. В литературе представлены данные по квантовым выходам не для всех полученных 4,5-диарилпроизводных. Максимальное значение $\Phi_{\text{fl}} = 0.30$ соответствует 4,5-бис(4-формилфенил)-1,8-нафталимиду **O-110b**.

Глава 2. Синтез и свойства 6-(гет)арил- и 6,7-ди(гет)арил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов

2.1 Синтез по Сузуки-Мияуре [31]

Целевые соединения **I** и **II** планировалось получать по реакции Сузуки–Мияуры, путем сочетания 6-бром- **1** и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **2** с соответствующими арилбороновыми кислотами. В отличие от галогенпроизводных нафталимида, атомы брома в соединениях **1,2** не активированы, поэтому синтез стерически затрудненных 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **II** не являлся тривиальной задачей.

Бромид **1** был получен из 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP** по ранее описанной методике (**Схема 54**) [134]. Согласно литературным данным, *пери*-дибромид **2** может быть получен бромированием 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с помощью NBS в ТГФ при –25 °С с выходом 42% [134]. Мы разработали новый метод прямого *пери*-дибромирования **DMP** с помощью NBS (2 экв.) в ДМФА при комнатной температуре, получив 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он **2** с выходом 88%.

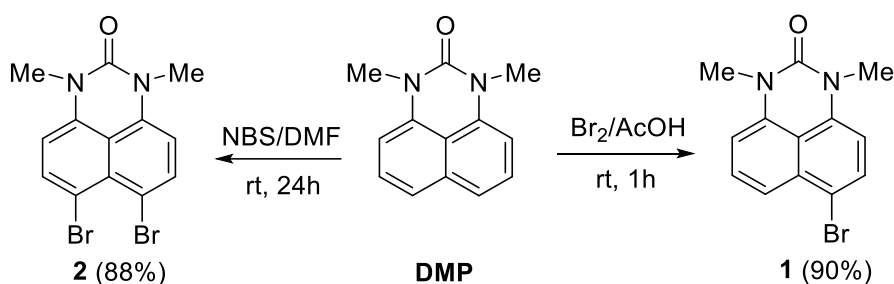


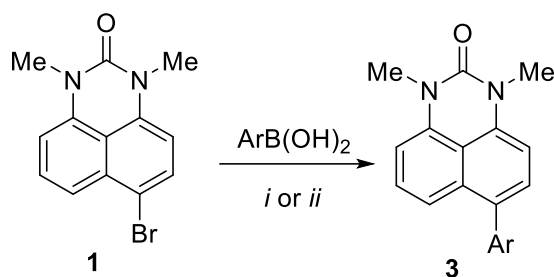
Схема 54

Сочетанием 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с арилбороновыми кислотами различной электронной природы и стерической загруженности по Сузуки-Мияуре была получена серия ранее неизвестных 6-арил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **3**. Результаты арилирования представлены в таблице 6. Были использованы две каталитические системы – 5% Pd/C / PPh_3 / K_2CO_3 / толуол– H_2O (*Метод А*) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{толуол–H}_2\text{O}$ (*Метод В*). *Метод А*

хорошо работал только в реакции с фенилбороновой кислотой (**Таблица 6**, опыт 1). При использовании других арилбороновых кислот наблюдалось значительное снижение выходов (опыты 2, 4, 6 и 8). В этих случаях было регенерировано до 46% исходного соединения **1**. *Метод В* показал лучшие результаты: выход продуктов **3b–e** был увеличен на 21–41% (опыты 3, 5, 7 и 9). Реакции сочетания бромидов **1** с 2-нафтилбороновой кислотой, гетарилбороновыми кислотами и объемными пирен-1-ил- и антрацен-9-илбороновыми кислотами были выполнены по *методу В*. При этом целевые соединения **3f–g** были получены с умеренными выходами (опыты 10–14).

Сочетание 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **2** с 1.5 эквивалентами фенил-, *m*-толил-, *n*-метоксифенил- и 1-нафтилбороновых кислот в оптимизированных условиях (*метод В*) протекало гладко, давая 6-бром-7-арилпроизводные **4a–d** с выходами 46–66% (**Таблица 7**, опыты 1–4). При использовании *m*-толил- и *n*-метоксифенилбороновых кислот из реакционной массы также были выделены соответствующие продукты диарилрования **5b,c** (15–26%) (опыты 2 и 3). Взаимодействие дибромидов **2** с хинолин-3-илбороновой кислотой (2 экв.) было менее эффективным – соединение **4e** получено с выходом 24% (опыт 5). Во всех случаях из реакционной смеси также выделяли исходный дибромид **2** (14–43%). Использование 3 эквивалентов арилбороновой кислоты и увеличение времени реакции позволило получить целевые 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оны **5a–d,f** с выходами 28–82% (опыты 6–11). Наиболее эффективным оказалось сочетание *пери*-дибромидов **2** с фенилбороновой кислотой (опыт 7), а наименьший выход продукта двойного арилирования **5f** наблюдался в реакции с пинаколиновым эфиром нафталин-2-бороновой кислоты (опыт 11). Помимо соединений **5**, из реакционных смесей были также выделены соответствующие продукты моноарилрования **4** и непрореагировавший исходный дибромид **2**. Нам не удалось получить 6,7-ди(хинолин-3-ил)производное **5e**.

Таблица 6 – Сочетание 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с различными арилбороновыми кислотами



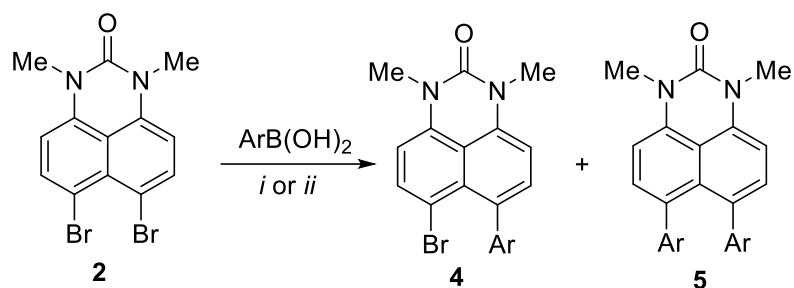
i = 5% Pd/C, PPh₃, 2M aq. K₂CO₃, toluene, reflux, 24 h, argon (*Method A*)

ii = Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃, toluene, reflux, 24-48 h, argon (*Method B*)

Опыт	Ar	3	Метод	Время реакции	Выход, %
1	Ph	a	A	24	75
2	<i>p</i> -Tol	b	A	24	44 ^a
3	<i>p</i> -Tol	b	B	24	65
4	<i>m</i> -Tol	c	A	24	53 ^b
5	<i>m</i> -Tol	c	B	24	91
6	4-MeO-C ₆ H ₄	d	A	24	34
7	4-MeO-C ₆ H ₄	d	B	48	63
8	Нафталин-1-ил	e	A	48	18 ^c
9	Нафталин-1-ил	e	B	48	69
10	Нафталин-2-ил	f	B	48	47 ^{d,e}
11	Пиридин-3-ил	g	B	48	26
12	Хинолин-3-ил	h	B	48	25
13	Антрацен-9-ил	i	B	48	19
14	Пирен-1-ил	j	B	48	45

Соединение **1** было регенерировано из реакционной смеси: ^a (31%); ^b (46%); ^c (70%); ^d (43%). ^e Реакцию проводили с использованием пинаколинового эфира нафталин-2-бороновой кислоты.

Таблица 7 – Сочетания 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **2** с арилбороновыми кислотами



i = 5% Pd/C, PPh₃, 2M aq. K₂CO₃, toluene, reflux, 24 h, argon (*Method A*)

ii = Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃, toluene, reflux, 24-48 h, argon (*Method B*)

Опыт	Ar		Ar-B(OH) ₂ , экв.	Метод, время	Выход, %	
					4	5
1	Ph	a	1.5	В, 24 ч	58	–
2	<i>m</i> -Tol	b	1.5	В, 24 ч	66	26
3	4-MeO-C ₆ H ₄	c	1.5	В, 24 ч	46	15
4	Нафталин-1-ил	d	1.5	В, 24 ч	48	–
5	Хинолин-3-ил	e	2	В, 24 ч	24	–
6	Ph	a	3	А, 24 ч	–	44
7	Ph	a	3	В, 24 ч	–	82
8	<i>m</i> -Tol	b	3	В, 24 ч	18	62
9	4-MeO-C ₆ H ₄	c	3	В, 24 ч	8	33
10	Нафталин-1-ил	d	3	В, 24 ч	–	32
11	Нафталин-2-ил ^a	f	3	В, 24 ч	–	28

^a Реакцию проводили с использованием пинаколинового эфира нафталин-2-бороновой кислоты.

6-(Нафталин-1-ил)-7-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он **4d** был использован в качестве исходного соединения для синтеза несимметричных 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **6a,b** (Схема 55). Его арилирование с фенил- и *m*-толилбороновыми кислотами привело к образованию соединений **6a,b** с выходами 37 и 73%, соответственно.

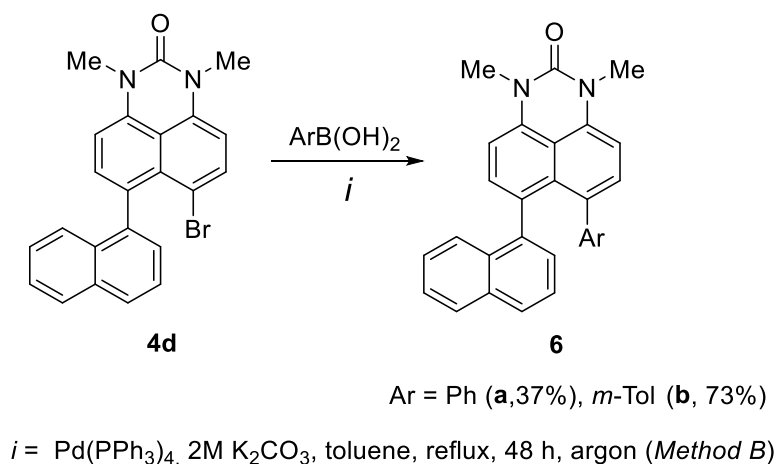


Схема 55

2.2 Молекулярная структура 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов [31]

Мы выполнили рентгеноструктурный анализ монокристаллов 6,7-дифенил-**5a** (Рисунок 2, *a*), 6-(нафталин-1-ил)-7-фенил- **6a** (Рисунок 2, *b*), 6,7-бис(4-метоксифенил)- **5c** (Рисунок 3, *a*) и 6-(нафталин-1-ил)-7-(*m*-толил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **6b** (Рисунок 4). В таблице 8 собраны наиболее важные структурные параметры соединений **5a,c** и **6a,b**, а также некоторых родственных 1,8-диарилнафталинов **7** и 4,5-диарилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) **8**.

В отличие от 1,8-бис(4-метоксифенил)нафталина **7c** с *син*-расположением метоксигрупп (Рисунок 3, *b*), метоксигруппы *пери*-арильных заместителей в соединении **5c** находятся в *анти*-конформации (Рисунок 3, *a*). Интересно, что в случае несимметричного диарилпроизводного **6b** в кристаллах присутствуют как *анти*-, так и *син*-конформеры в соотношении 91:9, соответственно (Рисунок 4). Более того, рентгеноструктурный анализ показал, что из двух возможных (*in* и *out*) диастереомерных *анти*-конформеров, в кристаллах соединения **6b** присутствуют только молекулы с *анти-in*-геометрией. В *анти-in* конформации заместители направлены “вовнутрь” межарильного пространства, а в *анти-out*-конформере они максимально удалены друг от друга [135]. Во всех случаях расстояние R между атомами C(1') каждого *пери*-арильного заместителя (2.969–2.991 Å) значительно

короче суммы радиусов Ван-дер-Ваальса атомов углерода (3.4 Å), из чего можно ожидать интенсивное взаимодействие между двумя π -системами. Бис(4-метоксифенил)производные 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **5c** и нафталина **7c** продемонстрировали наименьшее пространственное расстояние r между центроидами копланарных ароматических колец (3.356 и 3.438 Å, соответственно) по сравнению с другими *пери*-диарилперимидонами (**Рисунок 3, а**). Ярким исключением в серии соединений, представленных в таблице 8, является *син*-конформер соединения **6b**, где расстояние r составляет 5.625 Å. Это указывает на сильную деформацию молекулы и ее низкую стабильность (**Рисунок 4, справа**).

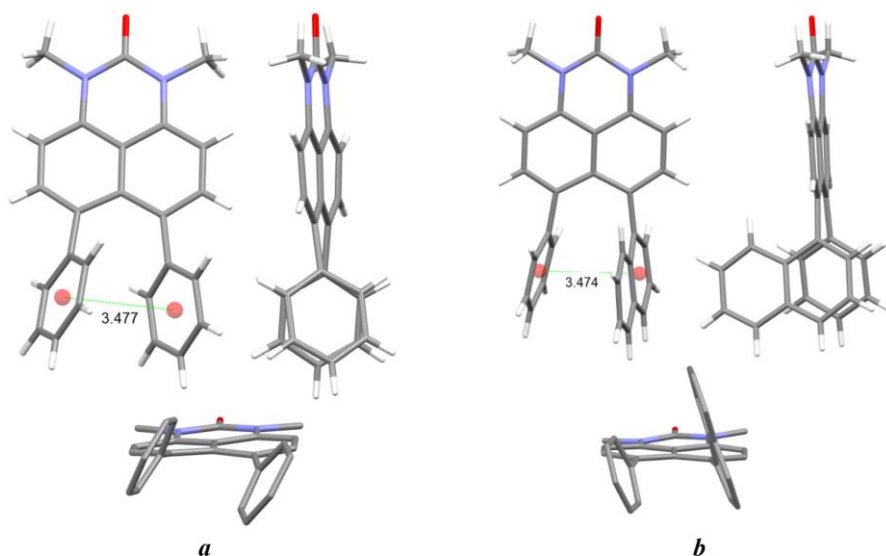


Рисунок 2 – Молекулярные структуры соединений **5a** (a, CCDC 2391756) и **6a** (b, CCDC 2391757) по данным PCA

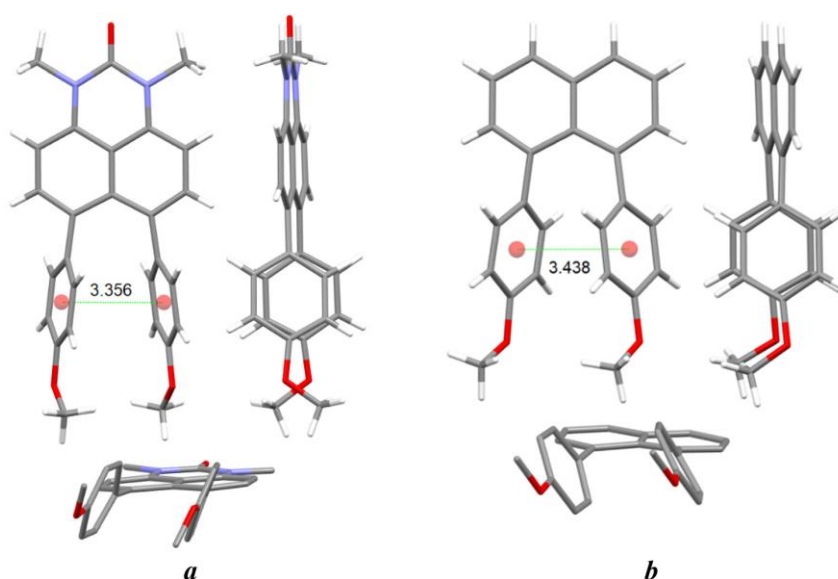
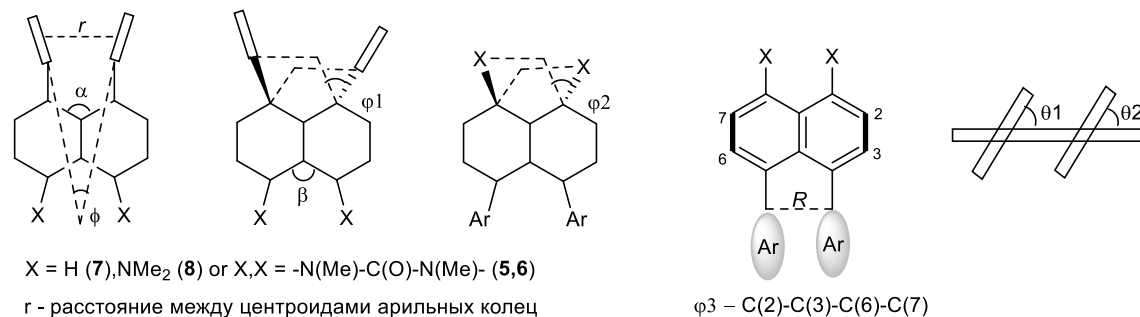


Рисунок 3 – Молекулярные структуры соединений **5c** (a, CCDC 2391755) и **7c** (b) по данным PCA

Таблица 8 – Структурные параметры 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **5**, **6** и некоторых *пери*-диарилнафталинов


Соединение	Углы (°)							Расстояния(Å)			Лит.
	φ	α	β	φ1	φ2	φ3	θ1,θ2	R	r	N...N	
1,8-Дифенилнафталин 7a	20	126.2	119.9	3.4	—	0.5	67	2.995	3.528	—	[4]
4,5-Дифенил-ДМАН 8a	26.7	123.8	123.2	23.7	28.7	24.2	48.0, 47.0	2.979	3.505	2.781	[15]
5a	22.3	125.3	118.4	14.9	1.4	5.5	60.9, 55.2	2.981	3.477	2.341	[31]
<i>син</i> -4,5-Ди(<i>м</i> -толил)-ДМАН 8b	27.5	123.3	122.9	19.9	23.6	18.9	52.8, 51.7	2.966	3.561	2.733	[15]
1,8-Бис(4-метоксифенил)нафталин 7c	15.3	125.6	118.3	6.7	—	2.7	61.9, 58.1	3.013	3.438	—	[136]
5c	12.6	125.4	118.1	3.2	2.5	1.7	66.4, 66.4	2.969	3.356	2.342	[31]
<i>анти</i> -1,8-Ди(нафталин-1-ил)-нафталин 7d	20.4	125.4	119.9	6.9	—	4.0	74.0, 74.0	2.956	3.495	—	[137]
<i>анти-out</i> -1,8-Ди(нафталин-1-ил)-ДМАН 8d	20.5	122.4	123.8	27.1	27.2	21.3	70.9, 68.6	2.879	3.469	2.778	[15]
6a	17.6	125.4	118.7	3.6	5.9	1.4	69.2, 71.5	2.969	3.474	2.345	[31]
<i>анти-in</i> - 6b	22.6	125.3	118.4	7.3	4.3	1.0	69.7, 61.0	2.991	3.534	2.344	[31]
<i>син</i> - 6b	27.8	123.5	115.8	19.2	10.2	10.7	65.9, 70.9	2.988	5.629	2.332	[31]
DMP	—	123.7	119.8	—	4.5	3.2	—	—	—	2.338	[138]

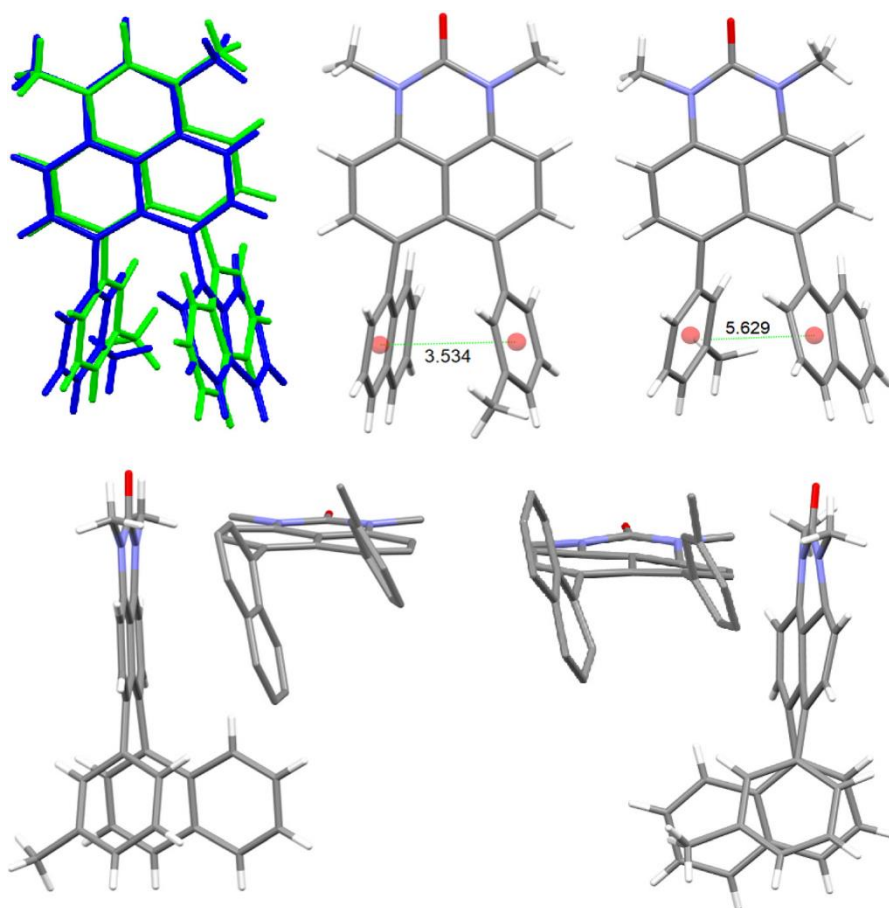


Рисунок 4 – Молекулярная структура соединения **6b** (CCDC 2391758). Оба изомера – *анти*- (зеленый) и *син*- (синий) обнаружены в кристаллах в соотношении 91 : 9.

Угол (ϕ) между плоскостями обращенных друг к другу *пер*и-ароматических колец в соединениях **5** и **6** колеблется от 12.6 до 27.8°. Минимальное значение соответствует 4-метоксифенильному производному **5c**, т.е. 4-метоксифенильные кольца более параллельны друг другу, чем другие арильные ядра в соединениях **5** и **6**. Это подчеркивает наличие значительных π -взаимодействий между *пер*и-арильными фрагментами в соединении **5c**. Следует также отметить, что это значение примерно на 3° меньше, чем в нафталиновом производном **7c**. Максимальное значение угла ϕ демонстрирует *син*-конформер **6b**. Двугранный угол (ϕ_1) между двумя одинарными связями C–Ar в молекуле **5c** составляет 3.2°, и это также минимальное значение в ряду соединений **5** и **6**. В случае дифенильного производного **5a** угол ϕ_1 оказался равным 14.9°. *Пер*и-арильные ядра в соединении **6b** наиболее удалены от плоскости центрального нафталинового фрагмента (ϕ_1 =

19.2°). Торсионный угол ϕ_3 соединений **5** и **6**, характеризующий так называемое «скручивание» центрального нафталинового остова, варьируется от 1.0° до 10.7°.

Анализируя данные таблицы 8, можно проследить изменение структурных параметров в соединениях **5** и **8** с аналогичными *пери*-арильными заместителями, относительно диарилнафталинов **7** и оценить влияние *пери*-аннелирования или введения двух диметиламиногрупп в свободные *пери*-положения 1,8-диарилнафталина. Так, введение двух диметиламиногрупп приводит к искажению молекулы и увеличению значений параметров ϕ (угол между плоскостями *пери*-арильных заместителей), ϕ_1 (двугранный угол между одинарными связями C–Ar) и ϕ_2 (двугранный угол между одинарными связями C–N). В случае 1,8-диарилнафталинов **7** значение ϕ_3 не превышает 4°, в то время как значения ϕ_3 , наблюдаемые для 4,5-диарилпроизводных ДМАН **8**, являются самыми высокими в серии. В результате этого искажения, *пери*-арильные ядра в соединениях **8** расположены ближе друг к другу, чем в соответствующих 1,8-диарилнафталинах **7** (см. расстояния R и r).

Влияние *пери*-аннелирования на геометрию 1,8-диарилнафталинового фрагмента не столь очевидно. В частности, расстояние N...N в перимидонах **5** (2.33–2.35 Å) значительно меньше, чем в соединениях **8** (2.73–2.78 Å); однако это не приводит к удалению *пери*-арильных заместителей в молекулах **5** друг от друга. Другими словами, так называемый «эффект прищепки» [15,139], характерный для *пери*-дизамещенных производных ДМАН, не проявляется. Подобно производным ДМАН **8**, 6,7-дифенилперимидон **5a** демонстрирует более высокие значения ϕ , ϕ_1 и ϕ_2 и более низкие значения R и r по сравнению с 1,8-дифенилнафталином **7a**. Напротив, бис(4-метоксифенил)производное **5c** менее искажено, чем родственное производное нафталина **7c** (Рисунок 3). Более того, гетеросистема **5c** более плоская, чем у самого 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP** [138]. Ранее было показано, что ди(нафталин-1-ил) производное протонной губки **8d** и 1,8-ди(нафталин-1-ил)нафталин [137] **7d** продемонстрировали более короткое пространственное расстояние r между центроидами копланарных ароматических колец (3.469 и 3.495 Å соответственно) по сравнению с соответствующими дифенильными аналогами. Нафталиновые кольца в **8d** более параллельны друг другу, чем фенильные ядра **8a**. Это связано с более сильными π - π -взаимодействиями

между *пери*-(α -нафтильными) заместителями. Та же тенденция наблюдается при сравнении структурных параметров в серии соединений **5a,c** и **6a** на основе DMP. Следует также отметить, что параметры ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 и τ в соединении *син*-**6b** значительно превышают параметры *анти*-*in*-конформера **6b**. Молекула *син*-**6b** является наиболее искаженной среди исследованных нами соединений. В серии *пери*-диарилпроизводных протонной губки *син*-4,5-ди(*м*-толил)- **8b** и *анти*-*out*-4,5-ди-(нафталин-2-ил)-ДМАН **8d** также были лидерами по аналогичным искажениям [15]. Углы поворота (θ) плоскостей *пери*-арильных колец относительно усредненной плоскости центрального перимидинового остова соединений **5** и **6** составляют 55–71°, что на 4–12° больше, чем в соответствующих диарилнафталинах.

2.3. Барьеры *син/анти*-изомеризации 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов [31]

Данные спектров ЯМР ^1H были использованы для определения соотношения между *син/анти* изомерами. *м*-Толильные производные **5b** и **6b** являются удобными моделями для изучения атропоизомерных превращений, поскольку сигналы C-метильных групп могут быть использованы в качестве реперных. Как видно из рисунков 5 и 6 в протонных спектрах обоих соединений, записанных при +20 °C, присутствуют два синглетных сигнала C-метильных групп различной интенсивности. Это указывает на присутствие как *анти*-, так и *син*-конформеров в растворе.

При отнесении сигналов C-метильных групп к тому или иному конформеру мы руководствовались рассуждениями Золтевича о спектре 1-(*м*-толил)-8-(нафталин-1-ил)нафталина [140]: «Структурные соотнесения стереоизомеров основаны на общеизвестном наблюдении, что протон, расположенный над ароматическим кольцом, экранируется. Метильная группа в положении 3 моноциклического кольца наших соединений будет в значительной степени испытывать экранирующий эффект А-кольца копланарного нафталина, когда она находится в *анти*-положении, но будет экранирована как А-, так и В-кольцами, когда она расположена в *син*-положении. Следовательно, сигнал метильной группы в *син*-изомере будет находиться в более сильном поле, чем в *анти*-структуре, и он

будет обнаружен в значительно более сильном поле, чем в простом модельном соединении, где такое экранирование отсутствует». На основании этого, в спектре 6-(*м*-толил)-7-(нафталин-1-ил) производного **6b** (Рисунок 6) сигнал при 1.44 м.д. был отнесен к *син*-изомеру, а более слабопольный сигнал при 2.03 м.д. к *анти*-форме. Таким образом, при +20 °С соотношение *син*-**6b**/*анти*-**6b** в растворе составляло $\sim 1.4 : 1$. Аналогичные рассуждения для соединения **5b** позволяют утверждать, что его раствор в CDCl₃ содержит *син*- и *анти*-изомеры в соотношении 1.1 : 1 (Рисунок 5). Следует отметить, что ЯМР ¹H спектр соединения **5b**, записанный при +20 °С, демонстрирует общий сигнал N-метильных групп и уширенные сигналы ароматических протонов. В отличие от этого, в спектре соединения **6b** наблюдалось удвоение всех сигналов.

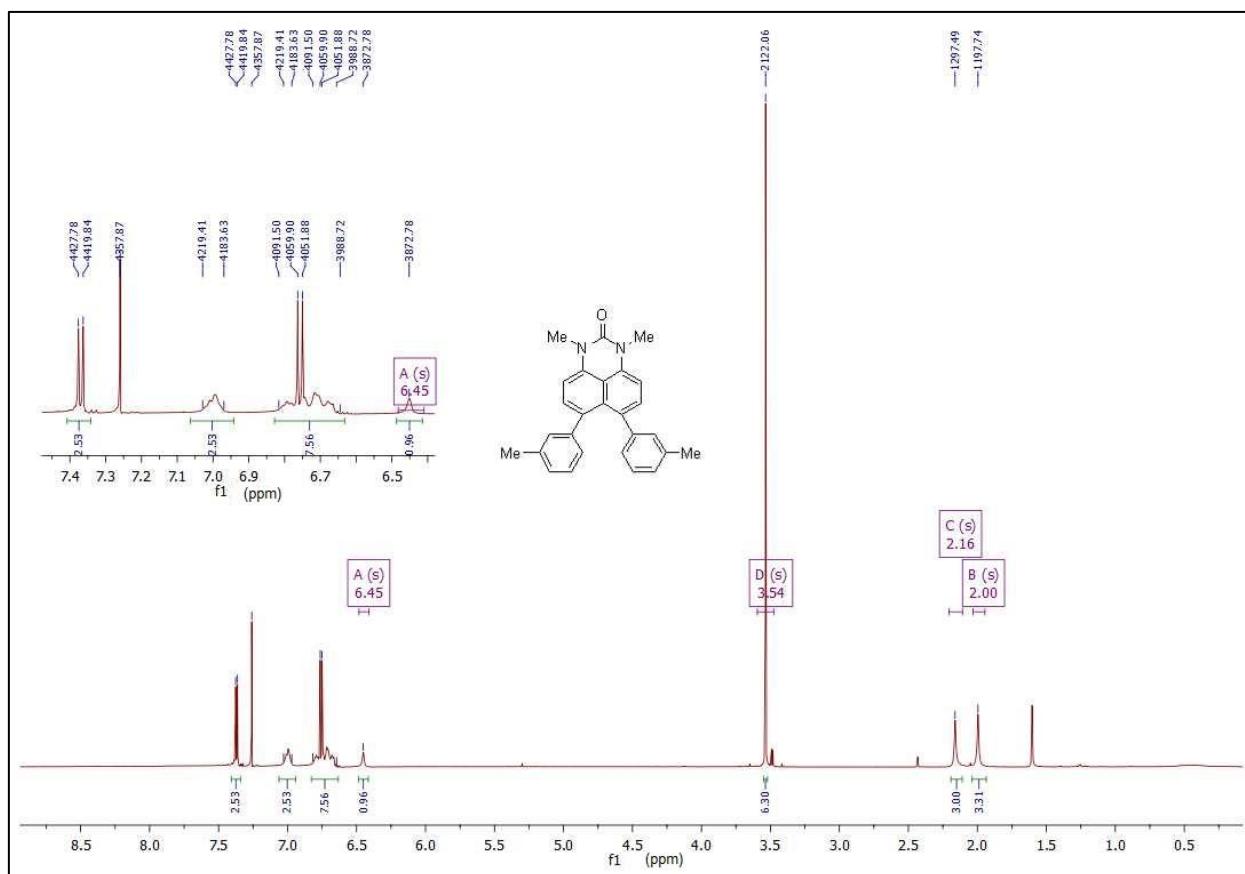


Рисунок 5 – ¹H ЯМР спектр соединения **5b** (600 МГц, CDCl₃, +20 °С).

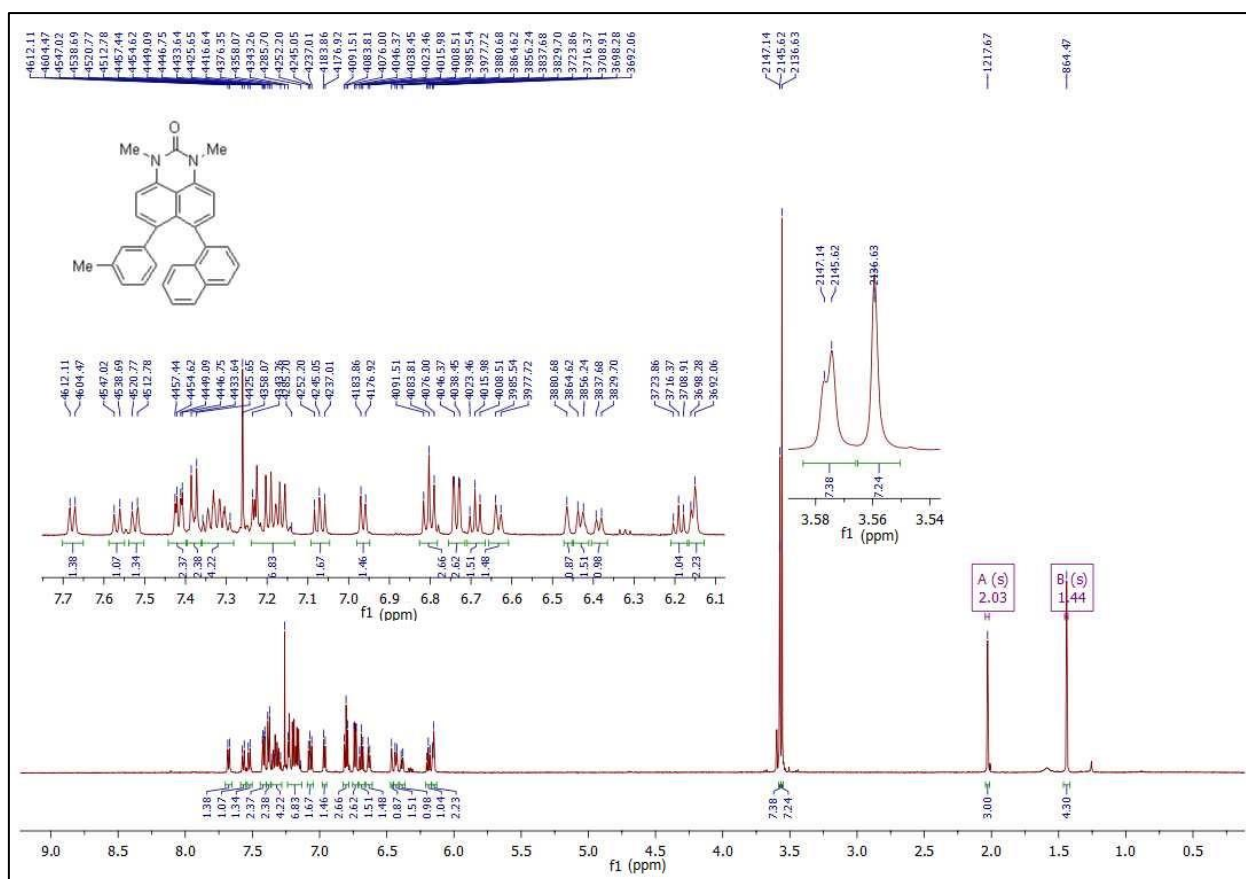


Рисунок 6 – ^1H ЯМР спектр соединения **6b** (600 МГц, CDCl_3 , +20 °С).

При понижении температуры до -55 °С сигналы протонов в ЯМР спектрах соединений **5b,f** и **6b** становились все более резкими и четкими (Рисунки 7–9). Постепенное повышение температуры изменяло спектральную картину: пики ароматических протонов «размывались», а синглеты С-метильных групп ротамеров сливались и расширялись.

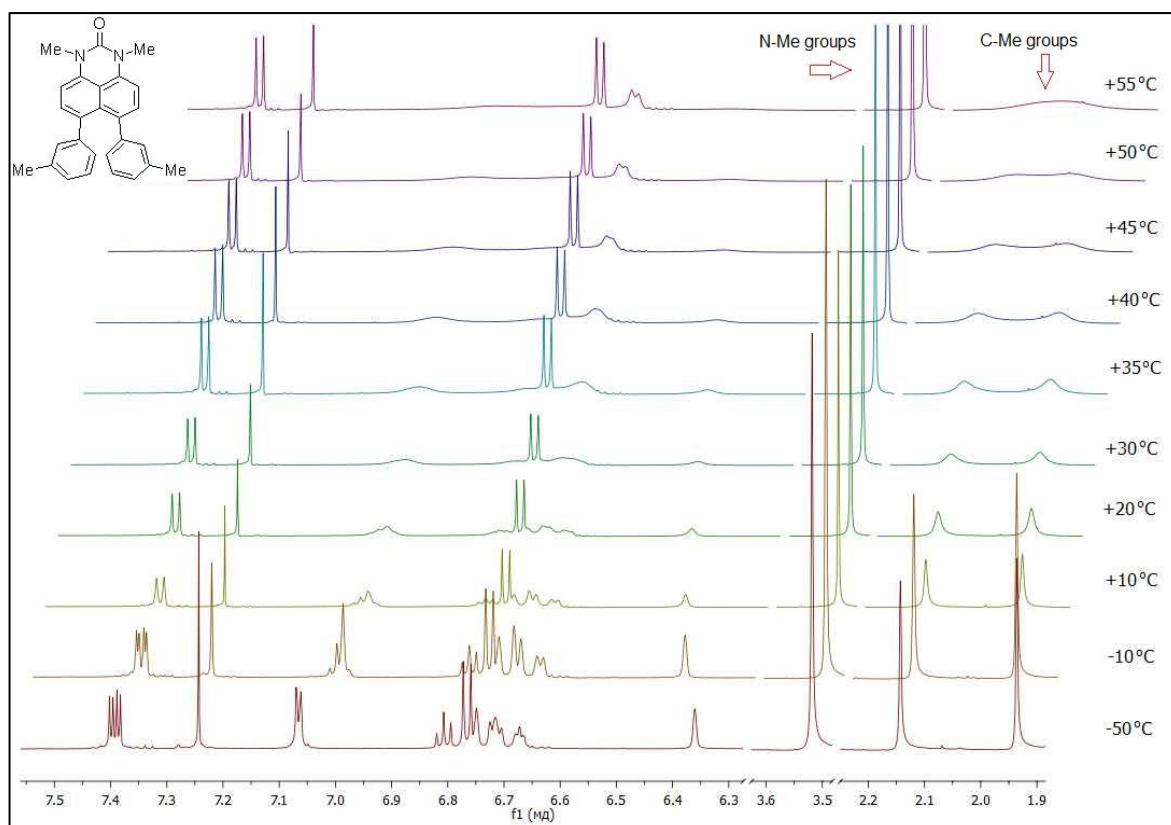


Рисунок 7 – ^1H ЯМР спектры соединения **5b** при разных температурах (CDCl_3 , 600 МГц).

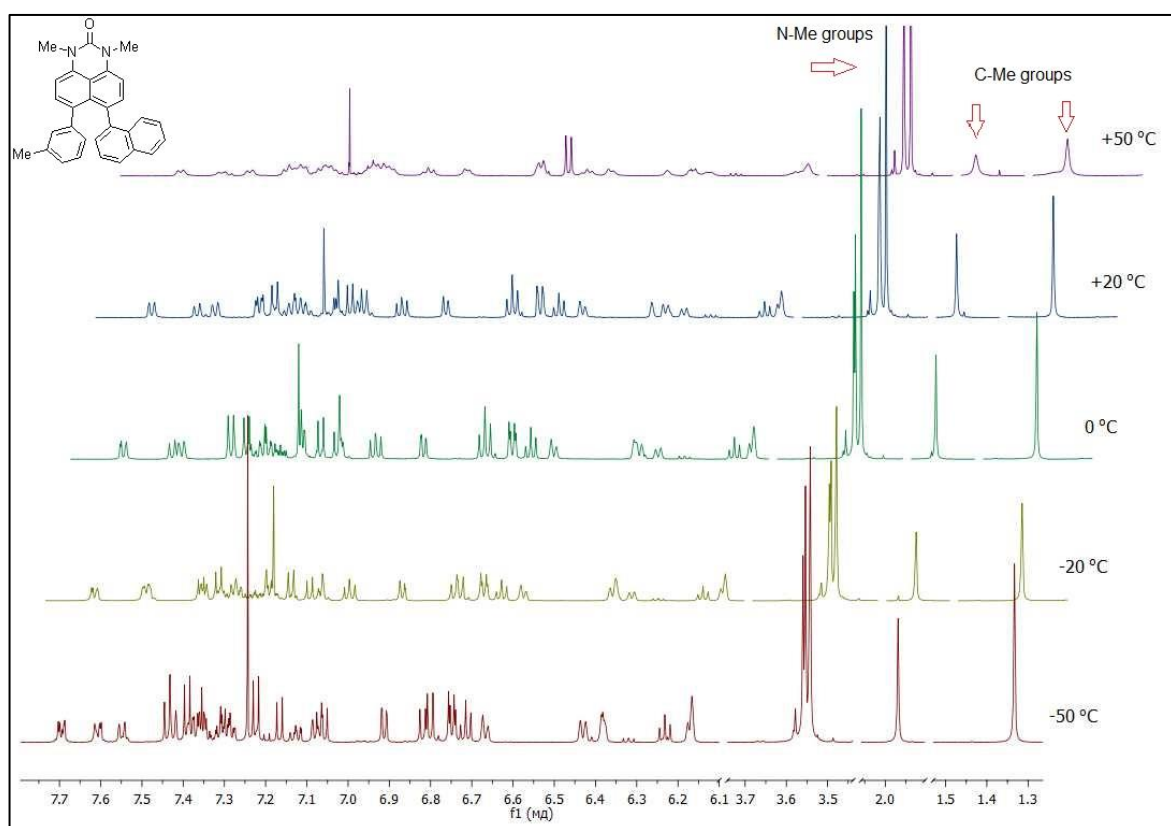


Рисунок 8 – ^1H ЯМР спектры соединения **6b** при разных температурах (CDCl_3 , 600 МГц).

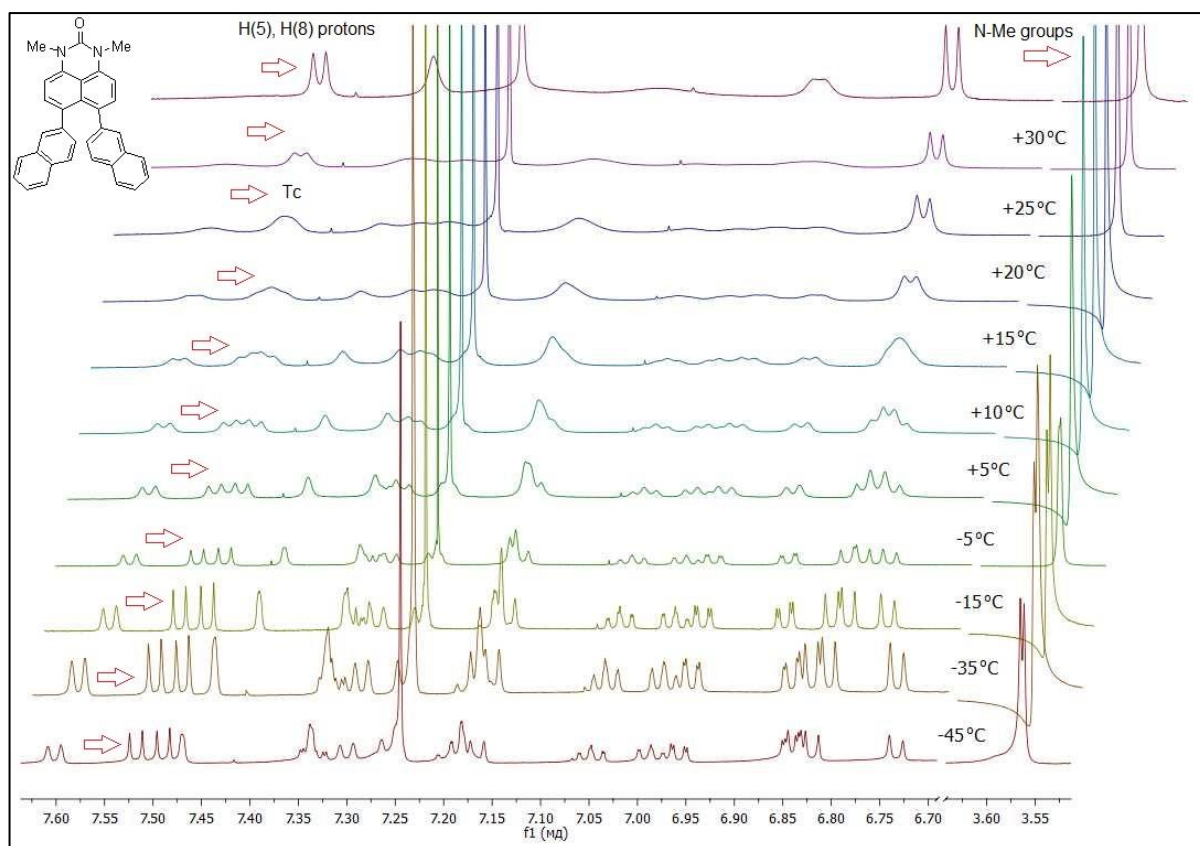


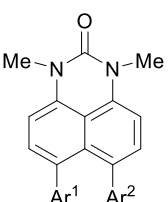
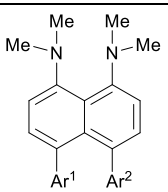
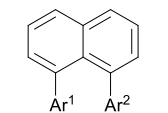
Рисунок 9 – ^1H ЯМР спектры соединения **5f** при разных температурах (CDCl_3 , 600 МГц).

На основе данных динамических ЯМР ^1H спектров мы смогли определить барьеры вращения соединений **5b** и **5f** методом коалесценции, используя уравнение Эйринга [141]. Полученные результаты собраны в таблице 9. Для сравнения в таблице 9 также приведены значения барьеров вращения для *пери*-диарилпроизводных нафталина **7** и 1,8-бис(диметиламино)нафталина **8**. В случае ди(*м*-толил)производного **5b** сигналы С-метильных группы коалесцировали при +50 °С (T_c – температура коалесценции) (**Рисунок 7**), а барьер *син/анти*-изомеризации, рассчитанный по уравнению Эйринга, составил 15.6 ккал·моль $^{-1}$. Это на 1.6 ккал·моль $^{-1}$ выше, чем для 4,5-ди(*м*-толил)-1,8-бис(диметиламино)нафталина **8b** [15]. В то же время, сообщалось об экспериментальном барьере вращения ~16 ккал·моль $^{-1}$ для 1,8-диарилнафталинов с заместителем в *мета*-положении арильного кольца (для обзора см. ссылку [1]). В частности, это значение для 1,8-бис(2-метилпиридин-4-ил)нафталина составляет 15.3 ккал·моль $^{-1}$. В случае соединения **6b** повышение температуры также привело к сближению сигналов С-метильных групп, но коалесценция при +55 °С не наблюдалась (**Рисунок 8**). Из этого можно сделать

вывод, что барьер атропоизомеризации этого соединения значительно выше, чем у соединения **5b**.

Спектр ЯМР ди(β-нафтил)производного **5f**, записанный при +30 °С (**Рисунок 9**), состоит из общего синглета N-метильных групп и очень размытой области сигналов ароматических протонов. По мере снижения температуры сигналы протонов становятся все более и более разрешенными; при –45 °С сигналы N-метильных групп расщепляются, а область слабого поля четко указывает на присутствие *син*- и *анти*-ротамеров в растворе. Как видно из спектров ЯМР ¹H соединения **5f** при различных температурах, дублетные сигналы при 7.49 и 7.52 м.д. с приблизительно одинаковой интенсивностью, принадлежащие протонам H(5,8), представляют собой удобную точку отсчета для определения барьеров *син/анти*-изомеризации. Слияние этих сигналов наблюдалось при +25 °С (**Рисунок 9**), а барьер вращения **5f** составил 15.3 ккал·моль^{–1}.

Таблица 9 – Экспериментальные и рассчитанные барьеры *син/анти*-изомеризации 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **5**, **6** и некоторых *пери*-диарилнафталинов

Соединение	Ar ¹ , Ar ²	Соотношение <i>син/анти</i> (CDCl ₃)	T _c , К	ΔG [#] ккал·моль ^{–1}			Лит.
				Эксп, ^a	Расч, ^b	Сим, ^c	
	<i>m</i> -Tol, <i>m</i> -Tol (5b)	1.1 : 1	323	15.6	16.1	15.5	[31]
	α-Naph, α-Naph (5d)	0 : 1	-	-	36.6	-	[31]
	β-Naph, β-Naph (5f)	1 : 1	298	15.3	16.8	15.1	[31]
	<i>m</i> -Tol, α-Naph (6h)	1.4 : 1	>328	-	18.2	-	[31]
	<i>m</i> -Tol, <i>m</i> -Tol	0.8 : 1	293	14.0	-	-	[15]
	β-Naph, β-Naph	1 : 1	268	14.0	-	-	[15]
	2-Метилпиридин-4-ил, 2-Метилпиридин-4-ил	1 : 1	300	15.3	-	-	[142]
	α-Naph, α-Naph	1:3.6	348	27 ^d	~20	-	[143]

^a Определено с помощью динамической ЯМР-спектроскопии методом коалесценции;

^b рассчитано с помощью квантово-химических методов; ^c рассчитано с помощью программы ЯМР симуляции: Р. Н. М. Budzelaar, gNMR, Version 5.0.6.0, 2006, данные для 298К; ^d скорость изомеризации обогащенного *анти*-ротамера этого соединения в CDCl₃ отслеживалась с помощью ЯМР ¹H спектра

В случае изомерного ди(α -нафтил)производного **5d** мы выделили из реакционной смеси только один из двух атропоизомеров, по-видимому, *анти*-**5d**. Нет очевидных доказательств присутствия второго ротамера в спектрах ЯМР ^1H , ^1H - ^1H COSY и ЯМР ^{13}C . В динамических спектрах ЯМР ^1H ди(α -нафтил)производного **5d** (Рисунок 10) отсутствуют заметные изменения, что может указывать на более высокий барьер вращения. Для сравнения, свободная энергия, необходимая для превращения *анти*-формы в *син*-форму 1,1':8',1''-тернафталина составляет 27 ккал·моль $^{-1}$ [143]. Для некоторых его производных этот параметр достигает значения 31.3 ккал·моль $^{-1}$ [1].

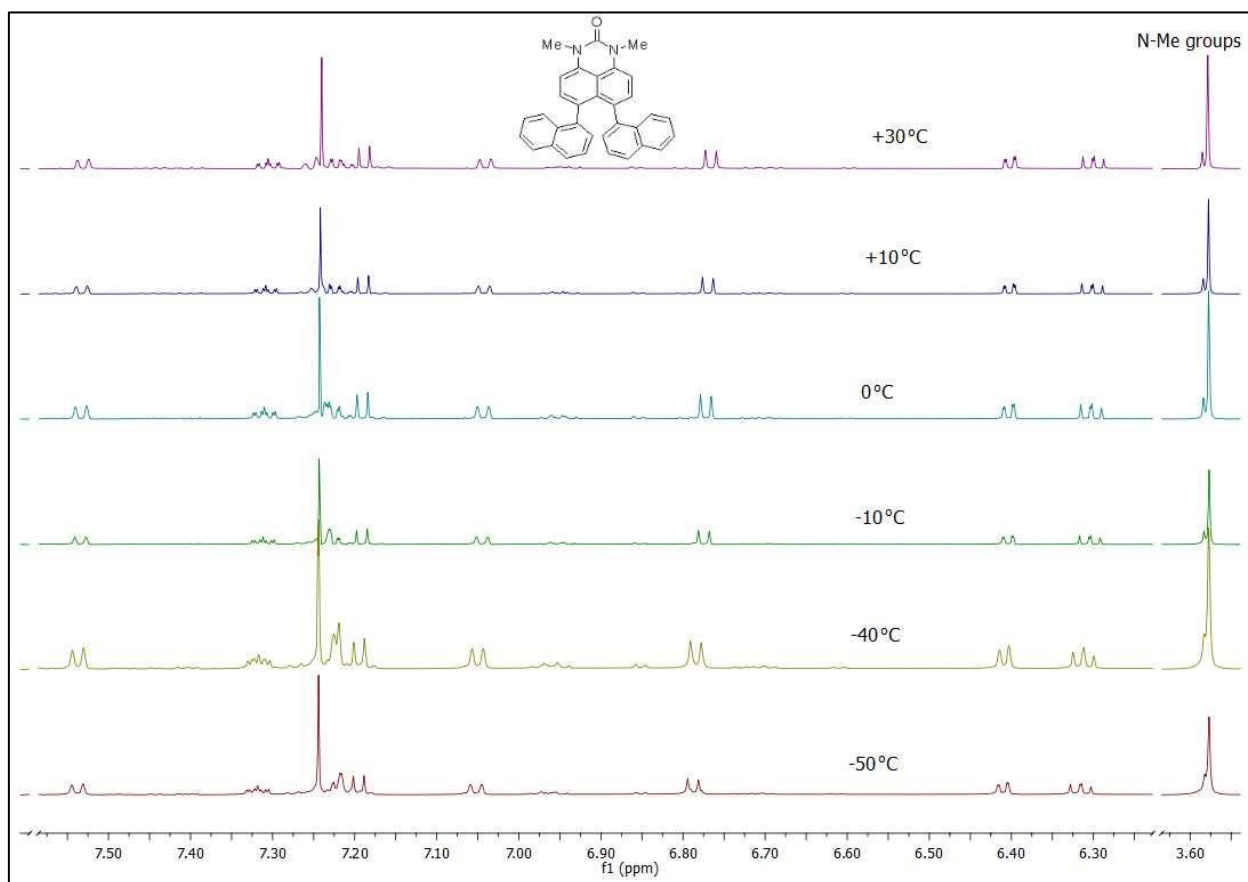


Рисунок 10 – ^1H ЯМР спектры соединения **5d** при разных температурах (CDCl_3 , 600 МГц).

Была выполнена динамическая ЯМР-симуляция для соединений **5b,f** с использованием программы моделирования gNMR (Р. Н. М. Budzelaar, gNMR, версия 5.0.6.0, 2006). Получена хорошая корреляция с экспериментальными значениями барьеров вращения (см. $\Delta G^\ddagger_{\text{сим.}}$, Таблица 9).

Для оценки барьеров вращения в случае соединений **5d** и **6b**, для которых ЯМР не дал четкой картины, были выполнены квантово-химические расчеты, используя обменно-корреляционный функционал PBE0 с базисным набором def2-SVP и дисперсионной поправкой D3(BJ). Сканирование релаксированной поверхности проводилось с использованием программного обеспечения ORCA 5.04, с учетом влияния растворителя (хлороформа) через модель CPCM. Вращательные барьеры вычислялись с помощью релаксированного сканирования вдоль одного из торсионных углов, соответствующих изомеризации, состоящего из девяти шагов одного шага в 4 градуса. Согласно расчетам, *син*-ротамеры ди(*м*-толил)- **5b** и ди(β -нафтил)производных **5f** на 0.5 и 0.3 ккал·моль⁻¹ стабильнее *анти*-ротамеров, соответственно. В случае 6-(*м*-толил)-7-(нафталин-1-ил)- **6b** и 6,7-бис(нафталин-1-ил)производных **5d** наиболее стабильным оказался *анти*-ротамер, на 0.3 и 1.3 ккал·моль⁻¹ соответственно. Теоретические барьеры *син/анти*-изомеризации для соединений **5b,f** и **6b** составили 16.1, 16.8 и 18.2 ккал·моль⁻¹, соответственно, а для **5d** он в два раза выше (36.6 ккал·моль⁻¹) и, очевидно, непреодолим при комнатной или даже слегка повышенной температуре. В ряду *пери*-диарилнафталинов только 1,8-ди(акридин-9-ильные) производные демонстрируют более высокий барьер вращения (> 43 ккал·моль⁻¹) [144]. Хотя теоретические значения барьеров изомеризации соединений **5** и **6** оказались несколько завышенными, расчеты, в принципе, хорошо коррелируют с данными динамической ЯМР-спектроскопии.

2.4. Оптические свойства [31]

Данные УФ спектров поглощения и флуоресценции арилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **3** и **5**, записанные в ДМСО, приведены в таблице 10 и на рисунке 11. Для сравнения с 1,8-нафталимидами см. таблицу 1. УФ-спектр **DMP** (Рисунок 11, *a*) характеризуется структурированной длинноволновой полосой поглощения с несколькими максимумами при 293–350 нм. Это поглощение соответствует $n\text{-}\pi^*$ переходу. Длинноволновые полосы поглощения соединений **3a** (Рисунок 11, *b*) и **3d,e,f,h** плохо структурированы, более интенсивны и смещены в красную область спектра с максимумами при 354–366 нм, независимо от природы арильного заместителя. Производные антрацена и пирена **3i,j** продемонстрировали

структурированные длинноволновые полосы (**Рисунок 11, с**). В случае **3i** батохромный сдвиг достигает 38 нм относительно **DMP**. Фактически, УФ-спектры **3i,j** хорошо согласуются с простой суммой спектров антрацена [145] или пирена [146] и **DMP**, показывая отсутствие значительного взаимодействия между этими фрагментами в основном состоянии, т.е. отсутствие переноса заряда между двумя хромофорами. Это отличает их от спектров антраценовых и пиреновых производных 1,8-нафталимида [65, 69]. УФ-спектр 6,7-дифенил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **5a** очень похож на спектр монофенильного производного **3a** (**Рисунок 11, d**), это также верно для пары **3d** и **5c**. Кроме того, следует отметить сходство спектров моно- и дифенильных производных перимидона и нафталимида.

Таблица 10 – Оптические свойства арилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она

Соед.	Ar ¹ , Ar ²	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, M ⁻¹ см ⁻¹)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Φ_{fl}
DMP	H, H	321 (10.38), 336 (9.23), 343 (8.87), 350 (8.56)	360, 374	794	0.072
3a	Ph, H	341 (13.97), 356 (13.70)	414	3935	0.554
3d	4-MeOC ₆ H ₄ , H	356 (13.12), 366 (13.37)	440	4595	0.339
3e	1-Naph, H	311 (12.00), 354 (11.75)	462	6603	0.242
3f	2-Naph, H	284 (6.49), 357 (17.21)	450	5789	0.607
3h	Хинолин-3-ил, H	286 (5.88), 357 (12.82)	505	8209	0.305
3i	Антрацен-9-ил, H	290 (4.33), 334 (13.18), 353 (16.26), 367 (12.71), 388 (9.62)	550	7591	0.040
3j	Пирен-1-ил, H	267 (15.45), 278 (23.30), 330 (19.35), 344 (22.92)	520	9839	0.295
5a	Ph, Ph	359 (17.66)	432	4707	0.288
5c	4-MeOC ₆ H ₄ , 4-MeOC ₆ H ₄	357 (19.20)	408	3501	0.402

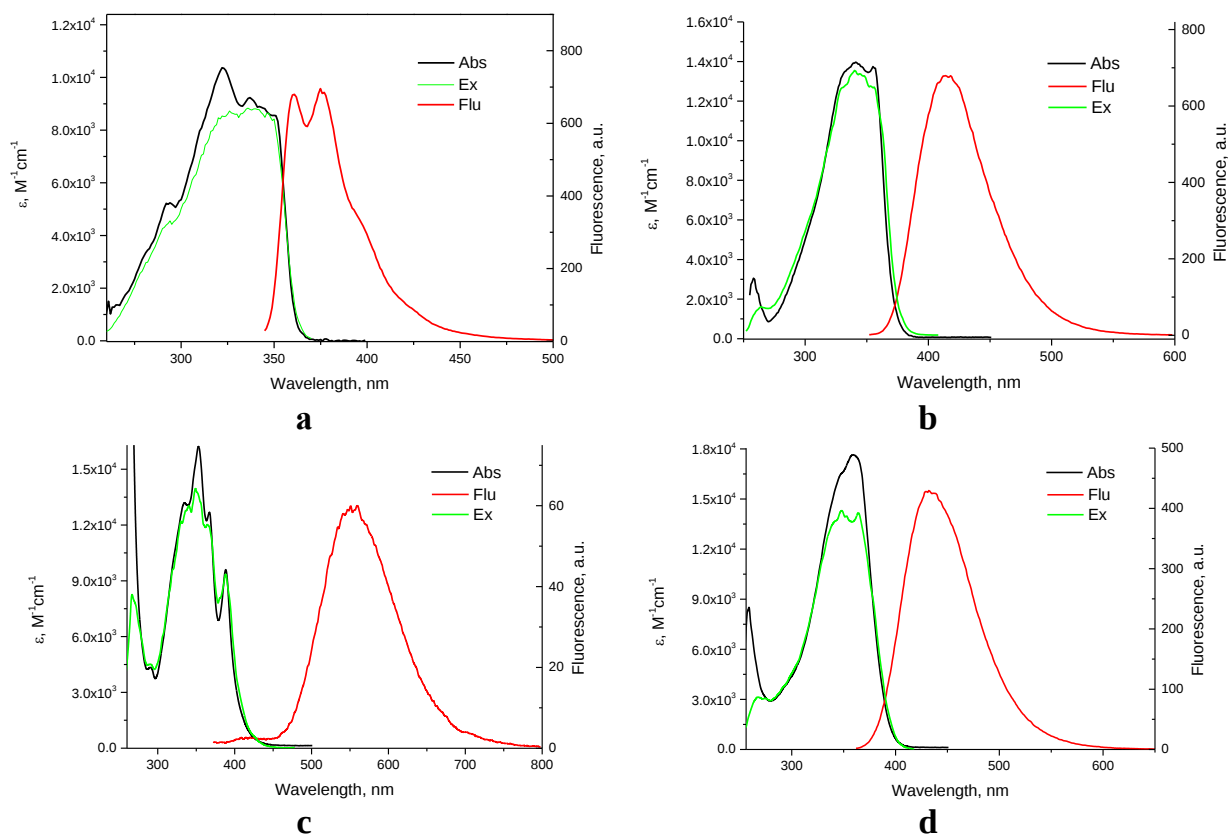


Рисунок 11 – Спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции **DMP** (а), **3a** (b), **3j** (c), **5a** (d) в ДМСО, $T = 293 \text{ K}$

Спектр испускания 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP** (**Рисунок 11, а**) характеризуется структурированными полосами с максимумами при 360 и 374 нм (квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{fl}} = 0.072$, Стоксов сдвиг 794 cm^{-1}). Известно, что *N*-бутил-1,8-нафталимид флуоресцирует в этаноле при 370 нм ($\Phi_{\text{fl}} = 0.04$) со Стоксовым сдвигом 2300 cm^{-1} [91]. Максимумы испускания соединений **3** варьировались от 414 до 550 нм, а цвет фотолюминесценции изменялся от синего до зеленого и желтого в зависимости от арильного заместителя (**Рисунок 11, Таблица 10**). Наиболее смещенные в красную область полосы испускания (505-550 нм) и наибольшие Стоксовы сдвиги ($7591\text{--}9839 \text{ cm}^{-1}$) были обнаружены для производных хинолина, антрацена и пирена **3h,i,j**. Квантовые выходы флуоресценции Φ_{fl} варьировались в широком диапазоне от 0.040 в случае антраценилпроизводного **3i** до 0.607 для β -нафтильного производного **3f**. Значение Φ_{fl} для соединения **3f** оказалось в два раза выше, чем у изомерного α -нафтилпроизводного **3e**.

Анализируя результаты, следует отметить сходство спектров флуоресценции фенил- **3a**, антранил- **3i**, пиренил- **3j** и дифенилпроизводных **5a** 1,3-диметилперимидона с аналогичными арилнафталимидами (см. **Таблицы 1 и 10**).

Максимумы испускания производных перимидона смещены в синюю область спектра всего на 6–18 нм. Квантовый выход флуоресценции соединений **3a** и **3j** на 0.22 и 0.16 единиц ниже, чем у 4-фенил- **O-5a** и 4-(пирен-1-ил)-1,8-нафталимида **O-30**, соответственно. В отличие от этого, 6,7-дифенилперимидон **3a** показывает более высокое значение Φ_{fl} , чем *перу*-дифенилнафталимид **O-110a** (Таблица 5), а квантовые выходы антрацен-9-ильных производных совпадают. По-видимому, внутримолекулярный перенос заряда (ICT) при фотовозбуждении возможен в 6-арил-1,3-диметилперимидонах, как и в арилнафталимидах, однако донором электронов в этом случае является перимидоновый остов. Направление переноса заряда от перимидона к (гет)арильному ядру подтверждается заметным bathochromным сдвигом λ_{max}^{fl} на 55 нм при переходе от β -нафтильного фрагмента в соединении **3f** к π -дефицитному хинолиновому фрагменту в **3h**. Замена арильных фрагментов на π -дефицитные гетарильные ядра в ряду 4-арилнафталимидов приводит к обратному результату – гипсохромному сдвигу (Таблицы 1, 3). Из таблицы 10 видно, что квантовые выходы арилпроизводных 1,3-диметилперимидона, как и в случае арилнафталимидов, зависят от эффективности сопряжения арильных фрагментов. Очевидно, что по сравнению с другими арильными заместителями, антраценильный остаток в соединении **3i** более ортогонален перимидиновому скелету, что приводит к заметному тушению флуоресценции. С этой точки зрения, уменьшение значений Φ_{fl} в ряду **3f** > **3a** > **3h** > **3j** > **3e** также логично.



Рисунок 12 – Флуоресценция растворов в ДМСО при облучении УФ-светом (365 нм), слева направо: **DMP**, **3a**, **3d**, **3e**, **3f**, **3h**, **3i**, **3j**, **5a**, **5c**

Таким образом, впервые синтезированы 6-арил- и 6,7-диарилпроизводные 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она по реакции Сузуки-Мияуры. Кристаллические структуры 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов сопоставлены со структурами соответствующих 1,8-диарилнафталинов и 4,5-диарил-1,8-

бис(диметиламино)нафталинов. Установлено, что расстояние $N \cdots N$ в 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онах значительно меньше, чем в 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталинах. Однако это не приводит к удалению *пери*-арильных заместителей друг от друга, так называемый «эффект прищепки» не проявляется. Среди изученных *пери*-диарильных производных нафталина, перимидона и 1,8-бис(диметиламино)нафталина, 6,7-бис(4-метоксифенил)производные 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она демонстрируют кратчайшее пространственное расстояние между копланарными ароматическими кольцами (3,356 Å). 1,3-Диметил-6-(нафтален-1-ил)-7-(*m*-толил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он является чрезвычайно редким примером *пери*-диарильного производного, кристаллы которого содержат молекулы как *анти*-, так и *син*-конформеров.

Экспериментально определенные и квантово-механически рассчитанные барьеры *син/анти*-изомеризации 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, как правило, превышают барьеры для аналогичных производных протонной губки и нафталина. Оптические свойства 6-арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов и флуорофорных 6-арил- и 6,7-диарил-1,8-нафталимидов схожи. Арильные производные 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она представляют собой перспективный класс флуорофоров для дальнейшего развития.

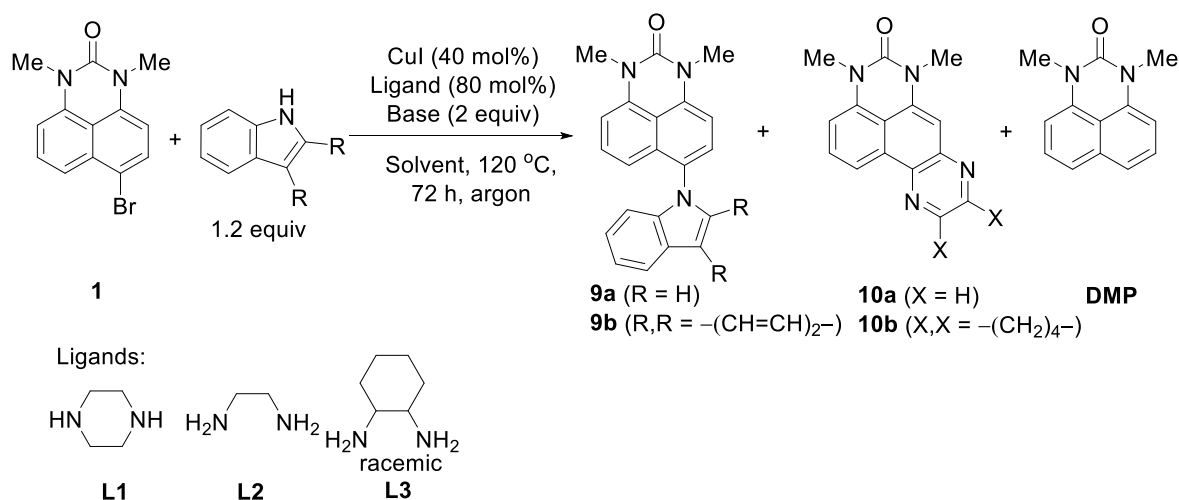
2.5. Синтез 6-гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов и пиразино[2,3-*f*]перимидинов по Ульману [32]

Учитывая широкое распространение индольного ядра в фармацевтике [147], а карбазольного ядра – в материаловедении, мы решили изучить *N*-арилирование индола и карбазола бромидом **1**. Интересно, что примеры *N*-арилирования индола 4-бромнафталимидом **O-4** в литературе отсутствуют. В Главе 1 на схеме 39 рассмотрены основные методы получения 4-(карбазол-9-ил)-1,8-нафталимидов – Pd-катализируемое кросс-сочетание по Бухвальду-Хартвигу [115, 148-150] и Cu-катализируемая конденсация Ульмана 4-бром-1,8-нафталимида **O-4** с соответствующим NH-гетероциклом [114,118]. Учитывая высокую стоимость палладиевых катализаторов и необходимых фосфиновых лигандов, мы выбрали

реакцию Ульмана для синтеза целевых 6-(индол-1-ил) и 6-(карбазол-9-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **9a,b**.

Ранее сообщалось, что N-арилирование индолов арилгалогенидами может быть осуществлено в каталитической системе CuI/диаминный лиганд [151]. Поэтому сначала мы провели N-арилирование индола с помощью 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1**, используя CuI, пиперазин в качестве лиганда **L1**, K₃PO₄ как основание и *o*-ксилол в роли растворителя (Таблица 11, опыт 1). В этих условиях целевой 6-(индол-1-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он **9a** был получен с выходом 20%. Использование ДМФА в качестве растворителя привело к увеличению выхода **9a** до 60% (опыт 2). Хорошо известно, что применение бидентатных лигандов: этилендиамина и циклогексан-1,2-диамина является ключевым направлением развития реакций, катализируемых медью [152,153]. Поэтому наш следующий эксперимент был проведен в присутствии этилендиамина **L2** (опыты 3,4). В этом случае, помимо соединения **9a**, неожиданно был выделен продукт аннелирования пиразинового кольца к исходной перимидиновой системе **10a**. Структура последнего была однозначно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 13, а). Реакция бромиды **1** с индолом в присутствии циклогексан-1,2-диамина **L3** протекала аналогично, давая индолилпроизводное **9a** в качестве основного продукта, а также 4,6-диметил-9,10,11,12-тетрагидро-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-он **10b** (опыты 5,6).

Таблица 11 – Взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с π -избыточными NH-гетероциклами



Опыт	R,R	Лиганд	Основание	Р-тель	Выход, %					1 ^a , %
					9a	9b	10a	10b	DMP	
1	H,H	L1	K ₃ PO ₄	о-Ксилол	20		-		-	72
2	H,H	L1	K ₃ PO ₄	ДМФА	60		-		-	10
3	H,H	L2	K ₃ PO ₄	ДМФА	39		22		15	16
4	H,H	L2	K ₂ CO ₃	ДМФА	14		1		5	78
5	H,H	L3	K ₃ PO ₄	о-Ксилол	52			9	-	32
6	H,H	L3	K ₃ PO ₄	ДМФА	18			-	-	75
7	-(CH=CH) ₂ -	L2	K ₃ PO ₄	о-Ксилол		15	16		11	23
8	-(CH=CH) ₂ -	L3	K ₃ PO ₄	о-Ксилол		15		21	12	49

^a Количество регенерированного бромиды **1** в процентах.

Взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с карбазолом в каталитической системе CuI/пиперазин/K₃PO₄/ДМФА не происходило. Этот результат вполне объясним, учитывая, что даже при использовании 4-бром-*N*-бутил-1,8-нафталимида с гораздо более подвижным бромом в качестве *N*-арилирующего агента, Cu-катализируемая реакция с карбазолом протекает только при 165 °С [118]. В то же время, использование этилендиамина **L2** в качестве лиганда привело к целевому 6-(карбазол-9-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-ону **9b** наряду с соединением **10a** (Таблица 11, опыт 7). Структура **9b** была однозначно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 13, *b*). Реакция в присутствии циклогександиамина **L3** привела к образованию соединений **9b** и **10b**, а также 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP** (опыт 8). Очевидно, последний является продуктом гидродебромирования исходного соединения **1**.

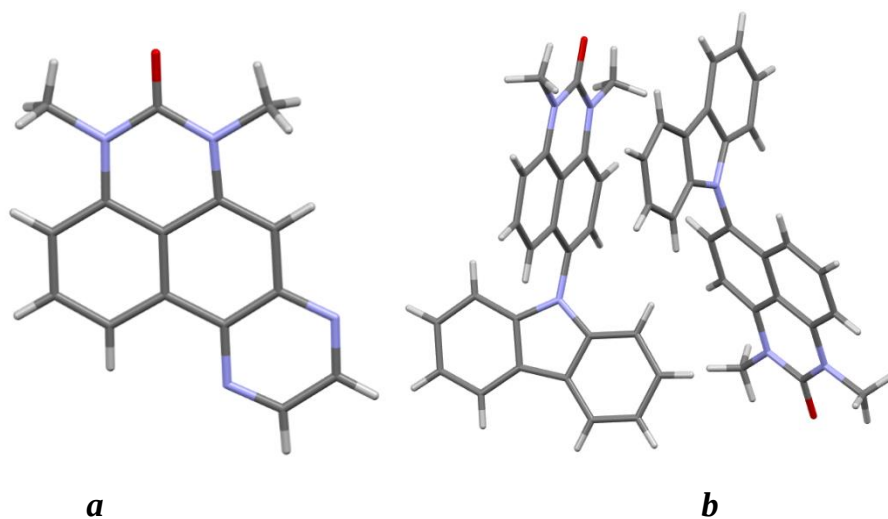


Рисунок 13 – Структуры соединений **10a** (CCDC 2528980) и **9b** (CCDC 2528976), две независимые молекулы в элементарной ячейке)

Сочетание 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с π -амфотерными гетероциклами: имидазолом, бензимидазолом и индазолом в каталитической системе CuI/K₃PO₄/ДМФА/**L1** или **L2** при 120 °С не протекало вовсе. Замена ДМФА на *o*-ксилол при использовании лиганда **L2**, позволила получить продукты N-арилирования имидазола **9c** и индазола **9d** с небольшими выходами 14 и 19%, соответственно (**Схема 56**). Основная масса исходного бромида **1** (~75%) была при этом регенерирована. Вероятно, низкие выходы соединений **9c,d** связаны с более низкой нуклеофильностью N-анионов π -амфотерных гетероциклов по сравнению с N-анионами π -избыточных гетероциклов..

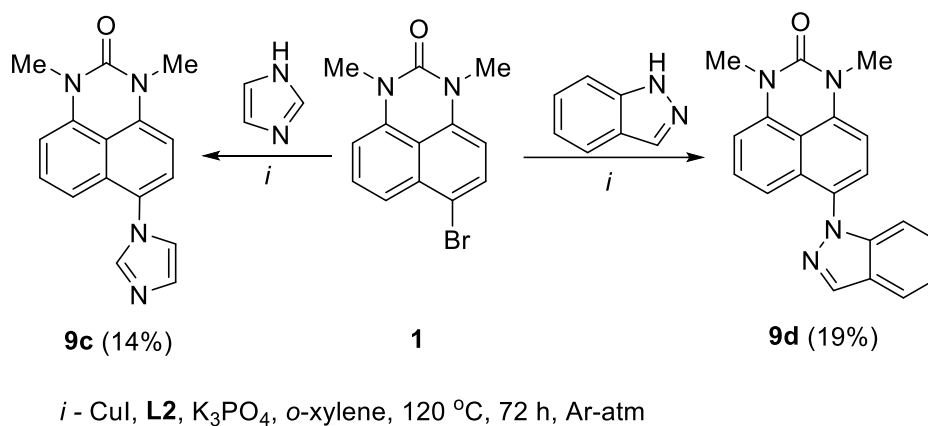


Схема 56

Ранее в исследованиях N-арилирования индола с использованием различных 1,2-диаминных лигандов в условиях медного катализа, Бухвальд отмечал нежелательное моно-N-арилирование циклогексан-1,2-диамина (до 17%) [151]. N-арилирование этилендиамина в качестве побочного процесса в литературе описано не было. Образование соединений **10**, по-видимому, включает два основных этапа: N-арилирование этилендиамина и последующее внутримолекулярное аминирование посредством активации ароматической *орто*-C–H связи. Примеры катализируемого медью аминирования арилгалогенидов широко представлены в литературе [152–160]. Согласно общепринятому для этих процессов механизму, алифатические амины сначала координируются с комплексом меди, после чего происходит депротонирование NH₂ группы даже слабыми основаниями (Cs₂CO₃, K₃PO₄).

Совершенно очевидно, что в обнаруженной нами трансформации этилендиамин играет двойную роль лиганда и нуклеофила. На основе приведенных

выше литературных данных и необходимостью координации меди с анионными лигандами при аминировании арилгалогенидов, мы предложили два возможных пути образования соединений **10** (Схема 57). В растворе активной частицей является комплекс **A** этилендиамина с CuBr. Первоначально он координирует еще одну молекулу диамина, образуя интермедиат **B** (*путь A*). Последний подвергается депротонированию, давая комплекс Cu^I **C** с амидным лигандом. Последующее окислительное присоединение к арилбромиду **1** приводит к образованию Cu^{III}-соединения **D**. Затем восстановительное элиминирование дает N-арилированный этилендиамин **E**. Второй возможный *путь B* включает реализацию механизма SET (single electron transfer) [154], в котором электрон переносится от богатого электронами интермедиата **B**, к арилбромиду **1**, давая ион-радикальную пару **F**, которая затем может быть превращена в N-арилэтилендиаминный Cu^I-комплекс **G**. Последний диссоциирует на соединения **A** и **E**. Таким образом, завершается первый этап превращения **1** → **10** либо по *пути A*, либо по *пути B*.

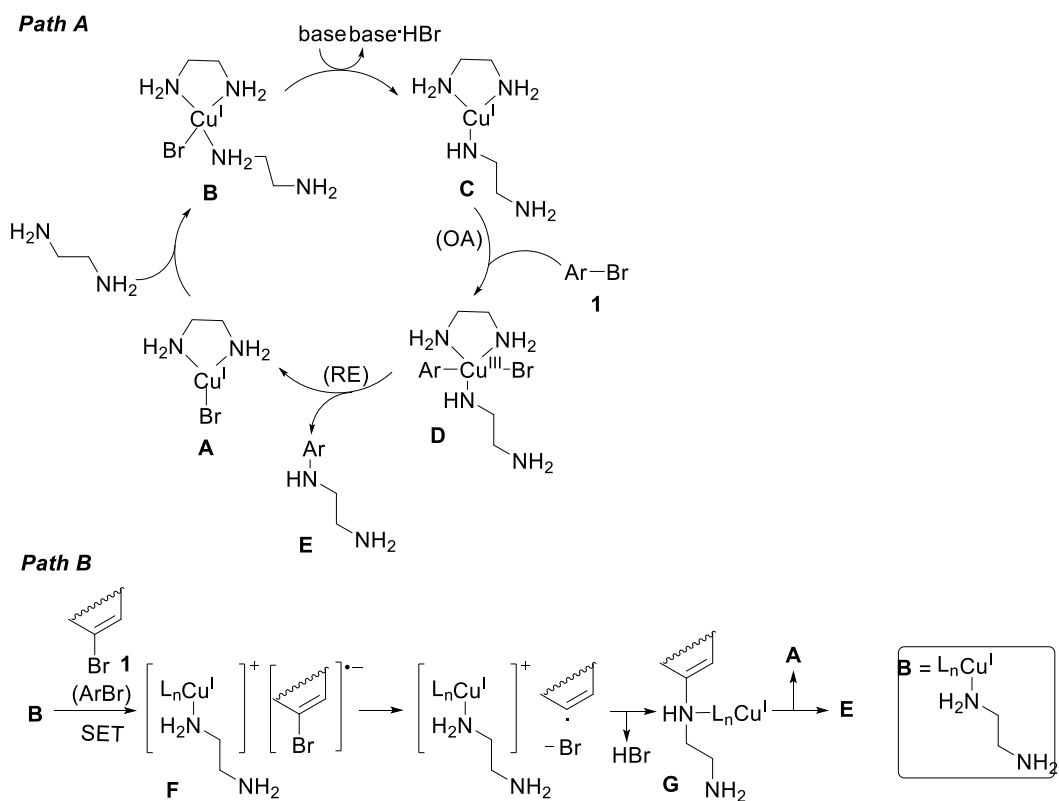


Схема 57

Что касается второго этапа превращения **1**→**10**, то он, по-видимому, представляет собой разновидность Cu-катализируемого *орто*-C-H аминирования под действием направляющей группы [161-165]. Обычно этот процесс катализируется Cu^{II} и следует по пути SET. Возникает первый вопрос о генерировании частиц Cu^{II} в исследуемом превращении **1**→**10**, поскольку реакция проводилась в инертной атмосфере с использованием прекатализатора CuBr. Согласно недавнему сообщению группы Хартвига [158], арилбромиды (например, *n*-фторбромбензол) способны окислять комплексы Cu^I до частиц Cu^{II} с одновременным образованием дегалогенированного арена (фторбензола). Мы предположили, что интермедиат **H** может быть окислен арилбромидом **1** до комплекса Cu^{II} **I** (Схема 58). Последующее восстановление комплекса **I** путем переноса одного электрона приводит к соединению Cu^I **J**, которое подвергается циклизации по *орто*-положению с участием первичной аминогруппы, давая интермедиат **K**. Последний стабилизируется с участием анион-радикала арилбромида, образуя циклический продукт **L** вместе с дебромированным ареном **DMP**. Далее промежуточное производное тетрагидропиразина **M** окисляется до соединения **10**.

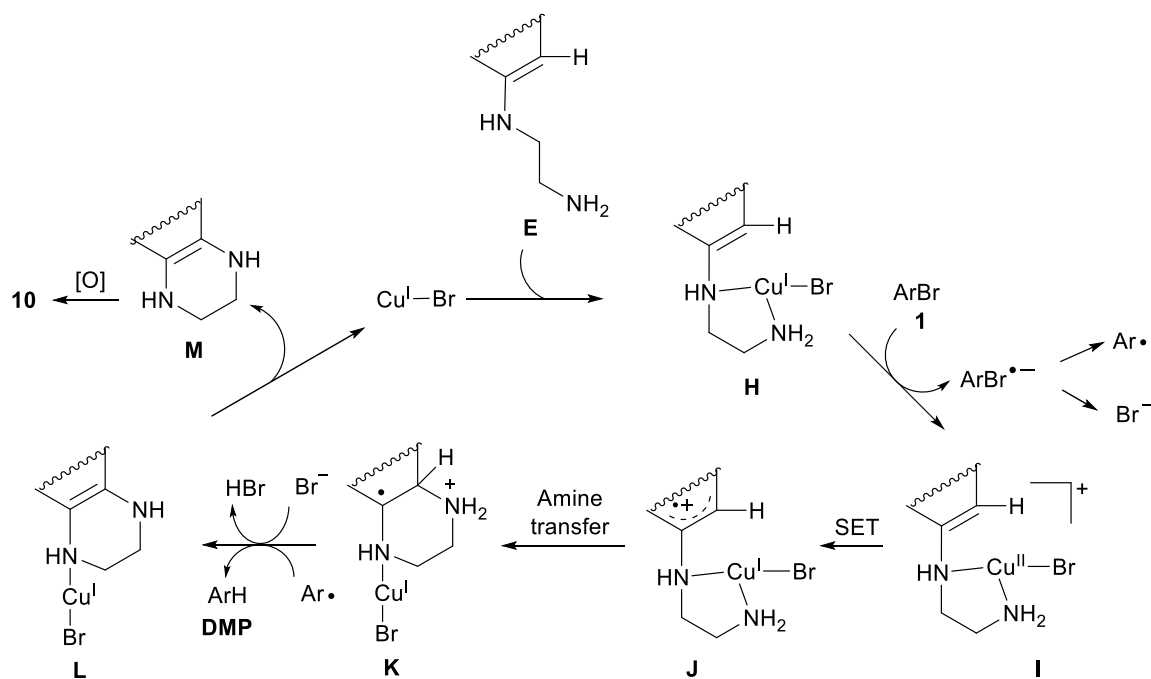
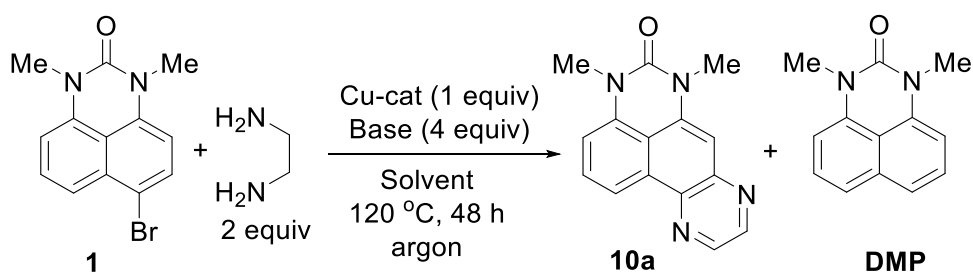


Схема 58

Таблица 12 – Оптимизация условий синтеза соединения **10a**

Опыт	Cu-кат.	Основание	Раств-ль	Выход, %	
				10a	DMP
1	CuBr	K ₃ PO ₄	ДМФА	14	60
2 ^a	CuBr	K ₂ CO ₃	ДМФА	5	25
3	CuBr (6 экв.)	K ₂ CO ₃	ДМФА	22	61
4	CuBr	K₂CO₃	ДМСО	38	27
5	CuBr	K ₃ PO ₄	ДМСО	21	65
6	CuI	K ₂ CO ₃	ДМСО	34	37
7	CuSO ₄	K ₂ CO ₃	ДМСО	13	34
8	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	K ₂ CO ₃	ДМСО	27	10
9	CuBr Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	K ₂ CO ₃	ДМСО	37	44

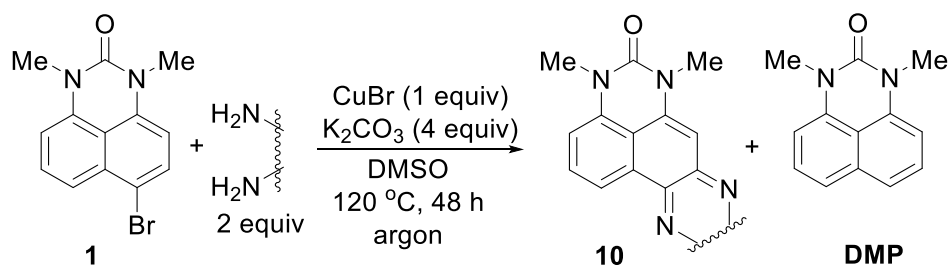
^a 38% исходного соединения **1** было регенерировано.

Насколько нам известно, соединение **10a** является производным неизвестной гетероциклической системы пиазино[2,3-*f*]перимидина. Хиназолино[5,4-*ab*]феназины, представителем которых является соединение **10b**, упоминаются в одном патенте [166]. В то же время, пиазино- и хиноксалино-аннелированные 1,8-нафталимиды были синтезированы другими способами и проявили ингибирующую активность в отношении топоизомеразы I, противоопухолевую активность и активность фоторасщепления ДНК [167-170]. 1,8-Нафталимиды, конденсированные с (гетеро)ароматическими кольцами, изучались также как гиперфлуоресцентные красители и полупроводниковые материалы [116,148,150,171]. Мы не нашли в литературе никаких аналогий с обнаруженной нами трансформацией **1** в **10** и решили изучить область её применения. Были опробованы различные соли меди I и II, основания и растворители с целью оптимизации условий синтеза соединения **10a** (Таблица 12). Во всех случаях реакция 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с этилендиамином давала как соединение **10a**, так и **DMP**. Наилучший выход соединения **10a** (38%) был получен в каталитической системе CuBr/K₂CO₃/ДМСО

(Таблица 12, опыт 4). Добавление нитрата железа(III) в качестве со-окислителя к указанной каталитической системе не привело к увеличению выхода соединения **10a** (37%) (опыт 9).

Для выяснения границ применимости метода мы осуществили реакции бромида **1** с различными диаминами (Таблица 13). Использование 1,2-диаминопропана в качестве нуклеофила (Таблица 13, опыт 1) привело к образованию неразделимой смеси изомерных пиразино[2,3-*f*]-перимидинов **10c** и **10c'** с общим выходом 57% (соотношение 2:1). Однако выбрать, какой из изомеров **10c,c'** преобладает, не представляется возможным. Реакция **1** с N,N'-дибензилэтан-1,2-диамином не протекает (опыт 2). Этот результат согласуется с литературными данными, согласно которым наличие объемных заместителей при атомах азота в 1,2-диаминах приводит к снижению каталитической активности [152,172]. Взаимодействие бромида **1** с циклогексан-1,2-диамином дает соединение **10b** с выходом 44% (опыт 3). Ароматические *орто*-фенилендиамин и 1,2-диаминонафталин вступают в аналогичные превращения, давая 4,6-диметил-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-он **10d** (20%) и соединение **10e** (14%), соответственно, с более низкими выходами (опыты 4,5). В реакции с 1,2-диаминонафталином можно было ожидать образования двух изомерных продуктов **10e,e'**. Однако на основании данных ЯМР ^1H и ^{13}C , ^1H - ^1H COSY и NOESY полученному соединению была приписана структура **10e**. Реакция не протекала при использовании 4,5-диаминопиримидина (опыт 6). Как видно из таблицы 13, во всех случаях гетероаннелирование сопровождалось гидродебромированием соединения **1** и образованием **DMP**. Ароматические амины обладают более высокой NH-кислотностью и легче окисляются, чем алифатические амины. Оба фактора должны способствовать механизму SET N-арилирования (Схема 57, путь B). Однако ароматические диамины менее нуклеофильны, чем алифатические. Наблюдаемое снижение выходов продуктов гетероциклизации **10** при использовании ароматических диаминов больше соответствует реализации механизма OA-RE (путь A).

Таблица 13 – Каталитическое взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с различными 1,2-диаминами



Опыт	Диамин	Выход, %		1 ^a , %
		10	DMP	
1	 racemic	 total 57%, 2:1 ratio	12	-
2	 PhH ₂ C-NH-CH ₂ -NH-CH ₂ -Ph	реакция не протекает		90
3	 racemic	 10b (44%)	20	-
4	 H ₂ N-NH ₂	 10d (20%)	42	29
5	 H ₂ N-NH ₂	 10e (14%) 10e'	21	52
6	 H ₂ N-NH ₂	-	-	92

^a Количество регенерированного бромида **1** в процентах.

Мы показали, что некоторые другие арилбромиды также подвергаются аналогичной трансформации. Так, 4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталин **11a** при взаимодействии с этилендиамином в каталитической системе CuBr/K₂CO₃/ДМСО превращался в ранее неизвестный N⁶,N⁶,N⁷,N⁷-тетраметилбензо[*f*]хиноксалин-6,7-диамин **12a** с выходом 5% (Схема 59). Каталитическая система (ii) Cu(OAc)₂·H₂O/K₂CO₃/ДМСО оказалась более эффективной, давая соединение **12a** с выходом 34%. 4-Бром-N,N-диметиланилин **11b** также оказался подходящим субстратом для изучаемого превращения, давая малоизученный 6-(диметиламино)хиноксалин **12b** [173,174]. Наши попытки провести аналогичную циклизацию с использованием 4-броманизола и 4-бромоацетанилида оказались безуспешными. В обоих случаях были получены сложные неразделимые смеси продуктов.

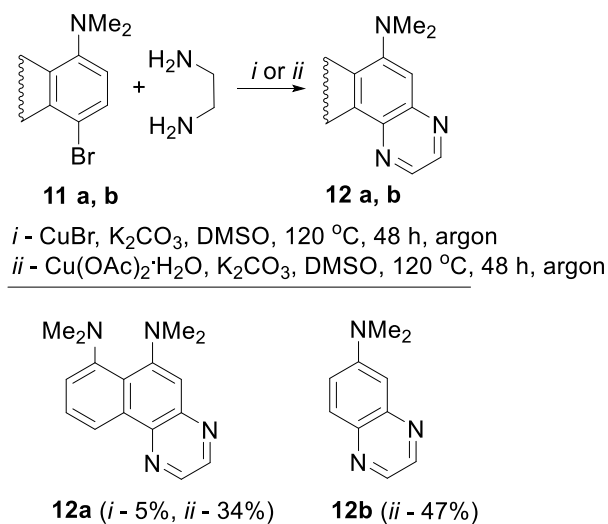


Схема 59

В отличие от π -избыточных арилбромидов, 1-бромнафталин **11c** и 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимид **11d** продемонстрировали реакционную способность другого типа. Медь-катализируемая реакция арилбромидов **11c,d** с этилендиамином привела к двойному N-арилрованию последнего, в результате чего были получены N,N'-диарилэтан-1,2-диамины **13a** и **13b**, соответственно (Схема 60). В реакции соединения **11d** с этилендиамином также был выделен продукт гидродебромирования – 1,8-нафталимид **NI**.

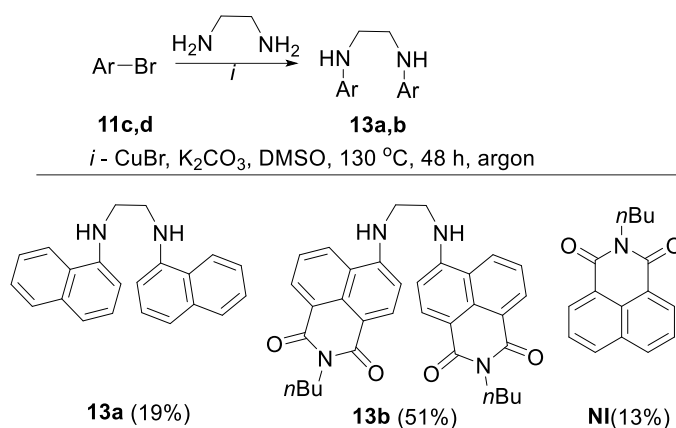


Схема 60

Полученные результаты можно интерпретировать на основе потенциалов ионизации используемых субстратов, поскольку механизм SET, представленный на схеме 58, предполагает, что субстрат должен легко окисляться. Из анализа данных таблицы 14 следует, что гетероциклизация в производные пиразина происходила только для субстратов с потенциалами ионизации, не превышающими 7.33 эВ. Очевидно, что π -избыточные субстраты легко образуют промежуточные катион-радикалы типа **J**. В случае арилбромидов с более высокими потенциалами ионизации (> 8.09 эВ) реакция либо останавливается на стадии N-арилирования этилендиамина с образованием соединения **13**, либо дает сложные смеси продуктов.

Таблица 14 – Потенциалы ионизации некоторых соединений

Соединение	Потенциал ионизации, эВ	Метод ^a	Лит.
2,3-Дигидроперимидины	6.85-6.90	PE	[35]
1,8-Бис(диметиламино)нафталин	6.45 ± 0.02	PE	[175]
4-Бром-N,N-диметиланилин (11b)	7.33	CTS	[176]
N,N-Диметиланилин	7.15	PE	[177]
4-Броманизол	8.11 ± 0.03	PE	[177]
4-бромацетаниlid	8.17 ± 0.03	EI	[178]
1-бромнафталин (11c)	8.09	PE	[179]
1,8-Нафталимид (NI-H)	8.68 ± 0.05	PE	[180]

^a PE – фотоэлектронная спектроскопия, EI – электронный удар, CTS – спектры переноса заряда.

2.6. Оптические свойства 6-гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов и пиразино[2,3-*f*]перимидинов [32]

Изучены УФ-спектры поглощения и флуоресценции синтезированных соединений. Спектральные данные 6-гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **9a,b** и некоторых родственных соединений представлены в таблице 15 и на рисунке 14. Спектры поглощения 6-гетарилпроизводных **9a,b** похожи на спектр самого 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP** (см. Таблицу 10). Однако интенсивная флуоресценция соединений **9a,b** указывает на то, что длинноволновая полоса поглощения в их спектрах связана с $\pi \rightarrow \pi^*$, а не с $n \rightarrow \pi^*$ переходом [95]. Она менее структурирована и более интенсивна по сравнению с **DMP**. УФ-спектр производных **9a,b** не содержит полосы переноса заряда. Этот факт указывает на отсутствие значительного взаимодействия между перимидиновым и гетарильным фрагментами в основном состоянии. То есть, между двумя хромофорами отсутствует перенос заряда. В отличие от этого, в спектре 4-(карбазол-9-ил)-*N*-метил-1,8-нафталимида **O-88a** полоса ICT наблюдается при 402-414 нм [115].

Таблица 15 – Оптические свойства 6-гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **9a,b** и аналогичных соединений

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1}	Φ_{fl}	Р-тель	Лит.
9a	282 (13.5), 338 (22.2), 353 (22.7)	394 ^a	2948	0.57 ^b	ДМСО	[32]
9b	294 (17.2), 340 (18.5), 352 (14.8)	398 ^a	3283	0.69 ^b	ДМСО	[32]
Карбазол	338	358	1652	-	EtOH	[181]
O-88a	414	556	6169	0.029	CH ₂ Cl ₂	[115]
	402	440	2148	0.895	<i>n</i> -Гексан	

^a Возбуждение при 330 нм. ^b рассчитано относительно антрацена в EtOH ($\Phi_{\text{fl}} = 0.28$).

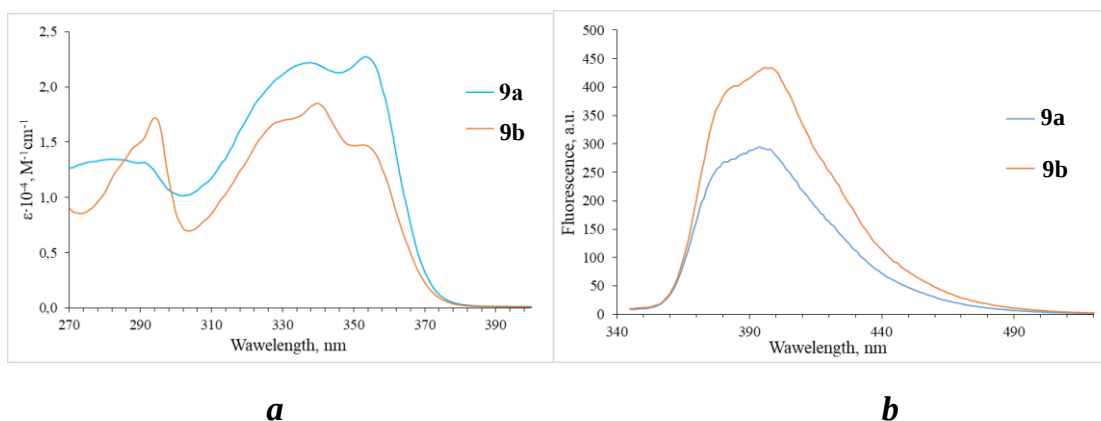


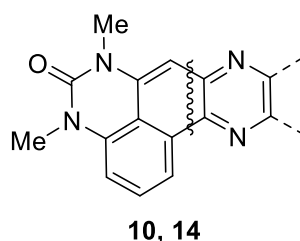
Рисунок 14 – Спектры поглощения (a) и флуоресценции (b) 6-гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **9a,b**

Карбазол является флуоресцентным соединением с пиком испускания при 358 нм [181]. Максимумы испускания 6-(индол-1-ил)- и 6-(карбазол-9-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **9a,b** составляют 394 и 398 нм, соответственно (цвет фотолюминесценции - синий). Стоксовы сдвиги находятся в диапазоне от 2948 до 3283 см⁻¹. В случае нафталимида **O-88a** ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ 556 нм, CH₂Cl₂) флуоресценция характеризуется увеличенным Стоксовым сдвигом 6149 см⁻¹. Квантовый выход флуоресценции **9b** в полярном ДМСО оказался в 24 раза выше, чем у соединения **O-88a** в CH₂Cl₂. Обе молекулы “скручены” в основном состоянии, т.е. двугранные углы между усредненными плоскостями фрагментов перимидона или нафталимида и карбазола равны 72° (**Рисунок 13, b**) и 71°, соответственно. Известно, что подобное взаимное расположение донора и акцептора способствует переносу заряда, вызывая сильный сольватохромизм флуоресценции и значительные стоксовы сдвиги. В соответствии с этим, нафталимид **O-88a**, состоящий из сильно π -дефицитного и существенно π -избыточного ароматических ядер, как уже говорилось, имеет ICT полосу при 402-414 нм. Перимидиновое кольцо **9b** – π -амфотерно, и перенос заряда между двумя хромофорами в основном состоянии не наблюдается. Увеличение же интенсивности флуоресценции соединения **9b** может достигаться за счет планаризации фрагментов в возбужденном состоянии.

Спектры поглощения и флуоресценции соединений **10** представлены в таблице 16 и на рисунках 15 и 16. В УФ-спектрах соединений **10a-c**, помимо полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода (320–350 нм), наблюдается широкая неструктурированная полоса внутримолекулярного переноса заряда (ICT) с λ_{max} 420 нм (**Рисунок 15**). Эта полоса,

очевидно, соответствует переносу заряда от перимидинового к пиазиновому фрагменту. Бензоаннелирование приводит к углублению цвета соединений **10d,e** и сдвигу их длинноволновых максимумов поглощения в красную область на 60 нм. В случае производного **10e** дополнительное бензоаннелирование не сдвигает полосу ИСТ относительно **10d**, но приводит к увеличению ее интенсивности. Для сравнения, в УФ-спектре хиноксалино-аннелированного 1,8-нафталимида **15** полоса переноса заряда отсутствует [169].

Таблица 16 – Оптические свойства соединений **10**, **14** и аналогичного производного 1,8-нафталимида **15** в ДМСО



Соед.	Структура	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм ^a	СТОКСОВ сдвиг, cm^{-1}	Φ_{fl} ^b
10a		285 (17.5), 326 (8.4), 336 (8.9), 419 (9.0)	484	3205	0.94
10b		290 (14.8), 325 (6.3), 335 (6.3), 421 (8.4)	475	2700	0.97
10c		285 (25.6), 322 (14.3), 335 (13.7), 420 (12.8)	482	3063	0.79
10d		313 (34.0), 481 (14.0)	552	2674	0.45
10e		296 (60.1), 331 (41.6), 482 (30.0)	539	2194	0.71
14		314 (7.1), 500 (6.1)	610	3607	0.13
15		374 (4.57) [172] ^c	430	3482	0.0007

^a Возбуждение при 330 нм; ^b рассчитано относительно антрацена в EtOH ($\Phi_{\text{fl}} = 0.28$);

^c в растворе EtOH.

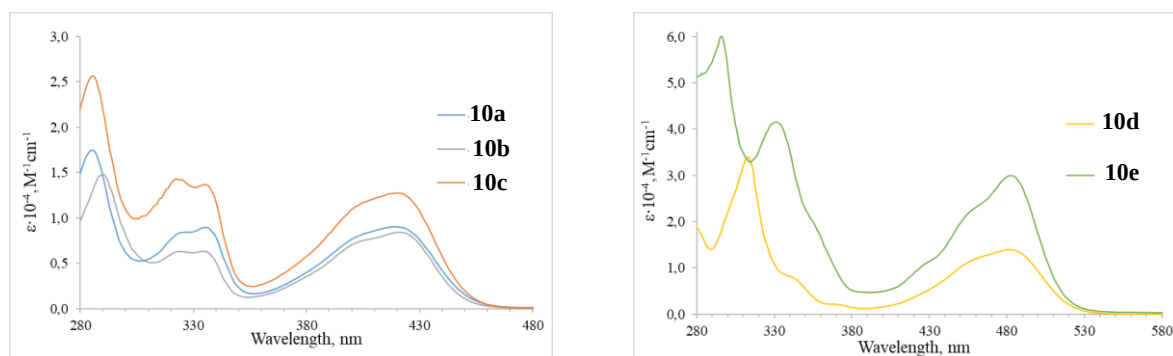


Рисунок 15 – УФ спектры соединений **10** в ДМСО

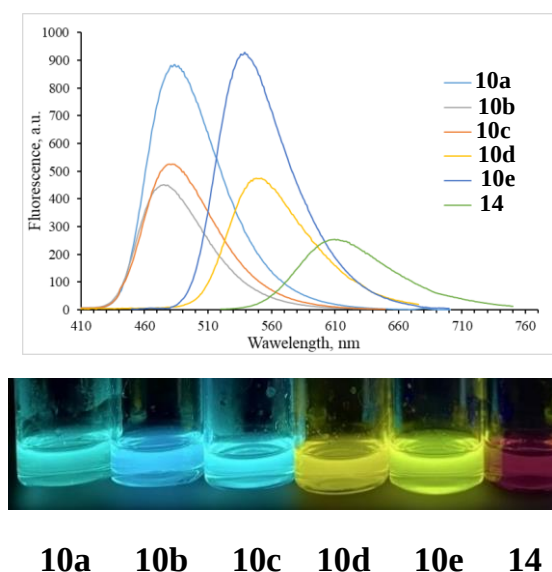


Рисунок 16 – Спектры флуоресценции соединений **10** и **14** в ДМСО

В спектрах испускания соединений **10** максимумы флуоресценции наблюдаются при 475–552 нм и смещены на 54–73 нм в красную область по сравнению с максимумами поглощения (**Рисунок 16**). Спектры характеризуются умеренными Стоксовыми сдвигами и высокими квантовыми выходами, которые в случае соединений **10a,b** достигают значений 0.94–0.97.

Мы исследовали сольватохромизм соединений **10a** и **10d** (**Таблица 17**, полярность растворителя увеличивается сверху вниз). Как видно из таблицы 17 и рисунка 17, полярность растворителя оказывает незначительное влияние на спектры поглощения. Напротив, максимумы флуоресценции **10a,d** с увеличением полярности растворителя смещаются батохромно на 50–54 нм. Стоксов сдвиг также увеличивается в этом направлении. Это указывает на увеличение дипольного момента в соединениях **10** в возбужденном состоянии. Рентгеноструктурные данные

позволили нам оценить разницу в дипольных моментах возбужденного и основного состояния соединения **10a** с помощью уравнения Липперта-Матаги [115,182] примерно в 6.3 D. Достаточно большое изменение дипольного момента при возбуждении типично для фотоиндуцированных процессов внутримолекулярного переноса заряда. Наиболее заметное изменение максимумов флуоресценции соединения **10a** наблюдается при переходе от ДМСО к этанолу. Это, по-видимому, связано не только с увеличением полярности растворителя, но и с образованием водородных связей N...H-O между азагруппами соединения **10a** и молекулами этанола.

Таблица 17 – Оптические свойства соединений **10a,d** в различных растворителях

Растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм ^a		Стоксов сдвиг, cm^{-1}		Φ_{fl}^b	
	10a	10d	10a	10d	10a	10d	10a	10d
Толуол	423 (6.5)	480 (22.8)	452	507	1517	1109	0.70	0.33
ТГФ	418 (9.5)	477 (27.9)	460	520	2184	1733	0.75	0.41
CHCl_3	422 (10.1)	-	466	-	2237	-	0.50	-
MeCN	415 (7.5)	475 (10.8)	475	536	3043	2396	0.80	0.44
ДМСО	419 (9.0)	481 (14.0)	484	552	3205	2674	0.94	0.45
EtOH	415 (13.5)	473 (6.2)	506	557	4333	3188	0.79	0.48

^a Возбуждение при 340 нм; ^b рассчитано относительно антрацена в EtOH ($\Phi_{\text{fl}} = 0.28$).

Мы также обнаружили, что флуоресценция соединений **10** зависит от pH (**Рисунок 18**). В кислой среде наблюдается гашение флуоресценции, и ее цвет меняется с голубого (**10a**) и желтого (**10d**) на красный. Данные изменения, очевидно, связаны с протонированием азагрупп соединений **10**. Это косвенно подтверждается следующим фактом. Мы провели N(8)-метилирование соединения **10a** действием метилиодида в дихлорметане и получили соль **14** (**Схема 61**). Направление метилирования было установлено на основе спектров ЯМР ^1H и NOESY ^1H - ^1H соединения **14**. Максимум поглощения этой соли наблюдается при 500 нм, а флуоресценция в растворе ДМСО имеет красный цвет с $\lambda_{\max}^{\text{fl}} = 610$ нм (**Таблица 16**, **Рисунок 16**). Ее интенсивность ($\Phi_{\text{fl}} = 0.13$) значительно снижена по сравнению с соединением **10a**. Гашение флуоресценции при протонировании соединений **10a** и **10d** позволило оценить их значения pK_a методом прямого флуориметрического

титрования. Значения pK_a оказались равными 1.83 и 0.99 (ДМСО-Н₂O, 1:1 v/v), соответственно.

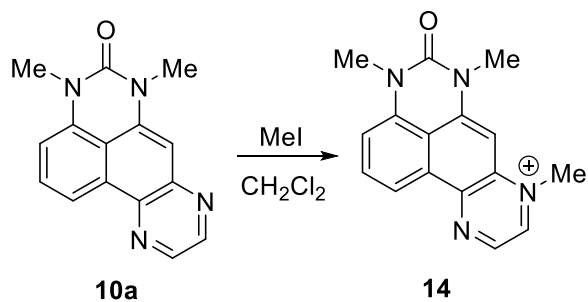


Схема 61

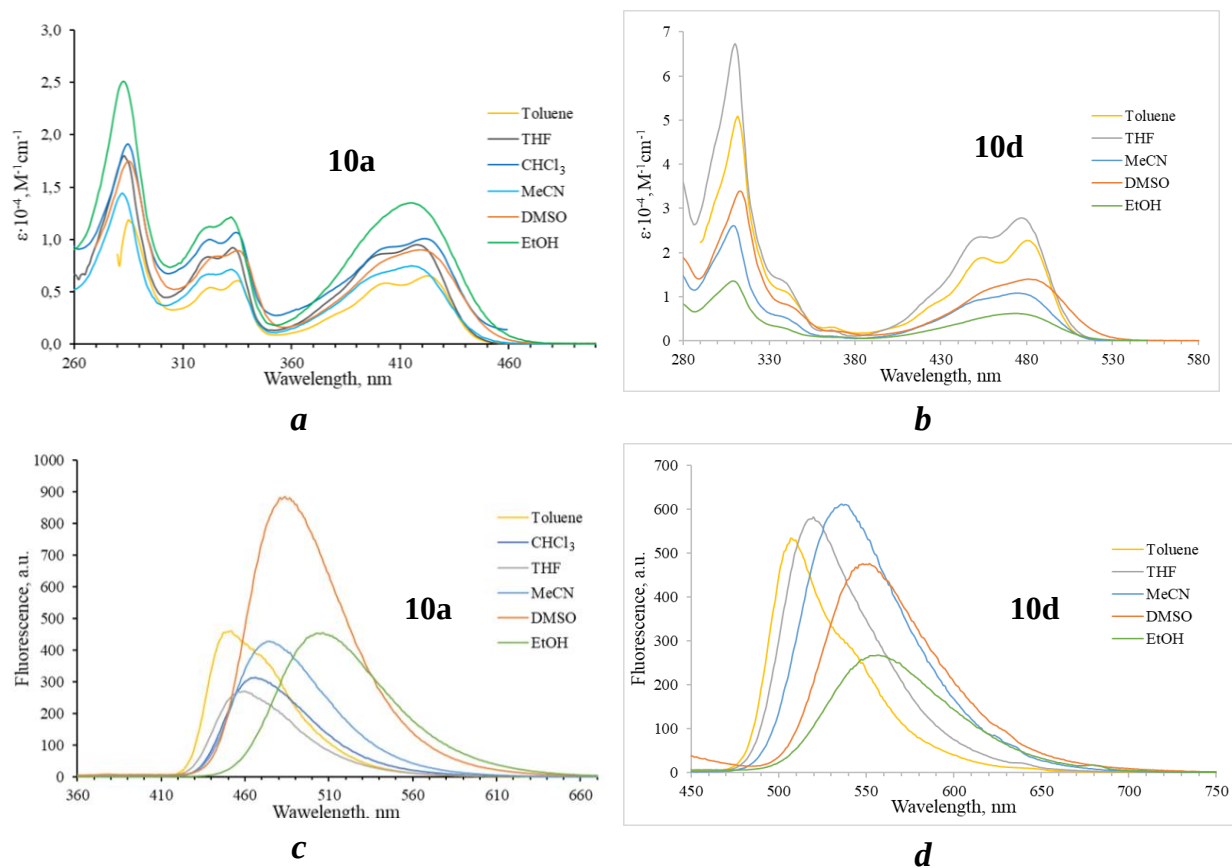


Рисунок 17 – Сольватохромизм соединений **10a,d**: спектры поглощения (a,b) и флуоресценции (c,d)

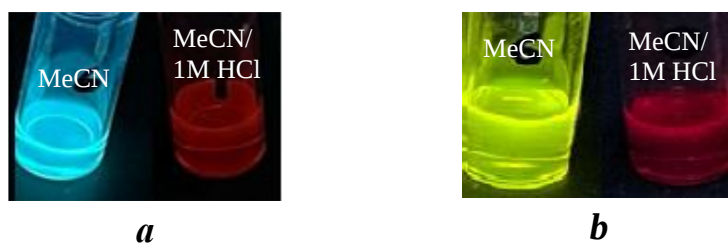


Рисунок 18 – Растворы соединений **10a** (a) and **10d** (b) в MeCN и в MeCN/1M HCl (10:1) под УФ-излучением (365 нм).

Таким образом, обнаружено, что катализируемая Cu(I) реакция N-арилирования индола или карбазола 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оном с использованием диаминных лигандов сопровождается аннелированием пиразинового кольца. В данной реакции NH-гетероцикл и диамин конкурируют в качестве нуклеофилов. Образование пиразино[2,3-*f*]перимидинов по-видимому, включает два основных этапа, а именно N-арилирование диамина и последующее внутримолекулярное аминирование посредством активации ароматической *орто*-C–H связи. Изучена область применения этого ранее неизвестного процесса. Показано, что в присутствии медных катализаторов 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он реагирует с алифатическими и ароматическими 1,2-диаминами, образуя ранее неизвестные производные пиразино[2,3-*f*]перимидина, их бензо- и нафтоаналоги. Установлено, что π -избыточные арилбромиды (4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталин и 4-бром-N,N-диметиланилин) являются подходящими субстратами для аналогичной трансформации. В противоположность этому, в тех же условиях 1-бромнафталин и π -дефицитный 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимид образуют продукт двойного N-арилирования 1,2-диамина.

6-Гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2 (3*H*)-оны, а также производные пиразино[2,3-*f*]перимидина, хиначино [5,4-*ab*]феназина и бензо[*h*]хиначино[5,4-*ab*]феназина проявляют интенсивную флуоресценцию с квантовыми выходами в диапазоне от 0,45 до 0,97. Флуоресценция этих красителей сильно зависит от растворителя и претерпевает батохромный сдвиг с увеличением полярности среды. Разность между дипольными моментами возбужденного и основного состояний 4,6-диметил-4*H*-пиразино[2,3-*f*]перимидин-5(6*H*)-она оценена на уровне $\sim 6,3$ D. Это большое изменение дипольного момента типично для фотоиндуцированных процессов внутримолекулярного переноса заряда (ICT). Излучение 4,6-диметил-4*H*-

пиразино[2,3-f]перимидин-5(6H)-она и 4,6-диметил-4H-хиназолино[5,4-ab]феназин-5(6H)-она может модулироваться в зависимости от pH. Эти соединения представляют интерес в качестве флуоресцентных зондов для кислых сред.

Глава 3. Экспериментальная часть

Физико-химические измерения и общие указания

Спектры ЯМР измерены на приборах Bruker DPX-250, Bruker Avance 600 на частотах 250 и 600 МГц, соответственно, в растворах CDCl_3 , $\text{DMCO}-d_6$, CF_3COOD . Химические сдвиги ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировались в миллионных долях относительно Me_4Si . Константы спин-спинового взаимодействия измерены в Гц.

Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) были записаны на приборе BRUKER maXis (электроспрей ионизация, ESI).

Съёмку *УФ-спектров* осуществляли на спектрофотометрах Varian Cary 50, Agilent 8453. Спектры флуоресценции были записаны на приборе Cary Eclipse Varian.

Хроматографирование проводили на Al_2O_3 и силикагеле. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 (проявление в парах иода или под УФ-светом).

Температуры плавления измеряли в запаянных капиллярах на приборе Stuart SMP30.

Данные *рентгеноструктурного анализа (PCA)* получены на приборах SuperNova (Cu-K α излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, детектор AtlasS2). Кристаллическая структура решена с помощью Olex2 по программе SHELXT. Структура уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов по SHELXL-2015. Положения H(N) атомов водорода найдены при помощи разностных Фурье-синтезов и уточнены в изотропном приближении.

Атомные координаты, длины и углы связей, тепловые параметры следующих соединений были размещены в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных (CCDC): CCDC 2391756 (**5a**, из MeCN), 2391755 (**5c**, из MeCN), 2391757 (**6a**, из MeCN), 2391758 (**6b**, из MeCN), 2528976 (**9b**, из EtOAc) и 2528980 (**10a**, из EtOAc).

Растворители очищали и абсолютировали по стандартным методикам. Все коммерческие реактивы (реагенты, катализаторы, растворители) закуплены у Alfa Aesar, Acros и Aldrich.

Для *получения целевых соединений* в синтетической части приведены наиболее эффективные методики (учитывались выход и чистота полученных

продуктов). Синтез 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она (**1**) был выполнен согласно методике [136].

6,7-Дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (2). К раствору 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она (1.27 г, 6 ммоль) в ДМФА (15 мл) в течение 2.5 ч при комнатной температуре добавляют раствор NBS (2.14 г, 12 ммоль) в ДМФА (12 мл). Реакционную смесь перемешивают 24 ч. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Перекристаллизация из ацетонитрила дает соединение **2** (1.96 г, 88%) в виде белого твердого вещества с $T_{пл}$ 195–196 °С (лит. 202–203 °С [136]).

Получение 6-арил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов 3 (общая методика). *Метод А.* Смесь 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** (175 мг, 0.6 ммоль), 5% Pd/C (64 мг, 0.03 ммоль), PPh₃ (31 мг, 0.12 ммоль), арилбороновой кислоты (0.66 ммоль) и 2М водного раствора K₂CO₃ (3 мл) в толуоле (4 мл) перемешивают при 95 °С в течение 24 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь разбавляют водой (10 мл) и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 10 мл). Экстракт сушат над Na₂SO₄ и досуха упаривают. Сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии на Al₂O₃ (2×20 см), элюируя CH₂Cl₂. Собирают единственную фракцию с $R_f = 0.8$.

Метод В. Смесь 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** (175 мг, 0.6 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (35 мг, 0.03 ммоль), арилбороновой кислоты (0.66 ммоль), 2М водного раствора K₂CO₃ (3 мл) в толуоле (4 мл) кипятят с обратным холодильником в течение 24–48 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь разбавляют водой (10 мл) и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 10 мл). Экстракт сушат над Na₂SO₄ и досуха упаривают. В случае соединений **3b-e** сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии на Al₂O₃ (2×20 см), используя CH₂Cl₂ в качестве элюента. Выделяют фракцию с $R_f = 0.8$. В случае соединений **3f,i,j** колоночную хроматографию проводят на силикагеле (2×20 см), элюируя CH₂Cl₂. Собирают фракцию с R_f 0.2–0.4. В случае соединений **3g,h** при колоночной хроматографии на силикагеле (2×20 см) с использованием CH₂Cl₂ в качестве элюента, сначала собирают исходный бромид **1** ($R_f = 0.4$). Затем элюирование продолжают с использованием смеси CH₂Cl₂-EtOAc

(10:1, v/v) в качестве элюента и собирают целевую фракцию с $R_f=0.1$ (силикагель, CH_2Cl_2). Соединения **3d-j** были дополнительно очищены кипячением в этаноле для удаления растворимых примесей.

1,3-Диметил-6-фенил-1H-перимидин-2(3H)-он (3a) получают из фенилбороновой кислоты (80 мг, 0.66 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 75% (130 мг). $T_{\text{пл}}$ 200–202 °C (EtOH). ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.45 (с, 3H), 3.47 (с, 3H), 6.60 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 6.63 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.30–7.33 (м, 2H), 7.35–7.40 (м, 2H), 7.42–7.48 (м, 4H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 30.7, 30.8, 103.8, 104.3, 114.9, 117.6, 127.1, 127.8, 128.4, 128.7, 129.8, 131.8, 132.4, 137.2, 138.0, 140.5, 150.9. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$; $[\text{M}+\text{H}^+]$: 289.1335, найдено 289.1320; $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 311.1155, найдено 311.1155.

1,3-Диметил-6-(*n*-толил)-1H-перимидин-2(3H)-он (3b) получают из *n*-толилбороновой кислоты (90 мг, 0.66 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 65% (118 мг). $T_{\text{пл}}$ 212–214 °C (EtOH). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.45 (с, 3H), 3.48 (с, 3H), 3.49 (с, 3H), 6.57–6.70 (м, 2H), 7.25–7.43 (м, 7H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.3, 30.8, 30.9, 103.9, 104.3, 115.0, 117.7, 127.8, 128.6, 129.2, 129.7, 131.8, 132.5, 136.8, 137.1, 137.6, 137.9, 150.9. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 325.1311, найдено 325.1302.

1,3-Диметил-6-(*m*-толил)-1H-перимидин-2(3H)-он (3c) получают из *m*-толилбороновой кислоты (90 мг, 0.66 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 91% (165 мг). $T_{\text{пл}}$ 194–195 °C (EtOH). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.41 (с, 3H), 3.45 (с, 3H), 3.46 (с, 3H), 6.55–6.68 (м, 2H), 7.15–7.40 (м, 7H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.6, 30.8, 30.9, 103.9, 104.3, 115.0, 117.7, 126.9, 127.8, 127.9, 128.3, 128.6, 130.5, 132.0, 132.4, 137.1, 137.9, 138.1, 140.5, 150.9. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 325.1311, найдено 325.1307.

6-(4-Метоксифенил)-1,3-диметил-1H-перимидин-2(3H)-он (3d) получают из (4-метоксифенил)бороновой кислоты (100 мг, 0.66 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 63% (120 мг). $T_{\text{пл}}$ 211–213 °C. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ ,

м.д.: 3.45 (с, 3H), 3.46 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 6.57–6.65 (м, 2H), 6.99 (дм, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.27–7.40 (м, 5H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 30.7, 30.8, 55.4, 103.9, 104.3, 113.9, 115.0, 117.7, 127.7, 128.6, 130.9, 131.5, 132.6, 132.9, 137.0, 138.0, 150.9, 158.8. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 341.1260, найдено 341.1252.

1,3-Диметил-6-(нафталин-1-ил)-1H-перимидин-2(3H)-он (3e), получают из нафталин-1-илбороновой кислоты (114 мг, 0.66 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 69% (140 мг). $T_{\text{пл}}$ 239–240 °С. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.51 (с, 3H), 3.54 (с, 3H), 6.62 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.73 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 6.83 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.20 (т, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.31 (ддд, $J = 8.5, 7.9, 1.2$ Гц, 1H), 7.37–7.53 (м, 4H), 7.58 (м, 1H), 7.94 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 30.8, 30.9, 103.8, 104.3, 114.7, 118.3, 125.6, 125.9, 126.0, 126.4, 127.8, 127.9 (2C), 128.3, 129.6, 129.9, 132.8, 133.6, 133.7, 137.5, 137.9, 138.2, 151.0. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 339.1492, найдено 339.1494.

1,3-Диметил-6-(нафталин-2-ил)-1H-перимидин-2(3H)-он (3f) получают из пинаколинового эфира нафталин-2-илбороновой кислоты (168 мг, 0.66 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 47% (95 мг). $T_{\text{пл}}$ 273–274 °С. ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.48 (с, 3H), 3.50 (с, 3H), 6.63 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.68 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.32 (дд, $J = 8.5, 7.6$ Гц, 1H), 7.39 (дд, $J = 8.6, 0.8$ Гц, 1H), 7.42 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.48–7.52 (м, 2H), 7.57 (дд, $J = 8.3, 1.7$ Гц, 1H), 7.83–7.92 (м, 4H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 30.7, 30.8, 103.9, 104.3, 115.1, 117.7, 125.9, 126.2, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 128.3, 128.4, 129.0, 131.8, 132.6, 132.7, 133.7, 137.5, 138.1, 138.2, 150.9. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 339.1492, найдено 339.1494.

1,3-Диметил-6-(пиридин-3-ил)-1H-перимидин-2(3H)-он (3g) получают из пиридин-3-илбороновой кислоты (81 мг, 0.66 ммоль) в виде бежевых кристаллов с выходом 26% (45 мг). $T_{\text{пл}}$ 233–234 °С. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.46 (с, 3H), 3.47 (с, 3H), 6.61–6.68 (м, 2H), 7.26–7.47 (м, 4H), 7.78 (уш. д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.40–9.00 (м, 2H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 30.8, 30.9, 103.9, 104.7, 115.0, 116.8,

127.7, 128.4, 129.3, 132.3, 137.2, 138.0, 138.1, 148.2, 150.4, 150.8. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{18}H_{16}N_3O$ $[M+H^+]$: 290.1288, найдено 290.1283.

1,3-Диметил-6-(хинолин-3-ил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (3h) получают из хинолин-3-илбороновой кислоты (114 мг, 0.66 ммоль) в виде бледно-желтых кристаллов с выходом 25% (51 мг). $T_{пл}$ 323–325 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.49 (с, 3H), 3.51 (с, 3H), 6.67 (дд, $J = 6.9, 1.7$ Гц, 1H), 6.71 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.30–7.38 (м, 2H), 7.42 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.60 (ддд, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Гц, 1H), 7.75 (ддд, $J = 8.4, 6.9, 1.5$ Гц, 1H), 7.87 (дд, $J = 8.1, 1.3$ Гц, 1H), 8.18 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 8.23 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H), 9.01 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 30.8, 30.9, 104.0, 104.7, 115.0, 116.9, 126.9, 127.8, 128.0, 128.4, 129.3, 129.4, 129.7, 132.6, 133.5, 135.8, 138.1, 138.2, 147.3, 150.8, 152.0. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{22}H_{18}N_3O$ $[M+H^+]$: 340.1444, найдено 340.1449.

6-(Антрацен-9-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (3i) получают из антрацен-9-илбороновой кислоты (133 мг, 0.66 ммоль) в виде бледно-желтых кристаллов с выходом 19% (44 мг). $T_{пл}$ 332–334 °С (с разложением). ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.53 (с, 3H), 3.60 (с, 3H), 6.49 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 6.61 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.83 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.12 (т, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.21–7.32 (м, 2H), 7.40–7.53 (м, 5H), 8.10 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.57 (с, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 30.9 (2C), 104.0, 104.4, 114.9, 118.3, 125.2, 125.6, 126.7, 126.9, 127.6, 128.1, 128.5, 130.9, 131.0, 131.6, 134.2, 134.7, 137.8, 138.0, 151.1. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{27}H_{21}N_2O$ $[M+H^+]$: 389.1648, найдено 389.1649.

1,3-Диметил-6-(пирен-1-ил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (3j) получают из пирен-1-илбороновой кислоты (162 мг, 0.66 ммоль) в виде бежевых кристаллов с выходом 45% (111 мг). $T_{пл}$ 331–332 °С (с разложением). ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.51 (с, 3H), 3.57 (с, 3H), 6.62 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.77–6.84 (м, 2H), 7.19 (т, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.51 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.68 (д, $J = 9.2$ Гц, 1H), 7.89 (д, $J = 9.2$ Гц, 1H), 7.93–8.05 (м, 2H), 8.08–8.15 (м, 3H), 8.20 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 8.26 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 30.9 (2C), 103.9, 104.4, 118.4, 124.78, 124.86, 124.91, 125.0, 125.2, 125.6, 126.1, 127.4, 127.5, 128.0, 128.5, 129.8, 129.9, 130.1, 130.2,

130.9, 131.0, 131.4, 133.7, 135.6, 137.6, 138.0, 165.5. HRMS (ESI): m/z рассчитано. для $C_{29}H_{21}N_2O$ $[M+H^+]$: 413.1648, найдено 413.1650.

Получение 7-арил-6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов 4
(общая методика). Смесь 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **2** (185 мг, 0.5 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (29 мг, 0.025 ммоль), арилбороновой кислоты (0.75–1.00 ммоль), 2М водного раствора K_2CO_3 (3 мл) в толуоле (5 мл) кипятят с обратным холодильником в течение 24–48 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь разбавляют водой (10 мл) и экстрагируют CH_2Cl_2 (3×10 мл). Экстракт сушат над Na_2SO_4 и досуха упаривают. В случае соединений **4a,d** остаток очищают методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 (2×20 см), элюируя смесью CH_2Cl_2 –гексан (1:1, v/v). Фракция с R_f 0.6–0.7 дает соединения **4a,d** с небольшой примесью исходного дибромид **2** и диарилпроизводных **5**. Соединения **4b,c,e** очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (2×20 см), используя CH_2Cl_2 в качестве элюента. Фракция с R_f 0.2–0.4 (для **4b,c**) или $R_f = 0.1$ (**4e**) дает соответствующее соединение **4** с небольшой примесью соединений **2** и **5**. Соединения **4** лучше растворимы в большинстве органических растворителей, чем соединения **5**. Неочищенный продукт **4** нагревают с 2 мл ацетонитрила (гептана или этанола), а нерастворимые примеси соединений **2** и **5** отфильтровывают. Из последующих фракций с более низким R_f выделяют исходный дибромид **2**, а затем соответствующее диарильное производное **5**.

6-Бром-1,3-диметил-7-фенил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (4a) получают из фенилбороновой кислоты (91 мг, 0.75 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 58% (106 мг). $T_{пл}$ 153–155 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.44 (с, 3H), 3.47 (с, 3H), 6.47 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.69 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.20–7.45 (м, 6H), 7.65 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.17, 31.20, 104.7, 105.5, 110.3, 116.7, 126.8, 127.4, 129.8, 130.3, 132.1, 132.9, 135.1, 137.5, 137.9, 142.5, 150.3. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{19}H_{15}BrN_2O$ $[M]$: 366.0362 (^{79}Br), 368.0344 (^{81}Br), найдено 366.0369 (^{79}Br), 368.0358 (^{81}Br).

6-Бром-1,3-диметил-7-(*м*-толил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (4b) получают из *м*-толилбороновой кислоты (102 мг, 0.75 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 66% (126 мг). $T_{пл}$ 157–159 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 2.39 (с, 3H), 3.48 (с, 3H), 3.50 (с, 3H), 6.50 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 6.65–6.80 (м, 2H), 7.05–7.45 (м, 5H), 7.68 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 21.4, 31.1, 104.6, 105.3, 110.4, 116.7, 127.2, 127.37, 127.41, 129.8, 131.1, 132.2, 132.8, 135.0, 136.8, 137.4, 137.9, 142.3, 150.3. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{20}H_{17}BrN_2NaO$ [$M+Na^+$]: 403.0416 (^{79}Br), 405.0401 (^{81}Br), найдено 403.0404 (^{79}Br), 405.0385 (^{81}Br).

6-Бром-7-(4-метоксифенил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (4с) получают из (4-метоксифенил)бороновой кислоты (114 мг, 0.75 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 46% (91 мг). $T_{пл}$ 188–190 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.47 (с, 3H), 3.50 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 6.49 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.70 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 6.92 (дм, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.19 (дм, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.37 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.68 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.1, 55.3, 104.6, 105.3, 110.3, 112.8, 116.7, 130.0, 131.2, 131.7, 132.9, 134.8, 135.0, 137.3, 137.9, 150.2, 158.8. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{20}H_{17}BrN_2NaO_2$ [$M+Na^+$]: 419.0366 (^{79}Br), 421.0351 (^{81}Br), найдено 419.0359 (^{79}Br), 421.0339 (^{81}Br).

6-Бром-1,3-диметил-7-(нафталин-1-ил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (4d) получают из нафталин-1-илбороновой кислоты (129 мг, 0.75 ммоль) в виде бежевых кристаллов с выходом 48% (100 мг). $T_{пл}$ 214–216 °С (с разложением). ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.48 (с, 3H), 3.52 (с, 3H), 6.49 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.76 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.27–7.32 (м, 2H), 7.35 (дд, $J = 7.0, 1.2$ Гц, 1H), 7.43–7.53 (м, 3H), 7.59 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.85–7.92 (м, 2H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.2 (2C), 104.9, 105.6, 110.2, 116.6, 125.1, 125.5, 125.8, 126.4, 127.6, 128.1 (2C), 129.6, 130.8, 133.1, 133.4, 134.6, 135.1, 137.9, 138.0, 140.2, 150.4. HRMS (ESI): m/z рассчитано. для $C_{23}H_{17}BrN_2NaO$ [$M+Na^+$]: 439.0417 (^{79}Br), 441.0399 (^{81}Br), найдено 439.0418 (^{79}Br), 441.0411 (^{81}Br).

6-Бром-1,3-диметил-7-(хинолин-3-ил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (4е) получают из хинолин-3-илбороновой кислоты (173 мг, 1.00 ммоль) в виде желто-

оранжевых кристаллов с выходом 24% (50 мг). $T_{пл}$ 255–256 °C (с разложением). ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.50 (с, 3H), 3.53 (с, 3H), 6.57 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.77 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.44 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.62 (ддд, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Гц, 1H), 7.68–7.80 (м, 2H), 7.86 (дд, $J = 8.1, 1.3$ Гц, 1H), 8.09 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H), 8.20 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 8.88 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.26, 31.30, 104.8, 106.0, 109.9, 116.8, 127.1, 127.68, 127.75, 128.0, 128.9, 129.5, 130.0, 134.1, 135.3, 135.5, 136.0, 138.1, 138.5, 146.3, 150.2, 151.9. HRMS (ESI): m/z рассчитано $C_{22}H_{17}BrN_3O$ [$M+H^+$]: 418.0550 (^{79}Br), 420.0535 (^{81}Br), найдено 418.0556 (^{79}Br), 420.0538 (^{81}Br).

Получение симметричных 6,7-диарил-1,3-диметил-1H-перимидин-2(3H)-онов 5a-d,f (общая методика). Смесь 6,7-дибром-1,3-диметил-1H-перимидин-2(3H)-она **2** (185 мг, 0.5 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (29 мг, 0.025 ммоль), арилбороновой кислоты (1.5 ммоль), 2М водного раствора K_2CO_3 (3 мл) в толуоле (5 мл) кипятят с обратным холодильником 48 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь разбавляют водой (10 мл) и экстрагируют CH_2Cl_2 (3×10 мл). Экстракт сушат над Na_2SO_4 и досуха упаривают. В случае соединения **5a** сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 (2×20 см), элюируя смесью CH_2Cl_2 –гексан (1:1, v/v). Фракция с $R_f = 0.8$ дает смесь соединений **5a** и **4a**. Очистку соединений **5b-d,f** проводят методом колоночной хроматографии на силикагеле (2×20 см), используя CH_2Cl_2 в качестве элюента. Фракция с R_f 0.2–0.4 (для **5b,d,f**) или $R_f = 0.1$ (для **5c**) дает соответствующее соединение **5** вместе с соответствующим моноарилпроизводным **4**. Поскольку соединения **4** лучше растворимы в большинстве органических растворителей, неочищенный продукт нагревают с 2–4 мл ацетонитрила (или этанола), а нерастворившееся соединение **5** отфильтровывают. Фильтрат упаривают, получая соединение **4**.

1,3-Диметил-6,7-дифенил-1H-перимидин-2(3H)-он (5a) получают из фенолбороновой кислоты (183 мг, 1.50 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 82% (149 мг). $T_{пл}$ 237–239 °C. ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.52 (с, 6H), 6.75 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 6.85–6.95 (м, 10H), 7.34 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.0, 104.5, 116.3, 125.5, 127.2, 127.4, 129.5, 129.8, 130.3, 132.2, 132.7,

137.5, 142.6, 150.7. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{25}H_{20}N_2NaO$ $[M+Na^+]$: 387.1468, найдено 387.1470.

1,3-Диметил-6,7-ди(*м*-толил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (5b) получают из *м*-толилбороновой кислоты (204 мг, 1.50 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 62% (122 мг). $T_{пл}$ 275–277 °С. ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$, +55 °С), δ , м.д.: 2.06 (с, 6H), 3.52 (с, 6H), 6.40–7.05 (м, 10H), 7.33 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H). ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$, –50 °С), δ , м.д.: 1.94 (с, 3.3H), 2.14 (с, 3H), 3.52 (с, 6.3H), 6.36 (с, 1H), 6.65–6.79 (м, 6.5H), 6.82 (т, $J = 7.5$ Гц, 1.1H), 7.07 (д, $J = 5.1$ Гц, 2.2H), 7.37–7.41 (м, 2.1H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 21.0, 31.0, 104.4, 116.3, 125.8, 126.2, 126.9, 127.2, 129.9, 130.4, 132.3, 132.4, 136.2, 137.4, 142.5, 150.7. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{27}H_{24}N_2NaO$ $[M+Na^+]$: 415.1781, найдено 415.1776.

6,7-Бис(4-метоксифенил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (5c) получают из (4-метоксифенил)бороновой кислоты (228 мг, 1.50 ммоль) в виде бесцветных игольчатых кристаллов с выходом 33% (70 мг). $T_{пл}$ 276–278 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.53 (с, 6H), 3.71 (с, 6H), 6.47 (дм, $J = 8.7$ Гц, 4H), 6.74 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 6.79 (дм, $J = 8.7$ Гц, 4H), 7.33 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.1, 55.3, 104.5, 112.8 (2C), 116.3, 130.2, 130.6 (2C), 131.8, 132.3, 135.3, 137.3, 150.7, 157.5. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{27}H_{24}N_2NaO_3$ $[M+Na^+]$: 447.1679, найдено 447.1672.

6,7-Бис(нафталин-1-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (5d) получают из нафталин-1-илбороновой кислоты (258 мг, 1.50 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 32% (74 мг). $T_{пл}$ 244–246 °С. ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.58 (с, 6H), 6.30 (дд, $J = 8.1, 7.1$ Гц, 2H), 6.40 (дд, $J = 6.9, 0.9$ Гц, 2H), 6.77 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.04 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.19 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.20–7.27 (м, 4H), 7.31 (ддд, $J = 8.0, 6.5, 1.4$ Гц, 2H), 7.53 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.1, 104.4, 115.7, 123.4, 124.9, 125.2, 126.2, 126.4, 127.0, 127.8, 130.3, 132.4, 132.59, 132.65, 132.7, 137.8, 138.9, 150.8. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{33}H_{25}N_2O$ $[M+H^+]$: 465.1961, найдено 465.1964.

6,7-Бис(нафталин-2-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (5f)

получают из пинаколинового эфира нафталин-2-илбороновой кислоты (381 мг, 1.50 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 28% (65 мг). $T_{пл}$ 234–236 °С. ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$, +30 °С), δ , м.д.: 3.56 (с, 6H), 6.80 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 6.90–7.22 (м, 8H), 7.27–7.38 (м, 4H), 7.46 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.49–7.59 (м, 2H). ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$, –45 °С), δ , м.д.: 3.56 и 3.57 (два с, 6H), 6.73 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.80–6.87 (м, 3H), 6.96 (дд, $J = 8.4, 1.7$ Гц, 1H), 6.97–7.02 (м, 1H), 7.05 (ддд, $J = 8.0, 6.8, 1.1$ Гц, 1H), 7.15–7.22 (м, 3H), 7.25–7.36 (м, 4H), 7.45–7.55 (м, 3H), 7.60 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.1, 104.5, 116.3, 124.9, 125.2, 125.9, 126.3, 126.9, 127.2, 127.5, 128.0, 131.2, 132.2, 132.5, 133.7, 150.7. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{33}H_{24}N_2NaO [M+Na^+]$: 487.1781, найдено 487.1776.

Получение несимметричных 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов 6a,b (общая методика). Смесь 6-бром-1,3-диметил-7-(нафталин-1-ил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **4d** (210 мг, 0.5 ммоль), $Pd(PPh_3)_4$ (29 мг, 0.025 ммоль), арилбороновой кислоты (0.85 ммоль) и 2М водного раствора K_2CO_3 (3 мл) в толуоле (5 мл) кипятят с обратным холодильником 24 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь разбавляют водой (10 мл) и экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 10 мл). Экстракт сушат над Na_2SO_4 и досуха упаривают. Сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (2×20 см), элюируя CH_2Cl_2 . Фракция с R_f 0.2–0.3 дает соответствующее соединение **6** с небольшой примесью **4d**. Продукт дополнительно очищают, нагревая с 2 мл этанола, менее растворимое соединение **6** отфильтровывают.

1,3-Диметил-6-(нафталин-1-ил)-7-фенил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (6a)

получают из фенилбороновой кислоты (104 мг, 0.85 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 37% (77 мг). $T_{пл}$ 227–229 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.60 (с, 3H), 3.61 (с, 3H), 6.27 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 6.38 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H), 6.57–6.67 (м, 1H), 6.70–6.82 (м, 3H), 6.84 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.13–7.50 (м, 8H), 7.63 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.1 (2C), 104.4, 104.5, 115.9, 124.9, 125.1, 125.2, 125.4, 126.0, 126.3, 126.9, 127.9, 127.9, 128.0, 129.5, 127.9, 131.3, 132.3, 132.4, 132.8,

133.0, 133.1, 137.5, 137.9, 140.7, 141.6, 150.5. HRMS (ESI): m/z рассчитано. для $C_{29}H_{22}N_2NaO$ $[M+Na^+]$: 437.1624, найдено 437.1624.

1,3-Диметил-6-(нафталин-1-ил)-7-(*m*-толил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (6b)

получают из *m*-толилбороновой кислоты (116 мг, 0.85 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 73% (156 мг). $T_{пл}$ 250–252 °С (MeCN). ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$, –50 °С), δ , м.д.: 1.35 (с, 4.3H), 1.99 (с, 3H), 3.560, 3.561, 3.57 и 3.58 (четыре с, 14.2H), 6.18–6.20 (м, 2.3H), 6.25 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H), 6.38–6.42 (м, 1.9H), 6.45 (д, $J = 7.5$ Гц, 1.5H), 6.68 (д, $J = 7.6$ Гц, 1.4H), 6.73 (т, $J = 7.5$ Гц, 2.4H), 6.76–6.78 (м, 2.4H). 6.82 (д, $J = 8.1$ Гц, 1.4H), 6.84 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 6.93 (дд, $J = 7.0, 1.2$ Гц, 1.4H), 7.07–7.11 (м, 2.6H), 7.14 (ддд, $J = 8.5, 7.9, 1.2$ Гц, 1H), 7.18 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.24 (д, $J = 7.9$ Гц, 1.7H), 7.29–7.47 (м, 11H), 7.57 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.62–7.64 (м, 1.4H), 7.70–7.72 (м, 1.4H). ЯМР ^{13}C (150 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 20.3, 21.1, 31.1, 104.26, 104.31, 104.5, 115.8, 116.0, 123.4, 124.4, 125.0, 125.1, 125.2, 125.25, 125.3, 125.4, 126.15, 126.25, 126.3, 126.35, 126.7, 126.9, 127.65, 127.7, 128.0, 128.2, 129.6, 129.8, 130.1, 130.8, 131.3, 131.4, 132.1, 132.4, 132.44, 132.8, 133.0, 133.1, 133.2, 133.3, 134.8, 135.8, 137.4, 137.5, 137.8, 137.9, 140.3, 141.0, 144.9, 150.7. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{30}H_{24}N_2NaO$ $[M+Na^+]$: 451.1781, найдено 451.1783.

Арилирование NH-гетероциклов 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оном 1 (общая методика). Смесь 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** (116 мг, 0.4 ммоль), NH-гетероцикла (0.48 ммоль), CuI (30 мг, 0.16 ммоль), диаминного лиганда **L1-L3** (0.32 ммоль), K_3PO_4 (170 мг, 0.8 ммоль) в 3 мл *o*-ксилола или ДМФА перемешивают при 120 °С в течение 72 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь досуха упаривают на воздухе. Сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (2×20 см), элюируя дихлорметаном. Собирают бесцветную фракцию с $R_f = 0.4$, получая целевой продукт N-арилирования **9**. Из бесцветной фракции с $R_f = 0.3$ выделяют смесь исходного бромида **1** и **DMP**. Затем элюирование продолжают, используя смесь CH_2Cl_2 -EtOAc (10:1, v/v). Желтая фракция с $R_f = 0.2$ (CH_2Cl_2 -EtOAc (10:1, v/v)), флуоресцирующая под УФ-излучением, содержит 4,6-диметил-4*H*-пиразино[2,3-*f*]перимидин-5(6*H*)-он **10a** или 4,6-диметил-9,10,11,12-тетрагидро-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-он **10b**.

6-(1*H*-Индол-1-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (9a) получают из индола (56 мг, 0.48 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 60% (79 мг). $T_{пл}$ 265–268 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.52 (с, 3H), 3.55 (с, 3H), 6.67–6.71 (м, 2H), 6.75 (д, $J = 3.1$ Гц, 1H), 6.82 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 6.99–7.03 (м, 1H), 7.12–7.22 (м, 2H), 7.29–7.36 (м, 2H), 7.49 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.75 (дд, $J = 6.4, 2.4$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.0, 102.8, 103.5, 105.0, 110.7, 114.9, 115.3, 120.1, 121.0, 122.1, 127.3, 128.0, 128.4, 128.9, 129.5, 131.6, 137.8, 138.0, 150.8. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{21}H_{17}N_3NaO$ [$M+Na^+$]: 350.1264, найдено 350.1277.

6-(9*H*-Карбазол-9-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (9b) получают из карбазола (80 мг, 0.48 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 15% (23 мг). $T_{пл}$ 281–283 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.53 (с, 3H), 3.58 (с, 3H), 6.66 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H), 6.77 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.02 (дд, $J = 7.2, 1.1$ Гц, 2H), 7.21–7.37 (м, 5H), 7.57 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 8.19–8.23 (м, 2H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 30.98, 31.02, 104.0, 105.1, 110.1, 115.1, 115.7, 119.7, 120.4, 123.2, 125.6, 125.9, 128.9, 131.8, 138.2, 138.4, 141.9, 150.8. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{25}H_{29}N_3NaO$ [$M+Na^+$]: 400.1420, найдено 400.1429.

6-(1*H*-Имидазол-1-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (9c) получают из имидазола (33 мг, 0.48 ммоль). После отделения желтой фракции, содержащей соединение **10a**, продолжают элюировать смесью CH_2Cl_2 -EtOAc (3:1, v/v), собирая фракцию целевого соединения с $R_f=0.1$ в виде белых кристаллов с выходом 14% (16 мг). $T_{пл} > 300$ °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.50 (с, 3H), 3.52 (с, 3H), 6.63 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 6.72 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H), 6.98 (дд, $J = 8.5, 0.8$ Гц, 1H), 7.20 (уш. с, 1H), 7.30 (уш. с, 1H), 7.39 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.45 (дд, $J = 8.5, 7.8$ Гц, 1H), 7.73 (уш. с, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 31.0, 103.0, 105.4, 113.8, 114.9, 125.9, 126.1, 129.5, 130.7, 138.0, 138.7, 150.5.

6-(1*H*-Индазол-1-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он (9d) получают из индазола (57 мг, 0.48 ммоль) в виде белых кристаллов с выходом 19% (25 мг). $T_{пл}$ 190–192 °С. ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.52 (с, 3H), 3.55 (с, 3H), 6.68–6.73 (м, 2H), 6.9 (дд, $J = 8.54, 0.69$ Гц, 1H), 7.16–7.27 (м, 2H), 7.32–7.40 (м, 2H), 7.56 (д, $J = 8.1$

Гц, 1H), 7.86 (дт, $J = 8.0, 1.0$ Гц, 1H), 8.30 (д, $J = 0.9$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 30.96, 31.01, 103.4, 105.1, 110.3, 115.0, 115.3, 121.1, 121.2, 124.2, 126.9, 127.1, 128.0, 129.0, 131.2, 135.0, 137.9, 138.6, 141.1, 150.7.

Взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1H-перимидин-2(3H)-она 1 с 1,2-диаминами (общая методика). Смесь 6-бром-1,3-диметил-1H-перимидин-2(3H)-она **1** (116 мг, 0.4 ммоль), диамина (0.8 ммоль), CuBr (57 мг, 0.4 ммоль), K_2CO_3 (221 мг, 1.6 ммоль) в 2 мл ДМСО перемешивают при 120 °С в течение 48 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь досуха упаривают на воздухе, а сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюируя смесью CH_2Cl_2 –петролейный эфир (1:1, v/v). Из бесцветной фракции с $R_f=0.4$ выделяют исходное соединение **1**. Следующая бесцветная фракция с $R_f=0.3$ дает **DMP**. Из желтой, флуоресцирующей под УФ-светом, фракции с R_f 0.1-0.2 выделяют соединение **10**.

4,6-Диметил-4H-пиразино[2,3-f]перимидин-5(6H)-он (10a) получают из этилендиамина в виде желтых кристаллов с выходом 38% (40 мг). $T_{\text{пл}}$ 239–240 °С. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.55 (с, 3H), 3.58 (с, 3H), 6.95 (с, 1H), 7.05 (дд, $J = 8.0, 0.6$ Гц, 1H), 7.73 (т, $J = 8.1$ Гц, 1H), 8.69–8.73 (м, 2H), 8.76 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 31.0, 31.2, 101.4, 109.9, 114.6, 117.4, 129.6, 131.6, 137.3, 137.6, 140.0, 140.8, 144.7, 145.1, 150.3. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 265.1084, найдено 265.1075.

4,6-Диметил-9,10,11,12-тетрагидро-4H-хиназолино[5,4-ab]феназин-5(6H)-он (10b) получают из циклогексан-1,2-диамина в виде желтых кристаллов с выходом 44% (56 мг). $T_{\text{пл}}$ 221–222 °С. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.01–2.06 (м, 4H), 3.11–3.16 (м, 4H), 3.47 (с, 3H), 3.48 (с, 3H), 6.75 (уш. с, 1H), 6.88 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.59 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.57 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 22.9, 23.0, 30.8, 31.1, 32.78, 32.80, 101.1, 108.9, 114.2, 116.9, 129.0, 131.3, 135.0, 137.2, 138.7, 142.1, 149.8, 150.3, 153.8. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 319.1553, найдено 319.1558.

4,6,9-Триметил-4*H*-пиразино[2,3-*f*]перимидин-5(6*H*)-он (10с) и 4,6,10-триметил-4*H*-пиразино[2,3-*f*]перимидин-5(6*H*)-он 10с' получают из пропан-1,2-диамина, как неразделимую смесь (соотношение 2:1) в виде желтых кристаллов с общим выходом 57% (63 мг). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.73 (с, 1H), 2.76 (с, 2H), 3.49 (два с, 6H), 6.78 (с, 0.33H), 6.81 (с, 0.67H), 6.93 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.59–7.67 (м, 1H), 8.55–8.58 (м, 0.67H), 8.62–8.65 (м, 1.33H).

4,6-Диметил-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-он (10d) получают из *o*-фенилендиамина в виде оранжевых кристаллов с выходом 20% (25 мг). $T_{\text{пл}}$ 256–258 °С. ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.50 (с, 3H), 3.54 (с, 3H), 6.83 (с, 1H), 7.06 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.67–7.82 (м, 3H), 8.04–8.09 (м, 1H), 8.18 (дд, $J = 8.2, 1.4$ Гц, 1H), 8.85 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 31.0, 31.3, 100.6, 111.8, 114.3, 118.9, 128.1, 128.4, 129.6, 129.9, 130.4, 131.4, 137.2, 139.5, 140.7, 140.8, 143.5, 145.2, 150.0. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 315.1240, найдено 315.1245.

4,6-Диметил-4*H*-бензо[*h*]хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-он (10е) получают из нафталин-1,2-диамина в виде оранжевых кристаллов с выходом 14% (20 мг). $T_{\text{пл}} > 285$ °С (с разложением). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.53 (с, 3H), 3.65 (с, 3H), 7.07 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.11 (с, 1H), 7.74–7.81 (м, 3H), 7.92–8.06 (м, 3H), 8.94 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 9.32–9.36 (м, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 31.0, 31.4, 101.5, 111.0, 114.5, 118.4, 125.0, 127.3, 127.4, 128.1, 129.3, 129.7, 130.6, 131.5, 133.6, 137.4, 138.2, 140.3, 142.2, 143.6, 150.3. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 365.1397, найдено 365.1388.

Взаимодействие 4-бром- $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^8, \text{N}^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамина и 4-бром- N, N -диметиланилина 11а,в с этилендиамином (общая методика). Смесь арилбромида **11а** или **11в** (0.5 ммоль), этилендиамина (0.07 мл, 1 ммоль), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (116 мг, 0.5 ммоль), K_2CO_3 (276 мг, 2 ммоль) в 2 мл ДМСО перемешивают при 120 °С в течение 48 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь досуха упаривают на воздухе. Сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии.

N⁶,N⁶,N⁷,N⁷-Тетраметилбензо[*f*]хиноксалин-6,7-диамин (12a) получают из соединения **11a** (147мг) в виде желтого масла с выходом 34% (45 мг). Колоночную хроматографию проводят на Al₂O₃, элюируя смесью EtOAc–петролейный эфир (1:10, v/v). Первая бесцветная фракция с R_f = 0.6 содержит исходный бромид **11a**. Вторая желтая фракция с R_f = 0.4 дает целевое соединение **12a**. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 2.85 м.д. (с, 6H), 2.92 (с, 6H), 7.18 (с, 1H), 7.24 (дд, *J* = 7.8, 1.1 Гц, 1H), 7.60 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 8.60 (д, *J* = 2.2 Гц, 1H), 8.68 (д, *J* = 2.2 Гц, 1H), 8.82 (дд, *J* = 8.0, 1.2 Гц, 1H). ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 43.3, 44.0, 107.6, 116.7, 117.1, 120.7, 127.5, 134.8, 139.0, 139.4, 144.2, 144.4, 151.0, 152.7. HRMS (ESI): *m/z* рассчитано для C₁₆H₁₉N₄ [M+H⁺] 267.1604, найдено 267.1609.

N,N-Диметилхиноксалин-6-амин (12b) получают из соединения **11b** (100 мг) в виде желтого масла с выходом 47% (41 мг). (Т_{пл} 32–34 °С [173]). Колоночную хроматографию проводят на Al₂O₃, элюируя смесью CH₂Cl₂–петролейный эфир (1:1, v/v). Собирают желтую фракцию с R_f = 0.1, получая соединение **12b**. ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 3.17 м.д. (с, 6H), 7.09 (д, *J* = 2.7 Гц, 1H), 7.42 (дд, *J* = 9.4, 2.7 Гц, 1H), 7.94 (д, *J* = 9.4 Гц, 1H), 8.54 (уш. с, 1H), 8.68 (уш. с, 1H). ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 40.5, 105.5, 119.6, 129.8, 137.1, 140.4, 145.0, 145.1, 151.1. HRMS (ESI): *m/z* рассчитано для C₁₀H₁₂N₃ [M+H⁺] 174.1026, найдено 174.1026.

Взаимодействие 1-бромнафталина 11с с этилендиамином. Смесь 1-бромнафталина **11с** (0.21 мл, 1.5 ммоль), этилендиамина (0.20 мл, 3 ммоль), CuBr (216 мг, 1.5 ммоль), K₂CO₃ (818 мг, 6 ммоль) в 4 мл ДМСО перемешивают при 130 °С в течение 48 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь досуха упаривают на воздухе. Сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии на Al₂O₃, используя в качестве элюента смесь CH₂Cl₂–петролейный эфир (1:1, v/v). Первая фракция с R_f = 0.7 дает N¹,N²-ди(нафталин-1-ил)этан-1,2-диамин **13a** в виде бежевых кристаллов с выходом 19% (45 мг). Т_{пл} 119–121 °С (122–124 °С [183]). ЯМР ¹H (250 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 3.74 (с, 4H), 4.72 (уш. с, 2H), 6.77 (дд, *J* = 7.4, 0.9 Гц, 2H), 7.33–7.51 (м, 8H), 7.80–7.85 (м, 4H). ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 43.5, 104.9, 118.2,

120.0, 123.8, 125.0, 125.9, 126.6, 128.7, 134.4, 143.3. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{22}H_{21}N_2$ $[M+H]^+$ 313.1699, найдено 313.1701.

Взаимодействие 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимида **11d с этилендиамином.** Смесь 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимида **11d** (100 мг, 0.3 ммоль), этилендиамина (0.04 мл, 0.6 ммоль), CuBr (43 мг, 0.3 ммоль), K_2CO_3 (166 мг, 1.2 ммоль) в 2 мл ДМСО перемешивают при 130 °С в течение 48 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь досуха упаривают на воздухе. Сухой остаток очищают методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюируя смесью CH_2Cl_2 –петролейный эфир (1:1, v/v). Первая фракция с $R_f = 0.7$ содержит N-бутил-1,8-нафталимид **NI** (10 мг, 13%). Далее, элюируя смесью CH_2Cl_2 –EtOAc (3:1, v/v), собирают основную фракцию с $R_f = 0.2$, содержащую 4,4'-(этилендиамин)бис(N-бутил-1,8-нафталимид) **13b**, в виде желтых кристаллов с выходом 51% (43 мг). $T_{пл}$ 281–283 °С. ЯМР 1H (250 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.92 (т, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.27–1.42 (м, 4H), 1.56–1.68 (м, 4H), 3.79–3.81 (м, 4H), 4.03 (т, $J = 7.2$ Гц, 4H), 6.89 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.51 (уш. с, 2H), 7.63 (т, $J = 7.9$ Гц, 2H), 8.24 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 8.41 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 8.59 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CF_3COOD), δ , м.д.: 12.0, 19.7, 29.6, 41.7, 45.0, 115.8, 122.0, 122.2, 127.5, 127.6, 129.5, 133.8, 134.7, 144.4, 166.0, 168.4. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{34}H_{34}N_4NaO_4$, $[M+Na]^+$ 585.2472, найдено 585.2390, $C_{34}H_{32}D_2N_4NaO_4$, $[M+Na]^+$ 587.2598, найдено 587.2552.

4,6,8-Триметил-5-оксо-5,6-дигидро-4H-пиразино[2,3-f]перимидин-8-ий иодид (14). К раствору 4,6-диметил-4H-пиразино[2,3-f]перимидин-5(6H)-она **10a** (26 мг, 0.1 ммоль) в дихлорметане (4 мл) добавляют метилиодид (0.07 мл, 1 ммоль). Смесь перемешивают при 35–40 °С в течение 48 ч, а затем досуха упаривают. Сухой остаток промывают небольшим количеством дихлорметана, получая соединение **14** в виде красных кристаллов с выходом 49% (20 мг). $T_{пл}$ 233–235 °С. ЯМР 1H (250 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.53 (с, 3H), 3.64 (с, 3H), 4.50 (с, 3H), 6.94 (с, 1H), 7.58 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 8.04 (т, $J = 8.2$ Гц, 1H), 8.67 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 9.10 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 9.14 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, DMSO- d_6), δ , м.д.: 31.9, 32.6, 45.7, 90.7, 113.8, 114.4, 118.0, 129.3, 133.3, 137.0, 138.3, 138.3, 140.3, 142.6, 147.2, 149.3. HRMS (ESI): m/z рассчитано для $C_{16}H_{15}N_4O$, $[M]^+$ 279.1240, найдено 279.1248.

Заключение (выводы)

1. Разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных 6-арил- и 6,7-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она путем арилирования 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов арилбороновыми кислотами по Сузуки-Мияуре. Установлено, что доступная каталитическая система 5% Pd-C/PPh₃ пригодна для введения моноциклических арильных заместителей в перимидиновое кольцо, в то время как введение стерически загруженных полиядерных заместителей требует использования более активного катализатора Pd(PPh₃)₄.
2. Установлено, что Cu(I)-катализируемая реакция N-арилирования 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оном NH-гетероциклами в присутствии диаминных лигандов сопровождается аннелированием пиразинового цикла. В данной реакции NH-гетероцикл и диамин выступают в качестве конкурирующих нуклеофилов. Процесс образования пиразино[2,3-*f*]перимидинов, по-видимому, включает две основные стадии: N-арилирование диамина и последующее внутримолекулярное аминирование, протекающее через активацию ароматической орто-связи C–N. Изучены границы применимости этого ранее неизвестного превращения. Показано, что в присутствии медных катализаторов 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он реагирует с алифатическими и ароматическими 1,2-диаминами, образуя полиядерные соединения - ранее неизвестные производные пиразино[2,3-*f*]перимидина, а также их бензо- и нафтоаналоги. Установлено, что π-избыточные арилбромиды (4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталин и 4-бром-N,N-диметиланилин) также могут служить субстратами для подобных превращений. Напротив, в тех же условиях 1-бромнафталин и π-дефицитный 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимид проявляют иную реакционную способность, приводя к продуктам двойного N-арилирования 1,2-диамина.
3. Сопоставление кристаллических структур 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, определенных методом рентгеноструктурного анализа, со структурами соответствующих 1,8-диарилнафталинов и 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов показывает, что расстояние N...N в 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онах существенно меньше, чем в 4,5-диарил-

1,8-бис(диметиламино)нафталинах; однако это не приводит к взаимному удалению *пери*-арильных заместителей. Иными словами, так называемый “эффект прищепки” не наблюдается. 1,3-Диметил-6-(нафталин-1-ил)-7-(*м*-толил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он представляет собой крайне редкий пример *пери*-диарилпроизводного, в кристаллах которого присутствуют молекулы как *анти*-, так и *син*-конформеров.

4. Барьеры *син/анти*-изомеризации 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, определенные экспериментально и рассчитанные методами квантовой химии, в целом превышают аналогичные показатели для соответствующих производных “протонной губки” и нафталина.
5. Установлено, что величины квантовых выходов флуоресценции 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов в ряде случаев превышают таковые для аналогичных производных 1,8-нафталимида. Таким образом, указанные соединения представляют собой новый перспективный класс флуорофоров.
6. Показано, что производные пиразино[2,3-*f*]перимидина, хиназолино[5,4-*ab*]феназина и бензо[*h*]хиназолино[5,4-*ab*]феназина, обладают выраженными эмиссионными свойствами с квантовым выходом в диапазоне от 0.45 до 0.97. Флуоресценция этих красителей в значительной степени зависит от природы растворителя и демонстрирует батохромный сдвиг при увеличении полярности среды. Характеристики испускания 4,6-диметил-4*H*-пиразино[2,3-*f*]перимидин-5(6*H*)-она и 4,6-диметил-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-она зависят от *pH*, что делает эти соединения перспективными в качестве флуоресцентных зондов для кислых сред.

Список сокращений и условных обозначений

Ac – ацетил

Alk – алкил

Ar – арил

BINAP - 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил

BiPh – 4-бифенил

Boc – *трет*-бутоксикарбонил

Bpin – пинаколиновый эфир бороновой кислоты

Bu – бутил

^tBu – *трет*-бутил

cat. – катализатор (*англ.* catalyst)

Cy – циклогексил

dba – дибензилиденацетон

DBN - диазабициклононен

DCE – 1,2-дихлорэтан

DCM – дихлорметан

DMA – диметилацетамид

DMAP – 4-диметиламинопиридин

DMF, ДМФА – диметилформамид

DMP – 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он

DMSO, ДМСО – диметилсульфоксид

dppe – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

ESI – ионизация электрораспылением (*англ.* electrospray ionization)

Et – этил

Het – гетарил

HRMS – масс-спектрометрия высокого разрешения (*англ.* high resolution mass spectrometry)

ICT – внутримолекулярный перенос заряда (*англ.* intramolecular charge transfer)

ISC – переход из синглетного в триплетное состояние (*англ.* intersystem crossing)

Me – метил

Naph – нафтил

NBS – *N*-бромсукцинимид

NI – остаток 1,8-нафталимида, замещенного по положению 4

NMP – *N*-метилпирролидон

OA – окислительное присоединение (*англ.* oxidative addition)

OFET – органический полевой транзистор (*англ.* organic field-effect transistor)

OLED – органический светодиод (*англ.* organic light-emitting diode)

o-,*m*-,*p*-Tol – *орто*-, *мета*-, *пара*-толил

Ph – фенил

phen – 1,10-фенантролин

Pr – пропил

*i*Pr – *изо*-пропил

RE – восстановительное элиминирование (*англ.* reductive elimination)

R_f – фактор удерживания (*англ.* retention factor)

rt – комнатная температура (*англ.* room temperature)

SET – одноэлектронный перенос (*англ.* single electron transfer)

S-Phos – 2-дициклогексилфосфино -2',6'-диметоксидифенил

Tf – трифлат

THF, ТГФ – тетрагидрофуран

TICT – скрученный внутримолекулярный перенос заряда (*англ.* twisted intramolecular charge transfer)

Ts – тозил (*пара*-толуолсульфонил)

д – дублет

ДМАН – 1,8-бис(диметиламино)нафталин, “протонная губка”

м – мультиплет

м.д. – миллионные доли

мол.% – мольные проценты

РСА – рентгеноструктурный анализ

с – синглет

т – триплет

T_{пл} – температура плавления

уш. с – уширенный синглет

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Список литературы

1. Gulevskaya, A. V. 1,8-diarylnaphthalenes: synthesis, properties, and applications / A. V. Gulevskaya, E. A. Ermolenko // *Eur. J. Org. Chem.* – **2022**. – Vol. 48. – e202201192
2. House, H. O. Synthesis of some diphenyl and triphenyl derivatives of anthracene and naphthalene / H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell // *J. Org. Chem.* – **1972**. – Vol. 37. – P. 1003 – 1011.
3. Tsuzuki, S. Calculations of internal rotational pathways of peri substituted naphthalenes by molecular mechanics / S. Tsuzuki, K. Tanabe, Y. Nagawa and H. Nakanishi // *J. Mol. Struct.* – **1990**. – Vol. 216. – P. 279 – 295
4. Tsuji, R. Structural study on 1-phenyl- and 1-(2-naphthyl)-8-tropylionaphthalene hexafluoroantimonates / R. Tsuji, K. Komatsu, K. Takeuchi, M. Shiro et al. // *J. Phys. Org. Chem.* – **1993**. – Vol. 6. – P. 435 – 444.
5. Katoh, T. Syntheses and properties of (1,8-naphthylene)bispyridines and related pyridinium compounds / T. Katoh, K. Ogawa, Y. Inagaki, R. Okazaki // *Tetrahedron* – **1997**. – Vol. 53. – P. 3557 – 3570.
6. Zoltewicz, J. A. Atropisomerism of cofacial pyridine rings. Synthesis, proton NMR spectra and conformations of 1,8-di(3'-pyridyl)naphthalene / J. A. Zoltewicz, N. M. Maier, W. M. F. Fabian // *Tetrahedron* – **1996**. – Vol. 52. – P. 8703 – 8706.
7. Basilaia, M. Atropisomerism in the pharmaceutically relevant realm / M. Basilaia, M. H. Chen, J. Secka, J. L. Gustafson // *Acc. Chem. Res.* – **2022**. – Vol. 55. – P. 2904 – 2919.
8. Mancinelli, M. Stereochemistry and recent applications of axially chiral organic molecules / M. Mancinelli, G. Bencivenni, D. Pecorari, A. Mazzanti // *Eur. J. Org. Chem.* – **2020**. – Vol. 27. – P. 4070 – 4086.
9. Skrzypczak, N. Modifications, biological origin and antibacterial activity of naphthalenoid ansamycins / N. Skrzypczak, P. Przybylski // *Nat. Prod. Rep.* – **2022**. – Vol. 39. – P. 1653 – 1677.
10. Skrzypczak, N. Structural diversity and biological relevance of benzenoid and atypical ansamycins and their congeners / N. Skrzypczak, P. Przybylski // *Nat. Prod. Rep.* – **2022**. – Vol. 39. – P. 1678 – 1704.

11. Anslyn, E. V. Modern Physical Organic Chemistry / E. V. Anslyn, D. A. Dougherty. – Sausalito, CA: University Science Books, **2006**. – Ch. 7. – P. 297 – 354
12. Lassaletta, J. M. Atropisomerism and Axial Chirality, ed. Lassaletta, J. M / J. M. Lassaletta, A. Ros, P. Ramírez-López, R. Fernández. – London, UK: World Scientific Publishing Europe Ltd, **2019**. – Ch. 1. – P. 1 – 98
13. Mei, G.-J. Atropisomers beyond the C-C axial chirality / G.-J. Mei, W. L. Koay, C.-Y. Guan, Y. Lu // *Chem.* – **2022**. – Vol. 8. – P. 1855 – 1893.
14. Cheng, J. K. Recent advances in catalytic asymmetric construction of atropisomers / J. K. Cheng, S.-H. Xiang, S. Li, L. Ye et al. // *Chem. Rev.* – **2021**. – Vol. 121. – P. 4805 – 4902.
15. Filatova, E. A. Synthesis, conformational stability and molecular structure of 4-aryl- and 4,5-diaryl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes / E. A. Filatova, E. A. Ermolenko, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii et al. // *Org. Biomol. Chem.* – **2023**. – Vol. 21. – P. 3388 – 3401.
16. Zhan, X. Rylene and related diimides for organic electronics / X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks et al. // *Adv. Mater.* – **2011**. – Vol. 23. – P. 268 – 284.
17. Dong, H. Q. 1,8-Naphthalimide-based fluorescent chemosensors: recent advances and perspectives / H. Q. Dong, T. B. Wei, X. Q. Ma, Q. Y. Yang et al. // *J. Mater. Chem.* – **2020**. – Vol. 8. – P. 13501 – 13529.
18. Nie, W. Design of 1,8-naphthalimide-based fluorescent functional molecules for biological application: a review / W. Nie, L. Hu // *ChemistrySelect.* – **2024**. – Vol. 9. – e202303779
19. Geraghty, C. 1,8-Naphthalimide based fluorescent sensors for enzymes / C. Geraghty, C. Wynne, R. B. P. Elmes // *Coord. Chem. Rev.* – **2021**. – Vol. 437. – P. 213713
20. Kagatkar, S. A systematic review on 1,8-naphthalimide derivatives as emissive materials in organic light-emitting diodes / S. Kagatkar, D. Sunil // *J. Mater. Sci.* – **2022**. – Vol. 57. – P. 105 – 139.
21. Huang, X. Novel dyes based on naphthalimide moiety as electron acceptor for efficient dye-sensitized solar cells / X. Huang, Y. Fang, X. Li, Y. Xie et al. // *Dye. Pig.* – **2011**. – Vol. 90. – P. 297 – 303

22. Duan, L. Highly selective fluorescent chemosensor with red shift for cysteine in buffer solution and its bioimage: symmetrical naphthalimide aldehyde / L. Duan, Y. Xu, X. Qian, F. Wang et al. // *Tet. Lett.* – **2008**. – Vol. 49. – P. 6624 – 6627
23. Hua, Q.-X. Bulky 4,6-disubstituted tetraphenylethene–naphthalimide dyad: synthesis, copolymerization, stimuli-responsive fluorescence and cellular imaging / Q.-X. Hua, B. Xin, J.-X. Liu, L.-X. Zhao et al. // *Faraday. Discuss.* – **2017**. – Vol. 196. – P. 439 – 454
24. Rao, M. R. Aromatization of benzannulated perylene-3,9-diones: unexpected photophysical properties and reactivity / M. R. Rao, S. Johnson, D. F. Perepichka // *Org. Lett.* – **2016**. – Vol. 18. – P. 3574 – 3577
25. Kawasumi, K. Palladium-catalyzed direct phenylation of perylene: structural and optical properties of 3, 4, 9-triphenylperylene and 3, 4, 9, 10-tetraphenylperylene / K. Kawasumi, K. Mochida, Y. Segawa, K. Itami // *Tet. Lett.* – **2013**. – Vol. 69. – P. 4371 – 4374
26. Keerthi, A. Synthesis of perylene dyes with multiple triphenylamine substituents / A. Keerthi, Y. Liu, Q. Wang, S. Valiyaveetil // *Chem. – Eur. J.* – **2012**. – Vol. 18. – P. 11669 – 11676
27. Yamato, K. Near-infrared-emitting nitrogen-doped nanographenes / K. Yamato, R. Sekiya, K. Suzuki, T. Haino // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2019**. – Vol. 58. – P. 9022 – 9026
28. Филатова, Е. А. 4-Арил- и 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталины: синтез, структура, свойства / Е. А. Филатова, Е. А. Ермоленко, А. Л. Дятлов, А.В. Гулевская // Всероссийская конференция с международным участием «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической химии» (г. Санкт-Петербург, 3–6 июля 2023). – г. Санкт-Петербург, **2023**. – С. 192.
29. Дятлов, А. Л. Пери-диарилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диметилперимидона / А. Л. Дятлов, Е. А. Филатова, А.В. Гулевская, А. Ф. Пожарский // «VII Северо-Кавказский Симпозиум по органической химии» (г. Ставрополь, 12–17 мая 2024). – г. Ставрополь, **2024** – С. 82.
30. Дятлов, А. Л. Взаимодействие 6-бром-1,3-диметилперимидона с 1,2-диаминами в условиях медного катализа: синтез новых пиразино[2,3-*f*]перимидиновых флуорофоров / А. Л. Дятлов, Е. А. Филатова, А.В. Гулевская // «VIII Северо-

- Кавказский Симпозиум по органической химии» (г. Ставрополь, 2–6 июня 2026). – г. Ставрополь, **2026** – С. 100.
31. Dyatlov, A. L. 6-Aryl- and 6,7-diaryl-1,3-dimethyl-1*H*-perimidin-2(3*H*)-ones: synthesis, conformational stability, crystal structure and optical properties / A. L. Dyatlov, E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, S. S. Marchenko et al. // *Org. Biomol. Chem.* – **2025**. – Vol. 23. – P. 948–959.
 32. Dyatlov A. L. Unexpected pyrazine ring annulation in the Cu-catalyzed reaction of aryl bromides with 1,2-diamines. Synthesis of novel pyrazino[2,3-*f*]perimidine fluorophores / A. L. Dyatlov, E. A. Filatova, A. A. Shcherbatykh, O.P. Demidov, A. V. Gulevskaya // *Org. Biomol. Chem.* – **2026**. – Vol. 24. – P. 4668 – 4679.
 33. Tandon, R. Recent developments on 1,8-naphthalimide moiety as potential target for anticancer agents / R. Tandon, V. Luxami, N. Tandon, K. Paul. // *Bioorg. Chem.* – **2022**. – Vol. 121. – P. 105677
 34. Bhat, A. A. An outlook of the structure activity relationship (SAR) of naphthalimide derivatives as anticancer agents / A. A. Bhat // *Anticancer Agents Med. Chem.* – **2024**. – Vol. 24. – P. 96 – 116
 35. Pozharskii, A. F. Perimidines: a unique π -amphoteric heteroaromatic system / A.F. Pozharskii, A.V. Gulevskaya, R.M. Claramunt, I. Alkorta et al. // *Russ. Chem. Rev.* – **2020**. – Vol. 89. – P. 1204 – 1260
 36. Alaei, P. A new polymerizable fluorescent PET chemosensor of fluoride (F⁻) based on naphthalimide–thiourea dye / P. Alaei, S. Rouhani, K. Gharanjiga, J. Ghasemi // *Spectrochim. Acta Part A* – **2012**. – Vol. 90. – P. 85 – 92
 37. Malia, A. R. Non-parallel stacks of donor and acceptor chromophores evade geminate charge recombination / A. R. Mallia, P. S. Salini, M. Hariharan // *J. Am. Chem. Soc.* – **2015**. – Vol. 137. – P. 15604 – 15607.
 38. Qu, Y. 4-Phenyl-1,8-naphthalimides: brightness and tuning emission over widely visible gamut in different aggregated states / Y. Qu, L. Wang, J. Wu, Y. Rui, J. Cao et al. // *Dye. Pig.* – **2018**. – Vol. 148. – P. 99 – 107.
 39. Woo, J. Investigation of desilylation in the recognition mechanism to fluoride by a 1,8-naphthalimide derivative / J. Woo, G. Kim, K. Quintero, M. P. Hanrahan et al. // *Org. Bioomol. Chem.* – **2014**. – Vol. 12. – P. 8275 – 8279.

40. Lub, J. Synthesis of yellow fluorescent dyes derived from benzoxanthene that can be used in colour converters for remote phosphor LED systems / J. Lub, S. L. J. Hamon, P. A. van Hal, T. J. Visser et al. // *Dye. Pig.* – **2018**. – Vol. 149. – P. 662 – 668.
41. Khatun, M. N. Molecularly engineered photosensitizers based on superoxide generation, solid state white light emission, excimer-driven photosensitization, and photoredox catalysis / M. N. Khatun, S. Nandy, C. Srinivas, S. Kumar et al. // *Adv. Optical Mater.* – **2025**. – Vol. 13. – e01052
42. Li, L.-B. Synthesis, optical and electrochemical properties of novel 1,8-naphthalimide derivatives containing triphenylamine moiety as hole-transporting groups / L.-B. Li, S.-J. Ji, Y. Liu // *Chin. J. Chem.* – **2008**. – Vol. 26. – P. 595 – 598
43. Dong, L. Conjugated Donor-Acceptor-Acceptor (D-A-A) Molecule for Organic Nonvolatile Resistor Memory / L. Dong, G. Li, A.-D. Yu, Z. Bo et al. // *Chem. Asian J.* – **2014**. – Vol. 9. – P. 3403 – 3407
44. Maji, S. An Indolium Ion Functionalized Naphthalimide Chemodosimeter for Detection of Cyanide in Aqueous Medium / S. Maji, B. Chowdhury, S. Pala P. Ghosh // *Inorg. Chim. Acta* – **2018**. – Vol. 483. – P. 321 – 328
45. Mergu, N. Highly selective naphthalimide-benzothiazole hybrid-based colorimetric and turn on fluorescent chemosensor for cyanide and tryptophan detection in aqueous media / N, Mergu, J. H. Moon, H. Kim, G. Heo et al. // *Sensors and Actuators, B: Chem.* – **2018**. – Vol. 273. – P. 143 – 152
46. Li, Y. Tunable AI-CPL behavior by regulation of microstructure of AIE-active isomers through chiral emissive liquid crystals / Y. Li, Y. Shen, K. Liu, Y. Quan et al. // *Dye. Pig.* – **2021**. – Vol. 186. – 109001
47. Edelman, K.R. Metal-Interrupted Perylene Diimide: Toward a New Class of Tunable n-Type Inorganic–Organic Hybrid Semiconductors / K. R. Edelman, B. J. Holliday // *Inorg. Chem.* – **2010**. – Vol. 49. – P. 6787 – 6789
48. Greiner, R. Fluorescent aryl naphthalene dicarboximides with large Stokes' shifts and strong solvatochromism controlled by dynamics and molecular geometry / R. Greiner, T. Schlücker, D. Zgela, H. Langhals // *J. Mater. Chem. C.* – **2016**. – Vol. 4. – P. 11244 – 11252.

49. Kumar, M. Naphthalimide appended rhodamine derivative: through bond energy transfer for sensing of Hg^{2+} ions / M. Kumar, N. Kumar, V. Bhalla, H. Singh et al. // *Org. Let.* – **2011**. – Vol. 13. – P. 1422 – 1425
50. Zhang, Y. A highly selective and sensitive fluorescent chemosensor for distinguishing cadmium(II) from zinc(II) based on amide tautomerization / Y. Zhang, X. Chen, J. Liu, G. Gao et al. // *New J. Chem.* – **2018**. – Vol. 42. – P. 19245 – 19251
51. Yang, X. Highly sensitive and selective fluorescent sensor for copper(II) based on salicylaldehyde Schiff-base derivatives with aggregation induced emission and mechanoluminescence / X. Yang, W. Zhang, Z. Yi, H. Xu et al. // *New J. Chem.* – **2017**. – Vol. 41. – P. 11079 – 11088
52. Bran, M. F. Synthesis, Biological Activity, and Quantitative Structure-Activity Relationship Study of Azanaphthalimide and Arylnaphthalimide Derivatives / M. F. Bran, A. Gradillas, A. Gomez, N. Acero, F. Llinares et al. // *J. Med. Chem.* – **2004**. – Vol. 47. – P. 2236 – 2242.
53. Quintana-Espinoza, P. Synthesis and study of antiproliferative, antitopoisomerase II, DNA-intercalating and DNA-damaging activities of aryl naphthalimides / P. Quintana-Espinoza, J. Garcia-Luis, A. Amesty, P. Martin-Rodriguez et al. // *Bioorg. Med. Chem.* – **2013**. – Vol. 21. – P. 6484– 6495.
54. Chand, T. Cobalt(II)-catalyzed peri-C(sp²)-H selective hydroxylation of naphthalene monoimides / T. Chand, P. Gupta, N. Oza, M. Kapur. // *Chem. Commun.* – **2024**. – Vol. 60. – P. 1770 – 1773.
55. Xu, L. Naphthalene anhydride triphenylamine as a viscosity-sensitive molecular rotor for liquid safety inspection / L. Xu, X. Peng, G. Ma, M. Zeng et al. // *New J. Chem.* – **2022**. – Vol. 415. – P. 3078 – 3082
56. Chen, S. Naphthalimide-arylamine Derivatives with Aggregation Induced Delayed Fluorescence for Realizing Efficient Green to Red Electroluminescence / S. Chen, P. Zeng, W. Wang, X. Wang et al. // *J. Mater. Chem. C* – **2019**. – Vol. 7. – P. 2886 – 2897
57. Wang, H. Synthesis and Performance of Imide-Based Small Molecules Containing Carbazole Groups with AIE Properties / H. Wang, H. Zhang, T. Yu, Y. Zhao // *J. Fluorescence* – **2023**. – Vol. 33. – P. 2503 – 2513

58. Gudeika, D. New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: experimental and theoretical approach / D. Gudeika, J. V. Grazulevicius, G. Sini, A. Bucinskas et al. // *Dye. Pig.* – **2014**. – Vol. 106. – P. 58 – 70
59. Arunchai, R. Synthesis and characterization of new triphenylamino-1,8-naphthalimides for organic light-emitting diode applications / R. Arunchai, T. Sudyoadsuk, N. Prachumrak, S. Namuangruk et al. // *New J. Chem.* – **2015**. – Vol. 39. – P. 2807 – 2814
60. Kim, C. Molecular-Level Understanding of Excited States of N-Annulated Rylene Dye for Dye-Sensitized Solar Cells / C. Kim, T. W. Kim, S. Kim, I. Oh, et al. // *J. Phys. Chem. C* – **2020**. – Vol. 124. – P. 22993 – 23003
61. Zhang, C. Dinaphtho[1,2-a:1',2'-h]anthracene diimides: Synthesis, properties, and visualization of latent fingerprint application / C. Zhang, H. Duan, B. Zhang, P. Deng et al. // *Dye. Pig.* – **2025**. – Vol. 239. – 112754
62. Echegaray, P. Synthesis of Perylene Imide Diones as Platforms for the Development of Pyrazine Based Organic Semiconductors / P. Echegaray, M. J. Mancheñ, I. Arrechea-Marcos, R. Juarez et al. // *J. Org. Chem.* – **2016**. – Vol. 81. – P. 11256 – 11267
63. Ma, H. A Fluorescent Probe for TNP Detection in Aqueous Solution Based on Joint Properties of Intramolecular Charge Transfer and Aggregation-Induced Enhanced Emission / H. Ma, C. He, X. Li, O. Ablikim et al. // *Sensors and Actuators: B Chem.* – **2016**. – Vol. 230. – P. 746 – 752
64. Mallia, A. R. Persistent Charge-Separated States in Self-Assembled Twisted Nonsymmetric Donor–Acceptor Triads / A. R. Mallia, A. M. Philip, V. Bhat, M. Hariharan // *J. Phys. Chem.* – **2017**. – Vol. 121. – P. 4765 – 4777
65. Chen, K. Intersystem Crossing and Electron Spin Selectivity in Anthracene-Naphthalimide Compact Electron Donor-Acceptor Dyads Showing Different Geometry and Electronic Coupling Magnitudes / K. Chen, I. V. Kurganskii, X. Zhang, A. Elmali et al. // *Eur. J. Chem.* – **2021**. – Vol. 27. – P. 7572 – 7587
66. Sample, C. S. Modular synthesis of asymmetric rylene derivatives / C. S. Sample, E. Goto, N. V. Handa, Z. A. Page et al. // *J. Mater. Chem. C* – **2017**. – Vol. 5. – P. 1052 – 1066

67. Zhang, Y. High Electron Mobility Hot-Exciton Induced Delayed Fluorescent Organic Semiconductors / Y. Zhang, C. Gao, P. Wang, Y. Liu et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2023**. – Vol. 62. – e202217653
68. Bezikonny, O. Pyrenyl substituted 1,8-naphthalimide as a new material for weak efficiency-roll-off red OLEDs: a theoretical and experimental study / O. Bezikonny, D. Gudeika, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius et al. // *New J. Chem.* – **2018**. – Vol. 42. – P. 12492 – 12502
69. Zhang, Y. High Green Brightness Circularly Polarized Electroluminescence Regulated by Rigid Chiral D-A Type Emitters / Y. Zhang, X. Zhang, H. Zhang, Y. Xiao et al. // *J. Phys. Chem. C* – **2019**. – Vol. 123. – P. 24746 – 24753
70. Imran, M. Chromophore Orientation-Dependent Photophysical Properties of Pyrene–Naphthalimide Compact Electron Donor–Acceptor Dyads: Electron Transfer and Intersystem Crossing / M. Imran, A. A. Sukhanov, P. Maity, A. Elmali et al. // *J. Phys. Chem. B* – **2021**. – Vol. 125. – P. 9244 – 9259
71. Imran, A. Intersystem crossing via charge recombination in a perylene–naphthalimide compact electron donor/acceptor dyad / M. Imran, A. M. El-Zohry, C. Matt, M. Taddei et al. // *J. Mater. Chem. C* – **2020**. – Vol. 8. – P. 8305 – 8319
72. Ramakrishnan, R. Excited-State Dynamics in Segregated Donor-Acceptor Stacks Versus a Peri-Bisdonor-Acceptor System / R. Ramakrishnan, M. Madhu, H. C. Babu, E. Sebastian et al. // *Chem. Eur. J.* – **2024**. – Vol. 30. – e202401969
73. Lu, R.-Q. Corannulene derivatives as non-fullerene acceptors in solution-processed bulk heterojunction solar cells / R.-Q. Lu, Y.-Q. Zheng, Y.-N. Zhou, X.-Y. Yan et al. // *J. Mater. Chem. A* – **2014**. – Vol. 2. – P. 20515 – 20519
74. Holtrup, F. O. Terrylenimides: New NIR Fluorescent Dyes / F. O. Holtrup, G. R. J. Muller, H. Quante, S. D. Feyter et al. // *Chem. Eur. J.* – **1997**. – Vol. 3. – P. 219 – 225
75. Cheriya, R. T. Energy Transfer in Near-Orthogonally Arranged Chromophores Separated through a Single Bond / R. T. Cheriya, J. Joy, A. P. Alex, A. Shaji et al. // *J. Phys. Chem.* – **2012**. – Vol. 116. – P. 12489 – 12498
76. Boonnab, S. Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Pyrene–Naphthalimide Derivatives as Emissive Materials for Electroluminescent Devices / S. Boonnab, C. Chaiwai, P. Nalaoh, T. Manyum et al. // *Eur. J. Chem.* – **2021**. – Vol. 5. – P. 2402 – 2410

77. Seifert, S. An Electron-Poor C₆₄ Nanographene by Palladium-Catalyzed Cascade C-C Bond Formation: One-Pot Synthesis and Single-Crystal Structure Analysis / S. Seifert, K. Shoyama, D. Schmidt, F. Wirthner // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2016**. – Vol. 55. – P. 6390 – 6395
78. Liu, Y. Synthesis and properties of starburst amorphous molecules: 1,3,5-Tris(1,8-naphthalimide-4-yl)benzenes / Y. Liu, F. Niu, J. Lian, P. Zeng et al. // *Synth. Met.* – **2010**. – Vol. 160. – P. 2055 – 2060
79. Xia, T. Thermoresponsive Fluorescent Rotor Based on Gemel Naphthalimide for a Viscometer and Viscosity-related Thermometer / T. Xia, L. Wang, Y. Qu, Y. Rui et al. // *J. Mater. Chem. C* – **2016**. – Vol. 4. – P. 5696 – 5701
80. He, Q. Cracking perylene diimide backbone for fullerene-free polymer solar cells / Q. He, T. Li, C. Yan, Y. Liu et al. // *Dye. Pig.* – **2016**. – Vol. 128. – P. 226 – 234
81. Wang, Z. Novel 4,4'-Binaphthalimidyl derivatives with carboxyalkyl side chains: Synthesis, Aggregation-induced emission, Hydrogel and Cell imaging / Z. Wang, X. Guo, L. Jia, Z. Zhao et al. // *J. Mol. Liquids* – **2023**. – Vol. 381. – 121796
82. Tian, W. Charge Separation and Intersystem Crossing in Homo- and Hetero-Compact Naphthalimide Dimers / W. Tian, A. A. Sukhanov, L. Bussotti, J. Pang et al. // *J. Phys. Chem. B* – **2022**. – Vol. 126. – P. 4364 – 4378
83. Kumar, M. A naphthalimide based chemosensor for Zn²⁺, pyrophosphate and H₂O₂: sequential logic operations at the molecular level / M. Kumar, N. Kumar, V. Bhalla // *Chem. Comm.* – **2013**. – Vol. 49. – P. 877 – 879
84. Sun, J. Selective and Sensitive Fluorescent Enhancement Detection of Keratin in Aqueous Media with Aggregation-Induced Emission Characteristics / J. Sun, J. Cao, J. Wang, J. Wang et al. // *Sensors and Actuators, B: Chem.* – **2019**. – Vol. 293. – P. 159 – 165
85. Zheng, J. Water-soluble naphthalimide derivatives probe with near-infrared fluorescence “turn-on” characteristics for the detection of bovine serum albumin / J. Zheng, J. Cao, Y. Tu, C. Huang et al. // *J. Mol. Structure* – **2022**. – Vol. 1250. – 131868
86. Liu, L. Novel naphthalimide derived fluorescent probe based on aggregation-induced emission for turn-on detection of hydrogen sulfide / L. Liu, H. Qu, X. Li, X. Zhou et al. // *Tetrahedron* – **2021**. – Vol. 81. – 131923

87. Meher, N. Aldehyde group driven aggregation-induced enhanced emission in naphthalimides and its application for ultradetection of hydrazine on multiple platforms / N. Meher, S. Panda, S. Kumar, P. K. Iyer // *Chem. Comm.* – **2017**. – Vol. 53. – P. 12646 – 12649
88. Sample, C. S. A Naphthalimide Based Solid State Luminescent Probe for Ratiometric Detection of Aluminum Ions: in vitro and in vivo Applications / N. Gupta, T. Kaur, V. Bhalla, R. D. Parihar et al. // *Chem. Comm.* – **2017**. – Vol. 53. – P. 12646 – 12649
89. Jothi, D. Recognition of Hg^{2+} ion in an organic semi-aqueous medium by a new naphthalimide based fluorescent probe and its bioimaging applications / D. Jothi, S. K. Iyer // *Inorg. Chem. Comm.* – **2022**. – Vol. 143. – 109735
90. Mishra, T. A naphthalimide appended rhodamine based biocompatible fluorescent probe: Chemosensor for selective detection of Hg^{2+} ion, live cell imaging and DFT study / T. Mishra, S. Guria, J. Sadhukhan, D. Das et al. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – **2024**. – Vol. 446. – 115168
91. Alexiou, M.S. The UV-Visible Absorption and Fluorescence of some Substituted 1,8-Naphthalimides and Naphthalic Anhydrides / M. S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J. H. P. Tyman et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – **1990**. – Vol. 2. – P. 837–842
92. Zhang, W. Enhancing Fluorescence of Naphthalimide Derivatives by Suppressing the Intersystem Crossing / W. Zhang, Y. Xu, M. Hanif, S. Zhang et al. // *J. Phys. Chem. C* – **2017**. – Vol. 121. – P. 23218–23223
93. Valeur, B. Environmental Effects on Fluorescence Emission. In *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. / B. Valeur, M.N. Berberan-Santos. – John Wiley & Sons, **2012**. – Ch. 5. – P. 109–140
94. Valeur, B. Structural Effects on Fluorescence Emission. In *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. / B. Valeur, M.N. Berberan-Santos. – John Wiley & Sons, **2012**. – Ch. 4. – P. 75–107
95. Chen, T.-C. Fluorescent Cadmium Bipillared-Layer Open Frameworks: Synthesis, Structures, Sensing of Nitro Compounds, and Capture of Volatile Iodine / T.-C. Chen, M.-J. Tsai, J.-Y. Wu // *Chem. Eur. J.* – **2019**. – Vol. 25. – P. 1337 – 1344

96. Tsai, M.-J. Two-fold $2D + 2D \rightarrow 2D$ interweaved rhombus (4,4) grid: synthesis, structure, and dye removal properties in darkness and in daylight / M.-J. Tsai, J.-H. Luo, J.-Y. Wu // *Dalton Trans.* – **2019**. – Vol. 48. – P. 1095 – 1107
97. Zhanga, H. Au nanoparticles based ultra-fast “Turn-On” fluorescent sensor for detection of biothiols and its application in living cell imaging / H. Zhanga, P. Xua, X. Zhanga, X. Cao // *Chin. Chem. Lett.* – **2020**. – Vol. 31. – P. 1083 – 1086
98. Revilla-Cuesta, A. Silica Nanoparticle/Fluorescent Dye Assembly Capable of Ultrasensitively Detecting Airborne Triacetone Triperoxide: Proof-of-Concept Detection of Improvised Explosive Devices in the Workroom / A. Revilla-Cuesta, I. Abajo-Cuadrado, M. Medrano, M. M. Salgado et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – **2023**. – Vol. 15. – P. 32024 – 32036
99. Wu, W. L. Long-Lived Room Temperature Deep-Red/Near-IR Emissive Intraligand Triplet Excited State (3IL) of Naphthalimide in Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Application in Upconversion / W. Wu, H. Guo, W. Wu, S. Ji et al. // *Inorg. Chem.* – **2011**. – Vol. 50. – P. 11446 – 11460
100. Andrew, T. L. Synthesis of Azaperylene-9,10-dicarboximides / T. L. Andrew, B. Van Veller, T. M. Swager // *Synlett* – **2010**. – Vol. 20. – P. 3045 – 3048
101. Nagao, Y. Synthesis and properties of azaperylenecarboxamide derivative / Y. Nagao, E. Shimokoshi, K. Kozawa // *Heterocycles*. – **2004**. – Vol. 62. – P. 821 – 826
102. Nagao, Y. Synthesis and properties of dicarboximide derivatives of perylene and azaperylene / Y. Nagao, T. Yoshida, K. Arimitsu, K. Kozawa // *Heterocycles*. – **2010**. – Vol. 80. – P. 1197 – 1213
103. Lu, Y.-T. Preparation of oxime compound lipid droplet-specifically labeled fluorescent probe and its application in cell imaging / P. Ye, H. Zhang, J. Qu, J.-Y. Wang et al. // *Spectrochim. Acta Part A* – **2022**. – Vol. 281. – 121648
104. Zhu, S. Synthesis and fluorescent studies of a low molecular weight rotor for living cancer cell imaging / S. Zhu, X. Yu, Y. He, M. Ma et al. // *Dye. Pig.* – **2020**. – Vol. 178. – 108353
105. Li, Y. Controlling Crystallite Orientation of Diketopyrrolopyrrole-Based Small Molecules in Thin Films for Highly Reproducible Multilevel Memory Device: Role of Furan Substitution / Y. Li, H. Li, H. Chen, Y. Wan et al. // *Adv. Funct. Mater.* – **2015**. – Vol. 25. – P. 4246 – 4254

106. Jones, A. L. Fluorescent Charge-Transfer Excited States in Acceptor Derivatized Thiophene Oligomers / A. L. Jones, K. S. Schanze // *J. Phys. Chem. A* – **2020**. – Vol. 124. – P. 7001 – 7013
107. Zhengneng, L. Synthesis and fluorescence property of some novel 1,8-naphthalimide derivatives containing a thiophene ring at the C-4 position / J. Zhengneng, L. Najun, W. Chuanfeng, J. Huajiang et al. // *Dye. Pig.* – **2013**. – Vol. 96. – P. 204 – 210
108. Haedler, A.T. Synthesis and Photophysical Properties of Multichromophoric Carbonyl-Bridged Triarylamines / A. T. Haedler, S. R. Beyer, N. Hammer, R. Hildner et al. // *Chem. Eur. J.* – **2014**. – Vol. 20. – P. 11708 – 11718
109. Miao, R. A General Method to Develop Highly Environmentally Sensitive Fluorescent Probes and AIEgens / R. Miao, J. Li, C. Wang, X. Jiang et al. // *Adv. Sci.* – **2022**. – Vol. 9. – 2104609
110. Monzjn, D. M. Mild-Base-Promoted Arylation of (Hetero)Arenes with Anilines / D. M. Monzjn, T. Santos, F. Pinacho-Crisjstomo, V. S. Martin et al. // *Chem. Asian J.* – **2018**. – Vol. 13. – P. 325–333
111. Yang, J.-X. Studies on the synthesis and spectral properties of novel 4-benzofuranyl-1,8-naphthalimide derivatives / J.-X. Yang, X.-L. Wang, Tusong, L.-H. Xu // *Dye. Pig.* – **2005**. – Vol. 67. – P. 27 – 33
112. Mei, C. Green electroluminescent polyfluorenes containing 1,8-naphthalimide moieties as color tuner / C. Mei, G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng et al. // *Polymer* – **2006**. – Vol. 47. – P. 4976–4984
113. Koyuncu, F. B. A new donor-acceptor carbazole derivative: Electrochemical polymerization and photo-induced charge transfer properties / F. B. Koyuncu, S. Koyuncu, E. Ozdemir // *Syn. Met.* – **2011**. – Vol. 161. – P. 1005–1013.
114. Gudeika, D. Structure-properties relationship of the derivatives of carbazole and 1,8-naphthalimide: Effects of the substitution and the linking topology / D. Gudeika, J. V. Grazulevicius, D. Volyniuk, R. Butkute et al. // *Dye. Pig.* – **2015**. – Vol. 114. – P. 239–252
115. Jiang, W. The synthesis, crystal structure and photophysical properties of three novel naphthalimide dyes / W. Jiang, J. Tang, Q. Qi, W. Wu et al. // *Dye. Pig.* – **2008**. – Vol. 78. – P. 1–6

116. Bartkowski, K. One-Pot Transition-Metal-Free Synthesis of π -Extended Bipolar Polyaromatic Hydrocarbons / K. Bartkowski, E. Masoumifeshani, U. Klimczak, M. Kotowska et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2025**. – Vol. 64. – e202423282
117. Wang, T. A Combinatory Approach Towards Organic Polymer Luminescent Materials Design / T. Wang, X. Su, X. Zhang, W. Huang et al. // *J. Mater. Chem. C.* – **2019**. – Vol. 7. – P. 9917–9925
118. Yi, M.-J. Photoinduced Metal-Free α -C(sp³)-H Carbamoylation of Saturated Aza-Heterocycles via Rationally Designed Organic Photocatalyst / M.-J. Yi, H.-X. Zhang, T.-F. Xiao, J.-H. Zhang et al. // *ACS Catal.* – **2021**. – Vol. 11. – P. 3466–3472
119. Wang, Y. The application of nitrogen heterocycles in mitochondrial-targeting fluorescent markers with neutral skeletons / Y. Wang, B. Xu, R. Sun, Y.-J. Xub et al. // *J. Mater. Chem. B* – **2020**. – Vol. 33. – P. 7466 – 7474
120. Lu, Y.-T. Synthesis of novel C4-benzazole naphthalimide derivatives with potent anti-tumor properties against murine melanoma / Y.-T. Lu, T.-L. Chen, K.-S. Chang, C.-M. Chang et al. // *Bioorg. Med. Chem.* – **2017**. – Vol. 25. – P. 789 – 794
121. Firmansyah, D. Vertically-expanded imidazo[1,2-a]pyridines and imidazo[1,5-a]pyridine via dehydrogenative coupling / D. Firmansyah, M. Banasiewicz, D. T. Gryko // *Org. Biomol. Chem.* – **2015**. – Vol. 13. – P. 1367 – 1374
122. Lanoe, P.-H. Cyclometalated N-heterocyclic carbene iridium(III) complexes with naphthalimide chromophores: a novel class of phosphorescent heteroleptic compounds / P.-H. Lanoe, J. Chan, A. Groue, G. Gontard et al. // *Dalton Trans.* – **2018**. – Vol. 47. – P. 3440–3451.
123. Sánchez D.P. Radical-Formation Management: Towards Aza-Analogues of the Benzothioxanthene Imide / D. P. Sánchez, P. Josse, M. G. Mutovska, B. Siegler et al. // *ChemistryEurope* – **2024**. – Vol. 2. – e202300071
124. Zhan, W.-H. Photovoltaic properties of new cyanine–naphthalimide dyads synthesized by ‘Click’ chemistry / W.-H. Zhan, W.-J. Wu, J.-L. Hua, Y.-H. Jing et al. // *Tetrahedron Lett.* – **2007**. – Vol. 48. – P. 2461 – 2465
125. Xu, Z. W. A highly sensitive colorimetric and ratiometric sensor for fluoride ion / Z. W. Xu, J. Tang, H. Tian // *Chin. Chem. Lett.* – **2008**. – Vol. 19. – P. 1353 – 1357

126. Blair, M. Photolytic, Thermal, Addition, and Cycloaddition Reactions of 2-Diazo-5,6- and -3,8-disubstituted Acenaphthenones / P. A. Blair, S.-J. Chang, H. Shechter // *J. Org. Chem.* – **2004**. – Vol. 69. – P. 7123 – 7133
127. Ly, D. Impact of Induced Fitting and Secondary Noncovalent Interactions on Site-Selective and Enantioselective C–H Functionalization of Arylcyclohexanes / D. Ly, Y. T. Boni, K. Korvorapun, V. Derdau et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2025**. – Vol. 147. – P. 23891 – 23899
128. Masimukku, N. Molecular glasses based on 1,8-naphthalimide and triphenylamine moieties as bipolar red fluorescent OLED emitters with conventional versus TADF hosting / N. Masimukku, M. Mahmoudi, D. Volyniuk, A. Dabulienė et al. // *Spectrochim. Acta Part A*. – **2023**. – Vol. 288. – 122185
129. Shoyama, K. Electron-Poor Bowl-Shaped Polycyclic Aromatic Dicarboximides: Synthesis, Crystal Structures, and Optical and Redox Properties / K. Shoyama, D. Schmidt, M. Mahl, F. Würthner // *Org. Lett.* – **2017**. – Vol. 19. – P. 5328 – 5331
130. Zhang, J. Efficient orange–red/red thermally activated delayed fluorescence materials based on 1,8-naphthalimide and donor engineering / J. Zhang, Z.-L. Cheng, J.-C. Li, J. Li et al. // *Org. Electronics* – **2024**. – Vol. 133. – 107113
131. Kantarod, K. Synthesis of peri-Diarylated Naphthalimides via Double Decarboxylative Cross-Coupling Reaction / K. Kantarod, P. Naweephattana, V. Reutrakul, M. Pohmakot et al. // *Synthesis*. – **2019**. – Vol. 51. – P. 2915 – 2922
132. Hu, H. Naphthalimide-based π -conjugated chiral foldamers: cascade-integrated construction strategy, structural analysis and chiroptical properties / H. Hu, Q. Yuan, J. Xie, H. Liu et al. // *Sci. China Chem.* – **2026**. – Vol. 69. – P. 833 – 843
133. Kantarod, K. Dibenzopleiadiene-embedded polyaromatics via [4+3] annulative decarbonylation/decarboxylation / K. Kantarod, T. Worakul, D. Soorukram, C. Kuhakarn et al. // *Org. Chem. Front.* – **2021**. – Vol. 8. – P. 522–530
134. Pozharskii, A. F. Heterocyclic analogs of pleiadiene. LXII. Bromination and iodination of 1,3-dialkylperimidones. First peri-dibromination of the naphthalene ring with preparatively significant regioselectivity / A. F. Pozharskii, N. V. Vistorobskii, V. S. Grigoryan // *Russ. J. Org. Chem.* – **1994**. – Vol. 30. – P. 985–991

135. Chiarucci, M. Noncovalent Interactions between Stacked Arenes in 1,8-Bis-(1-naphthyl)-naphthalenes / M. Chiarucci, A. Mazzanti, P. Righi, G. Bencivenni et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – **2021**. – Vol. 18. – P. 2594–2603
136. Lima, C. F. R. A. C. Experimental Support for the Role of Dispersion Forces in Aromatic Interactions / C. F. R. A. C. Lima, M. A. A. Rocha, L. R. Gomes, J. N. Low et al. // *Chem. –Eur. J.* – **2012**. – Vol. 18. – P. 8934–8943
137. Pieters, G. Synthesis and Molecular Structure of Symmetrical 1,8-Diarylnaphthalenes / G. Pieters, V. Terrasson, A. Gaucher, D. Prim et al. // *Eur. J. Chem.* – **2010**. – Vol. 30. – P. 5800–5806
138. Claramunt, R. M. The Structure of 1H-Perimidin-2(3H)-one and Its Derivatives in the solid state (x-ray crystallography and CP/MAS ¹³C-NMR), in solution (¹³C-NMR), and in the gas phase (mass spectrometry) / R. M. Claramunt, J. Dotor, D. Sanz, C. Foces-Foces et al. // *Helv. Chim. Acta* – **1994**. – Vol. 77. – P. 121–139
139. Ozeryanskii, V. A. Combination of “Buttressing” and “Clothespin” Effects for Reaching the Shortest NHN Hydrogen Bond in Proton Sponge Cations / V. A. Ozeryanskii, A. V. Marchenko, A. F. Pozharskii, A. F. Filarowski et al. // *J. Org. Chem* – **2021**. – Vol. 86. – P. 3637–3647
140. Zoltewicz, J. A. π -Cation and π -dipole-stabilizing interactions in a simple model system with cofacial aromatic rings / J. A. Zoltewicz, N. M. Maier, W. M. F. Fabian // *J. Org. Chem.* – **1998**. – Vol. 63. – P. 4985 – 4990
141. Günther, H. NMR Spectroscopy: an introduction. John Wiley and Sons, Chichester - New York – Brisbane – Toronto – **1980**. – P. 436.
142. Katoh, T. Syntheses and properties of (1,8-naphthylene)bispyridines and related pyridinium compounds / T. Katoh, K. Ogawa, Y. Inagaki, R. Okazaki // *Tetrahedron* – **1997**. – Vol. 53. – P. 3557 – 3570.
143. Zoltewicz, J. A. Diastereomers of a cofacial ternaphthalene and two azaternaphthalenes. Syntheses and barriers to isomerization / J. A. Zoltewicz, N. M. Maier, S. Lavieri, I. Ghiviriga et al. // *Tetrahedron* – **1997**. – Vol. 53. – P. 5379 – 5388.
144. Wolf, C. Synthesis of conformationally stable 1,8-diarylnaphthalenes: development of new photoluminescent sensors for ion-selective recognition / C. Wolf, X. Mei // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – Vol. 125. – P. 10651 – 10658

145. Becker, H. D. Unimolecular photochemistry of anthracenes / H. D. Becker // *Chem. Rev.* – **1993**. – Vol. 93. – P. 145 – 172.
146. Duhamel, J. 7 - Pyrene fluorescence to study polymeric systems, in Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Molecular Interfacial Phenomena of Polymers and Biopolymers, P. Chen, Ed.; Woodhead Publishing – **2005**. – P. 214 – 248.
147. Zeng, W. Indole-containing pharmaceuticals: targets, pharmacological activities, and SAR studies / W. Zeng, C. Han, S. Mohammed, S. Li et al. // *RSC Med. Chem.* – **2024**. – Vol. 15. – P. 788 – 808.
148. Bartkowski, K. Tandem rigidification and π -extension as a key tool for the development of a narrow linewidth yellow hyperfluorescent OLED system / K. Bartkowski, P. Zimmermann Crocomo, M. A. Kochman, D. Kumar et al. // *Chem. Sci.* – **2022**. – Vol. 13. – P. 10119 – 10128.
149. Shukla, M. R. Buchwald-Hartwig Coupling at the Naphthalenediimide Core: Access to Dendritic, Panchromatic NIR Absorbers with Exceptionally Low Band Gap / J. Shukla, M.R. Ajayakumar, P. Mukhopadhyay // *Org. Lett.* – **2018**. – Vol. 20. – P. 7864 – 7868.
150. Wang, X. Unravelling Immune-Inflammatory Responses and Lysosomal Adaptation: Insights from Two-Photon Excited Delayed Fluorescence Imaging / X. Wang, G. Shi, S. Xu, Y. Sun et al. // *Adv. Healthcare Mater.* – **2024**. – Vol. 13. – 2304223.
151. Antilla, J. C. The Copper-Catalyzed N-Arylation of Indoles / J. C. Antilla, A. Klapars, S. L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – **2002**. – Vol. 124. – P. 11684 – 11688.
152. Surry, D. S. Diamine ligands in copper-catalyzed reactions / D. S. Surry, S. L. Buchwald // *Chem. Sci.* – **2010**. – Vol. 1. – P. 13 – 31.
153. Beletskaya, I. P. Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry / I. P. Beletskaya, A. I. Cheprakov // *Coord. Chem. Rev.* – **2004**. – Vol. 248. – P. 2337 – 2364.
154. Jones, G. O. Computational Explorations of Mechanisms and Ligand-Directed Selectivities of Copper-Catalyzed Ullmann-Type Reactions / G. O. Jones, P. Liu, K. N. Houk, S. L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – Vol. 132. – P. 6205 – 6213.

155. Yu, H.-Z. Alternative Mechanistic Explanation for Ligand-Dependent Selectivities in Copper-Catalyzed N- and O-Arylation Reactions / H.-Z. Yu, Y.-Y. Jiang, Y. Fu, L. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – Vol. 132. – P. 18078 – 18091.
156. Kim, S.-T. Room-Temperature Cu-Catalyzed Amination of Aryl Bromides Enabled by DFT-Guided Ligand Design / S.-T. Kim, M. J. Strauss, A. Cabré, S.L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – **2023**. – Vol. 145. – P. 6966 – 6975.
157. Pierson, C. N. Efficient Aminations of Aryl Halides by a Cu(II) Catalyst / C. N. Pierson, T. Horak, W. M. Amberg, R. Ray et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2025**. – Vol. 147. – P. 20939 – 20946.
158. Zhao, W. Mechanism-Inspired Ligand Design for Efficient Copper-Catalyzed C–N Coupling of Aryl and Heteroaryl Chlorides / W. Zhao, W. M. Amberg, G. Rao, Y. Xie et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2026**. – Vol. 148. – P. 7505 – 7514.
159. Zhang, Y. CuI/DMPAO-Catalyzed N-Arylation of Acyclic Secondary Amines / Y. Zhang, X. Yang, Q. Yao, D. Ma // *Org. Lett.* – **2012**. – Vol. 14. – P. 3056 – 3059.
160. Zhou, W. CuI/Oxalic Diamide Catalyzed Coupling Reaction of (Hetero)Aryl Chlorides and Amines / W. Zhou, M. Fan, J. Yin, Y. Jiang et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2015**. – Vol. 137. – P. 11942 – 11945.
161. Li, Q. Copper-Catalyzed Carboxamide-Directed Ortho Amination of Anilines with Alkylamines at Room Temperature / Q. Li, S.-Y. Zhang, G. He, Z. Ai et al. // *Org. Lett.* – **2014**. – Vol. 16. – P. 1764 – 1767.
162. Yang, Q.-L. Copper-Catalyzed Electrochemical C–H Amination of Arenes with Secondary Amines / Q.-L. Yang, X.-Y. Wang, J.-Y. Lu, L.-P. Zhang et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2018**. – Vol. 140. – P. 11487 – 11494.
163. Begam, H. M. Copper-Catalyzed Electrophilic Ortho C(sp²)–H Amination of Aryl Amines: Dramatic Reactivity of Bicyclic System / H. M. Begam, R. Choudhury, A. Behera, R. Jana // *Org. Lett.* – **2019**. – Vol. 21. – P. 4651 – 4656.
164. Wu, P. Copper-Catalyzed Oxalamide-Directed ortho-C–H Amination of Anilines with Alkylamines / P. Wu, W. Huang, T.-J. Cheng, H.-X. Lin et al. // *Org. Lett.* – **2020**. – Vol. 22. – P. 5051 – 5056.
165. Cui, J. Mechanistic and thermodynamic studies on directing group-assisted copper-catalyzed α -C(sp²)–H amination of aryl amines with alkylamines / J. Cui, W. Zheng, P. Jiao, H. Jin // *J. Organomet. Chem.* – **2024**. – Vol. 1022. – 123400.

166. DE Patent N°. 1005520. / W. Eckert and G. Schrott; Germany, 1957-04-04.
167. Brana, M. F. Synthesis, biological evaluation and DNA binding properties of novel mono and bisnaphthalimides / M.F. Braña, M. Cacho, A. Ramos, M. T. Domínguez et al. // *Org. Biomol. Chem.* – **2003**. – Vol. 1. – P. 648 – 654.
168. Carrasco, C. DNA Sequence Recognition by Bispyrazinonaphthalimides Antitumor Agents / C. Carrasco, A. Joubert, C. Tardy, N. Maestre et al. // *Biochemistry* – **2003**. – Vol. 42. – P. 11751 – 11761.
169. Yang, P. Novel synthetic isoquinolino[5,4-ab]phenazines: Inhibition toward topoisomerase I, antitumor and DNA photo-cleaving activities / P. Yang, Q. Yang, X. Qian, J. Cui // *Bioorg. Med. Chem.* – **2005**. – Vol. 13. – P. 5909 – 5914.
170. Yu, H. Photoinduced Tandem Reactions of Isoquinoline-1,3,4-trione with Alkynes To Build Aza-polycycles / H. Yu, J. Li, Z. Kou, X. Du et al. // *J. Org. Chem.* – **2010**. – Vol. 75. – P. 2989 – 3001.
171. Bartkowski, K. Using pyrrolizine-fused bipolar PAHs as a new strategy towards efficient red and NIR emissive dyes / K. Bartkowski, A. K. Gupta, T. Matulaitis, M. Morawiak et al. // *Org. Chem. Front.* – **2024**. – Vol. 11. – P. 755 – 760.
172. Klapars, A. A General and Efficient Copper Catalyst for the Amidation of Aryl Halides / A. Klapars, X. Huang and S. L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – **2002**. – Vol. 124. – P. 7421 – 7428.
173. Bil, M. A novel synthesis of 6-aminoquinoxalines / M. Bil, J.F. Corbett // *Dye. Pig.* – **1981**. – Vol. 2. – P. 215 – 217.
174. Takai, H. Studies on Heterocycles Carbon-13 Magnetic Resonance Spectroscopy. XI. Nitrogen Heterocycles. (1). 6-Substituted Quinoline and Quinoxaline Derivatives / H. Takai, A. Odani, Y. Sasaki // *Chem. Pharm. Bull.* – **1978**. – Vol. 26. – P. 1672 – 1676.
175. Maier, J. P. Photoelectron Spectroscopy of peri-Amino Naphthalenes / J. P. Maier // *Helv. Chim. Acta* – **1974**. – Vol. 57. – P. 994 – 1003.
176. Farrell, P. G. Ionization Potentials of Aromatic Amines / P. G. Farrell, J. Newton // *J. Phys. Chem.* – **1965**. – Vol. 69. – P. 3506 – 3509.
177. Behan, J. M. An evaluation of empirical methods for calculating the ionization potentials of substituted benzenes / J. M. Behan, R. A. W. Johnstone, T. W. Bentley // *Org. Mass. Spectrom.* – **1976**. – Vol. 11. – P. 207 – 211.

178. Benezra, S. A. *ortho*-Effects on ordering factors in mass spectral rearrangements. Loss of keten from halogenated phenyl acetates and acetanilides / S. A. Benezra, M. M. Bursey // *J. Chem. Soc. B* – **1971**. – P. 1515 – 1520.
179. Klasinc, L. Photoelectron spectra of acenes. Electronic structure and substituent effects / L. Klasinc, B. Kovac, H. Gusten // *Pure Appl. Chem.* – **1983**. – Vol. 55. – P. 289 – 298.
180. Bigotto, A. Photoelectron and electronic spectra of acenaphthenequinone, naphthalic anhydride, and naphthalimide / A. Bigotto, V. Galasso, G. Distefano, A. Modelli // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* – **1979**. – P. 1502 – 1506.
181. Bonesi, S. M. Electronic spectroscopy of carbazole and N- and C-substituted carbazoles in homogeneous media and in solid matrix / S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells // *J. Lumin.* – **2001**. – Vol. 93. – P. 51 – 74.
182. Mataga, N. Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules / N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1956**. – Vol. 29. – P. 465 – 471.
183. Russel, G. B. The Acid-catalyzed Thermal Decomposition of Some N,N'-Diaryl-a,w -diaminoalkanes / G.B. Russell, G.J. Sutherland, R.D. Topsom, J. Vaughan // *J. Org. Chem.* – **1962**. – Vol. 27. – P. 4375 – 4377.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, Екатерине Александровне Филатовой, за всестороннюю помощь при выполнении диссертационной работы, Анне Васильевне Гулевской, профессору, заведующей кафедрой органической химии за отзывчивость и внимание к работе, проф. Валерию Анатольевичу Озерянскому за помощь в интерпретации экспериментальных данных. Автор выражает признательность Анне Владимировне Ткачук и сотрудникам учебно-научной лаборатории резонансной спектроскопии кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений ЮФУ за снятие ЯМР спектров, проф. Олегу Петровичу Демидову за рентгеноструктурный анализ полученных соединений. В особенности автор хочет искренне поблагодарить своих близких за мотивацию, веру и поддержку.