

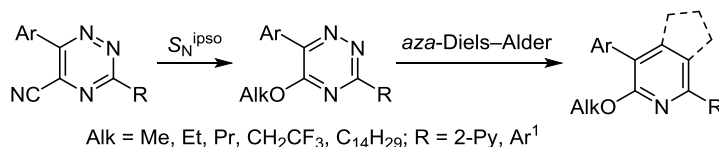
## Новые пуш-пульные флуорофоры на основе 6-алкокси-(2,2'-би)пиридинов: рациональный синтетический подход и фотофизические свойства

Мария И. Савчук<sup>1</sup>, Альберт Ф. Хасанов<sup>1,2</sup>, Дмитрий С. Копчук<sup>1,2</sup>,  
Алексей П. Криночкин<sup>1,2</sup>, Игорь Л. Никонов<sup>1,2</sup>,  
Екатерина С. Старновская<sup>1,2</sup>, Ярослав К. Штайц<sup>1</sup>, Игорь С. Ковалев<sup>1</sup>,  
Григорий В. Зырянов<sup>1,2\*</sup>, Олег Н. Чупахин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: gvzyryanov@gmail.com

<sup>2</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург 620219, Россия  
e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

Поступило 15.04.2019  
Принято 27.05.2019



Предложен эффективный синтетический подход к 2(6)-алкокси(би)пиридинам (новым пуш-пульным флуорофорам) через их 1,2,4-триазиновые аналоги. Изучены фотофизические свойства новых соединений, выполнен первичный анализ структура–свойство.

**Ключевые слова:** 6-алкокси-2,2'-бипиридины, 2-алкоксипиридины, 1,2,4-триазины, автоклав, аза-реакция Дильса–Альдера, люминесценция, нуклеофильное *ipso*-замещение.

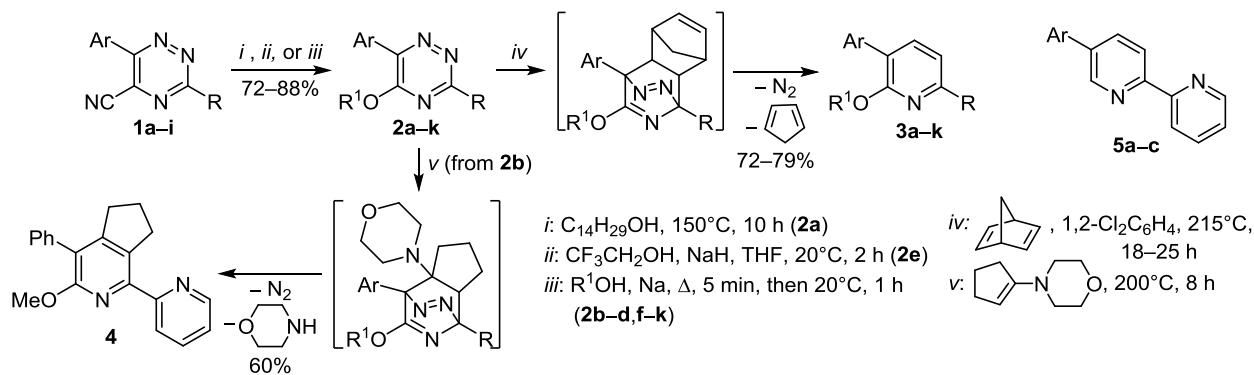
Интерес к 2,2'-бипиридинам обусловлен их перспективными люминесцентными свойствами, в том числе в составе металлокомплексов. Большое внимание при этом привлекает функционализация 2,2'-бипиридинов как инструмент настройки их прикладных свойств. Например, продемонстрировано улучшение фотофизических и электролюминесцентных свойств комплексов меди с 2,2'-бипиридиновыми лигандами при введении в их состав метоксигрупп,<sup>1,2</sup> перспективные люминесцентные свойства показывают лантанидные комплексы, включающие 2,2'-бипиридин или его конденсированный аналог в качестве хромофора,<sup>3</sup> а иридиевые комплексы алкокси-2,2'-бипиридинов могут использоваться в качестве катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>.<sup>4</sup> Перспективны также исследования фотофизических свойств свободных 2,2'-бипиридиновых лигандов.<sup>5</sup>

К настоящему времени известно множество методов синтеза 6-алкокси-2,2'-бипиридинов и их аналогов. Например, широкое применение нашли различные варианты построения 2,2'-бипиридинового каркаса

путем реакций кросс-сочетания<sup>6–8</sup> между двумя пиридин-содержащими синтонами, а также процессы гомосочетания.<sup>9</sup> Используются также процессы *ipso*-замещения атомов галогенов в 2,2'-бипиридинах, например, реакция Вильямсона<sup>1,10</sup> и другие методы.<sup>11–17</sup>

При этом необходимо отметить возможность получения таких соединений через их 1,2,4-триазиновые аналоги, что является эффективной методологией во многих случаях.<sup>18</sup> В частности, предложен метод получения 6,6'-диметокси-2,2'-бипиридина на основе би-1,2,4-триазинового прекурсора, который можно получить прямой димеризацией 3-метокси-1,2,4-триазина. В данном примере на последней стадии используется аза-реакция Дильса–Альдера с 2,5-норборнадиеном.<sup>19</sup>

Кроме этого, необходимо упомянуть стратегию получения функционализированных бипиридинов последовательностью реакций: реакции нуклеофильного замещения водорода или легко уходящих групп в составе 1,2,4-триазина и аза-реакции Дильса–Альдера. В частности, таким образом были получены бипири-

Таблица 1. Синтез и строение соединений **2**, **3 а–к** и фотофизические свойства 2,6-диарилпиридинов **3а–к**, **5а–с**\*

Циано- триазин	Алкокси- триазин	Пиридин	Ar	R	R <sup>1</sup>	λ <sub>abs</sub> , нм (MeCN)	λ <sub>em</sub> , нм (MeCN)	Φ, % (MeCN)
–	–	<b>5a</b> <sup>32</sup>	Ph	2-Py	–	298	357	3.2
<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	Ph	2-Py	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	318	369	57.3
<b>1a</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>	Ph	2-Py	Me	308	369	1.7
<b>1a</b>	<b>2b</b>	<b>4</b>	Ph	2-Py	Me	314	368	26.4
<b>1b</b>	<b>2c</b>	<b>3c</b>	Ph	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr	222 пл, 263, 319	366	17.6
–	–	<b>5b</b> <sup>32</sup>	<i>p</i> -Tol	2-Py	–	302	360	17
<b>1c</b>	<b>2d</b>	<b>3d</b>	<i>p</i> -Tol	2-Py	Me	234, 319	374	73.8
<b>1d</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>	<i>p</i> -Tol	Ph	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	262, 311	353 пл, 365	8.7
<b>1d</b>	<b>2f</b>	<b>3f</b>	<i>p</i> -Tol	Ph	Me	263, 315	370	15.6
–	–	<b>5c</b> <sup>32</sup>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Py	–	309	399	89
<b>1e</b>	<b>2g</b>	<b>3g</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Py	Me	323	396	95.4
<b>1f</b>	<b>2h</b>	<b>3h</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Тиенил	Me	281, 333	397	33.6
<b>1g</b>	<b>2i</b>	<b>3i</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Tol	Me	228, 240 пл, 263 пл, 272, 319	383	33.7
<b>1h</b>	<b>2j</b>	<b>3j</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Py	Me	316	356 пл, 368	57.3
<b>1i</b>	<b>2k</b>	<b>3k</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	260, 315	364	5.3

\* λ<sub>abs</sub> и λ<sub>em</sub> – длина волны света при максимуме полосы поглощения и испускания соответственно, Φ – квантовый выход люминесценции.

дины с фрагментами карборанов,<sup>20</sup> ацетиленов,<sup>21</sup> С–Н-активных соединений,<sup>22</sup> кумаринов,<sup>23</sup> цианогруппой,<sup>24</sup> фрагментами полиядерных ароматических соединений<sup>25</sup> и т. д. Недавно нами показана<sup>26</sup> возможность синтеза 6-метокси-5-фенил-2,2'-бипиридина с использованием аналогичной методики на основе его моно-1,2,4-триазинового прекурсора, при этом взаимодействие с 2,5-норборнадиеном было реализовано в условиях высокого давления.<sup>27</sup>

С использованием вышеописанного метода в рамках данного исследования нами был разработан удобный синтетический подход к синтезу (2,2'-би)пиридиновых флуорофоров, содержащих в α-положении различные алкоксигруппы. В качестве исходных соединений нами были использованы описанные ранее<sup>24,28</sup> 5-циано-1,2,4-триазины **1a–i** (табл. 1). Нуклеофильное *inco*-замещение цианогруппы на алкоксигруппу было выполнено двумя способами: в результате взаимодействия с раствором алкоголята натрия в соответствующем спирте,<sup>29,30</sup> в случае высших спиртов (тетрадеканол) была использована предложенная нами ранее процедура без растворителя.<sup>31</sup> Дальнейшее взаимодействие полупродуктов **2a–k** с 2,5-норборнадиемом протекало в соответствии с описанной ранее методикой<sup>26</sup> и было реализовано в условиях повышенных температуры и давления, причем в "классическом варианте", а именно

при кипячении в высококипящих органических растворителях, реакция не проходила. При наличии в положении С-3 1,2,4-триазина заместителя, отличного от электроноакцепторного 2-пиридила, даже при таких условиях для завершения реакции требовалось более длительное время. В результате образовывались 6-алкокси(би)пиридины **3a–k** с хорошими выходами.

В реакции с избытком 1-морфолиноциклопентена в отсутствие растворителя при 200 °С, согласно ранее описанной процедуре,<sup>5,32</sup> 5-метокси-1,2,4-триазин **2a** образует циклопентенаннелированный 2,2'-бипиридин **4**. При этом было показано, что для полной конверсии требуется более длительное время реакции, а именно 8 ч, в отличие от ранее указанных 3 ч. Далее 6-алкокси-(2,2'-би)пиридины **3** и **4** очищали флеш-хроматографией.

Фотофизические свойства продуктов **3a–k**, **4** представлены в табл. 1. Также для сравнения приведены фотофизические свойства некоторых 6-незамещенных 5-арил-2,2'-бипиридинов **5a–с**, описанных ранее.<sup>32</sup> Сопоставление полученных данных с ранее опубликованными показало, что, в частности, введение алкоксигруппы в положение С-6 5-фенил-2,2'-бипиридина приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения (максимально на 20 нм) и испускания (максимально на 12 нм). Кроме этого, необхо-

димо отметить существенное возрастание квантового выхода люминесценции с 3.2 до 57.3% в случае введения группы с 14 атомами углерода (соединение **3a**). Конденсация циклопентенового фрагмента с пиридиновым циклом оказывает несколько меньший эффект на интенсивность люминесценции (соединение **4**, квантовый выход 26.4%). В случае 4-толилсодержащего бипиридина **3d** наблюдалась схожая картина, а именно введение метоксигруппы привело к bathochromному сдвигу максимума испускания на 14 нм по сравнению с соединением **5b**. Квантовый выход люминесценции соединения **3d** достигает 73.8%. При наличии 4-метоксифенильного заместителя в положении С-6 (соединение **3g**) введение алкоксигрупп приводит к небольшому гипсохромному сдвигу максимума испускания (на 3 нм), в сравнении с соединением **5c**, однако при этом достигается максимальный квантовый выход люминесценции (95.4%) в исследуемом ряду люминофоров. Введение атома фтора в состав ароматического заместителя бипиридина (соединение **3j**) привело к существенному увеличению квантового выхода люминесценции с 1.7 до 57.3%.

Замена фрагмента 2-пиридила на другие (гетеро)ароматические фрагменты обычно приводит к ухудшению фотофизических свойств, что выражается в гипсохромном сдвиге максимумов испускания и поглощения и уменьшению квантового выхода люминесценции.

Представленные ранее 4-метилсульфанилпроизводные 2,2'-бипиридинов с метоксигруппой в положении С-6, напротив, показали лишь очень слабую флуоресценцию.<sup>14</sup>

Таким образом, предложен рациональный подход к получению новых (би)пиридиновых флуорофоров, содержащих в  $\alpha$ -положении различные алкоксигруппы. Показана возможность варьирования в широких пределах заместителей в составе пиридина, а также алкоксигруппы. Изучены фотофизические свойства новых соединений, в ряде случаев продемонстрировано их улучшение за счет введения алкоксигруппы.

### Экспериментальная часть

Спектры поглощения УФ и видимого света зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu 1800, а спектры и абсолютные квантовые выходы люминесценции – на спектрофлюориметре Nigiba-Fluoromax-4 по описанному методу.<sup>33</sup> Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F записаны на спектрометре Bruker Avance II (400, 100 и 376 МГц соответственно), внутренний стандарт TMS (для ядер <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C) или CFCl<sub>3</sub> (для ядер <sup>19</sup>F). Масс-спектры записаны на спектрометре micrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics, ионизация электрораспылением. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHN-анализаторе PerkinElmer PE 2400, серия II. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществлен методом ТСХ на пластинах Sigma-Aldrich 91835. Продукты выделены колоночной хроматографией на силикагеле фирмы Sigma-Aldrich (230–400 меш).

Исходные 5-циано-1,2,4-триазины **1a–i**<sup>24,28</sup> и 6-(*n*-толил)-5-(2,2,2-трифторэтокси)-3-фенил-1,2,4-триазин (**2e**)<sup>30</sup> получены по литературным методикам.

**3-(2-Пиридил)-5-тетрадецилокси-6-фенил-1,2,4-триазин (2a).** Смесь 100 мг (0.39 ммоль) 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **1a** и 0.1 мл (0.39 ммоль) тетрадекан-1-ола перемешивают при 150 °С в атмосфере аргона в течение 10 ч. Продукт выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt, *R<sub>f</sub>* 0.4) и используют на следующей стадии без дополнительной очистки. Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN. Выход 152 мг (88%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 98–100 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.87 (3H, т, *J* = 6.8, CH<sub>3</sub>); 1.18–1.43 (20H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>); 1.43–1.55 (2H, м, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.83–1.94 (2H, м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4.67 (2H, т, *J* = 6.8, OCH<sub>2</sub>); 7.47–7.56 (4H, м, H Ph, H-5 Py); 7.96 (1H, т. д, *J* = 7.6, *J* = 1.0, H-4 Py); 8.08–8.12 (2H, м, H Ph); 8.50 (1H, д, *J* = 8.0, H-3 Py); 8.78 (1H, д, *J* = 4.8, H-6'). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 447 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 75.10; Н 8.17; N 12.38. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 75.30; Н 8.58; N 12.54.

**Получение 5-алкокси-1,2,4-триазинов 2b–d, f–k** (общая методика). К раствору алкоголята натрия, полученного из 10 мг натрия и 25 мл соответствующего спирта, добавляют 1.0 ммоль соответствующего 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **1**. Смесь кипятят при перемешивании в течение 5 мин, затем выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукты выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt, *R<sub>f</sub>* 0.4) и используют на следующей стадии без дополнительной очистки. Аналитические образцы получают перекристаллизацией из MeCN.

**5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (2b).** Выход 212 мг (80%), желтые кристаллы, т. пл. 214–216 °С (т. пл. 214–216 °С<sup>26</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.25 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.52–7.59 (4H, м, H Ph, H-5 Py); 8.00 (1H, т. д, *J* = 7.8, *J* = 1.8, H-4 Py); 8.09–8.11 (2H, м, H Ph); 8.53 (1H, д. д, *J* = 7.8, *J* = 0.8, H-3 Py); 8.81 (1H, д. д, *J* = 4.8, *J* = 1.8, H-6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 54.4 (OCH<sub>3</sub>); 123.8; 125.6; 128.4; 129.1; 130.3; 132.4; 137.3; 148.9; 150.0; 152.4; 160.4; 161.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 265 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 68.01; Н 4.43; N 20.98. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 68.17; Н 4.58; N 21.20.

**5-Пропокси-3-(2-фторфенил)-6-фенил-1,2,4-триазин (2c).** Выход 238 мг (72%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 166–168 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, т, *J* = 8.0, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.91 (2H, к, *J* = 8.0, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.56 (2H, т, *J* = 8.0, OCH<sub>2</sub>); 7.27–7.37 (2H, м, H Ar); 7.51–7.58 (4H, м, H Ar); 8.08–8.18 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 10.7; 21.8; 69.2; 117.1 (д, *J* = 22.6); 123.7 (д, *J* = 9.5); 124.2 (д, *J* = 3.8); 128.4; 129.2; 130.3; 131.6 (д, *J* = 1.6); 132.5 (2C); 132.7; 147.9; 160.2 (2C); 160.3; 161.6 (д, *J* = 258.6). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 310 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 69.80; Н 5.15; N 13.49. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>FN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 69.89; Н 5.21; N 13.58.

**5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-(*n*-толил)-1,2,4-триазин (2d).** Выход 220 мг (79%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 210–212 °С (т. пл. 209–211 °С<sup>34</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.47 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.26 (3H, с,

OCH<sub>3</sub>); 7.34–7.39 (2H, м, Н Ar); 7.55–7.60 (1H, м, Н-5 Py); 7.99–8.06 (3H, м, Н-4 Py, Н Ar); 8.52 (1H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 0.8$ , Н-3 Py); 8.82 (1H, д, д,  $J = 4.8$ ,  $J = 1.8$ , Н-6 Py). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 279 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 69.15; Н 5.19; N 20.02. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 69.05; Н 5.07; N 20.13.

**5-Метокси-6-(*n*-толил)-3-фенил-1,2,4-триазин (2f).** Выход 208 мг (75%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 2.44 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.22 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.29–7.32 (2H, м, Н Ar); 7.52–7.55 (3H, м, Н Ar); 7.97–7.99 (2H, м, Н Ar); 8.46–8.49 (2H, м, Н Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 278 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 73.55; Н 5.35; N 15.09. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 73.63; Н 5.45; N 15.15.

**5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин (2g).** Выход 215 мг (73%), желтые кристаллы, т. пл. 222–224 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 3.88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.26 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.00–7.06 (2H, м, Н Ar); 7.48–7.53 (1H, м, Н-5 Py); 7.95 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.8$ , Н-4 Py); 8.10–8.15 (2H, м, Н Ar); 8.50 (1H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 0.8$ , Н-3 Py); 8.77 (1H, д, д,  $J = 4.8$ ,  $J = 1.8$ , Н-6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 53.2; 54.4; 113.0; 122.9; 123.9; 124.1; 129.9; 135.8; 147.6; 149.2; 152.1; 159.0; 160.0; 160.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 295 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 65.43; Н 4.66; N 19.19. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 65.30; Н 4.79; N 19.04.

**5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(2-тиенил)-1,2,4-триазин (2h).** Выход 234 мг (78%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 219–222 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 3.87 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.18 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.00–7.02 (2H, м, Н Ar); 7.19–7.21 (1H, м, Н тиофен); 7.68–7.69 (1H, м, Н тиофен); 8.02–8.05 (3H, м, Н тиофен, Н Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 54.0; 55.4; 113.9; 125.1; 128.2; 129.6; 130.6 (2C); 139.8; 147.2; 158.0; 160.3; 161.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 300 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 60.09; Н 4.29; N 13.98. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 60.19; Н 4.38; N 14.04.

**5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(*n*-толил)-1,2,4-триазин (2i).** Выход 246 мг (80%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.87 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.21 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.01–7.03 (2H, м, Н Ar); 7.31–7.33 (2H, м, Н Ar); 8.05–8.07 (2H, м, Н Ar); 8.33–8.35 (2H, м, Н Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 308 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 70.24; Н 5.51; N 13.59. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70.34; Н 5.58; N 13.67.

**5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (2j).** Выход 215 мг (76%), желтые кристаллы, т. пл. 199–201 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 4.26 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.24–7.31 (2H, м, Н Ar); 7.50–7.55 (1H, м, Н-5 Py); 7.97 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.8$ , Н-4 Py); 8.17–8.22 (2H, м, Н Ar); 8.52 (1H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 0.8$ , Н-3 Py); 8.78 (1H, д, д,  $J = 4.8$ ,  $J = 1.8$ , Н-6 Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 54.3; 115.6 (д,  $J = 22.3$ ); 124.1; 125.3; 128.6 (д,  $J = 2.9$ ); 131.4; 131.5; 136.9; 148.2; 150.3; 152.9; 161.2; 164.3 (д,  $J = 251.3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 283 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 63.70; Н 3.82; N 19.72. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 63.83; Н 3.93; N 19.85.

### 3,6-Бис(4-фторфенил)-5-этокси-1,2,4-триазин (2k).

Выход 238 мг (76%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 188–190 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.53 (3H, т,  $J = 8.0$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.71 (2H, к,  $J = 8.0$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.24–7.30 (4H, м, Н Ar); 8.12–8.17 (2H, м, Н Ar); 8.49–8.53 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 14.1; 63.4; 115.5 (д,  $J = 21.3$ ); 115.8 (д,  $J = 22.0$ ); 128.8 (д,  $J = 3.5$ ); 130.3; 130.4; 131.0 (д,  $J = 3.5$ ); 131.1; 131.2; 146.9; 160.2 (2C); 164.0 (д,  $J = 251.5$ ); 165.1 (д,  $J = 252.5$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 314 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 65.08; Н 4.10; N 13.35. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 65.17; Н 4.18; N 13.41.

### Получение бипиридинов 3a–k (общая методика).

В 25 мл 1,2-дихлорбензола суспендируют 1.0 ммоль соответствующего 1,2,4-триазина **2a–k**, добавляют 0.82 мл (8.0 ммоль) 2,5-норборнадиена и образовавшуюся смесь перемешивают в автоклаве при 215 °С в течение 18 ч (в случае продуктов **3c,e,f,h,i,k** – в течение 25 ч). Растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукты выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $R_f$  0.5). Аналитические образцы получают перекристаллизацией из MeCN.

### 6-Тетрадецилокси-5-фенил-2,2'-бипиридин (3a).

Выход 350 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 80–82 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.87 (3H, т,  $J = 6.8$ , CH<sub>3</sub>); 1.16–1.40 (20H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>); 1.40–1.50 (2H, м, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.74–1.84 (2H, м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4.47 (2H, т,  $J = 6.8$ , OCH<sub>2</sub>); 7.30–7.43 (4H, м, Н Ph, Н-5'); 7.60–7.62 (2H, м, Н Ph); 7.82 (1H, д,  $J = 7.6$ , Н-3); 7.86 (1H, т. д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.6$ , Н-4'); 8.07 (1H, д,  $J = 7.6$ , Н-4); 8.35 (1H, д,  $J = 8.0$ , Н-3'); 8.62 (1H, д, д,  $J = 4.8$ ,  $J = 2.0$ , Н-6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 14.2; 22.8; 26.3; 29.0; 29.4; 29.5; 29.7 (3C); 29.8 (2C); 32.0; 66.1; 68.0; 113.9; 121.0; 123.4; 124.7; 127.5; 128.2; 129.3; 136.8 (2C); 139.5; 149.2; 152.2; 156.1; 160.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 445 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 81.16; Н 9.17; N 6.48. C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 81.03; Н 9.07; N 6.30.

### 6-Метокси-5-фенил-2,2'-бипиридин (3b).

Выход 205 мг (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 155–157 °С (т. пл. 155–157 °С<sup>26</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 4.09 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.26–7.31 (1H, м, Н-5'); 7.33–7.38 (1H, м, Н Ph); 7.41–7.47 (2H, м, Н Ph); 7.61–7.65 (2H, м, Н Ph); 7.76 (1H, д,  $J = 7.6$ , Н-3); 7.81 (1H, т. д,  $J = 7.6$ , Н-4'); 8.09–8.13 (1H, д,  $J = 7.6$ , Н-4); 8.45 (1H, д,  $J = 8.0$ , Н-3'); 8.68 (1H, д,  $J = 4.8$ , Н-6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 53.4 (OCH<sub>3</sub>); 114.2; 121.0; 123.5; 124.8; 127.6; 128.3; 129.2; 136.7; 136.8; 139.5; 149.2; 152.2; 156.0; 160.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 263 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 77.76; Н 5.30; N 10.50. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 77.84; Н 5.38; N 10.68.

### 2-Пропокси-6-(2-фторфенил)-3-фенилпиридин (3c).

Выход 224 мг (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 94–96 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.12 (3H, т,  $J = 8.0$ , (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.92 (2H, к,  $J = 8.0$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.53 (2H, т,  $J = 8.0$ , OCH<sub>2</sub>); 7.21–7.53 (6H, м, Н Ar); 7.62–7.65 (1H, м, Н-5); 7.73–7.78 (3H, м, Н-4, Н Ar); 8.24–8.28 (1H, м, Н Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 11.0; 22.4; 67.7; 116.3 (д,  $J = 23.4$ ); 117.5 (д,  $J = 11.6$ ); 123.3; 124.4 (д,  $J = 3.2$ );

126.9; 127.0; 127.5; 128.2; 129.3; 130.0; 130.1; 130.8 (д,  $J = 3.2$ ); 136.7; 139.1; 149.0 (2С); 160.2; 161.0 (д,  $J = 250.4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 308  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 78.11; Н 5.81; N 4.48.  $C_{20}H_{18}FNO$ . Вычислено, %: С 78.15; Н 5.90; N 4.56.

**6-Метокси-5-(*n*-толил)-2,2'-бипиридин (3d).** Выход 210 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 151–153 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.31 (3Н, с,  $CH_3$ ); 4.00 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 7.14–7.20 (2Н, м, Н Ar); 7.32–7.38 (1Н, м, Н-5'); 7.42–7.47 (2Н, м, Н Ar); 7.67 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-3); 7.72 (1Н, т. д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.6$ , Н-4'); 8.01 (1Н, д,  $J = 7.6$ , Н-4); 8.36 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-3'); 8.59 (1Н, д,  $J = 4.8$ , Н-6'). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.3; 53.4; 114.2; 121.0; 123.4; 124.8; 129.0; 129.1; 133.7; 136.8; 137.5; 139.3; 149.2; 151.9; 156.0; 160.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 277  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 78.08; Н 5.71; N 10.29.  $C_{18}H_{16}N_2O$ . Вычислено, %: С 78.24; Н 5.84; N 10.14.

**2-(2,2,2-Трифторэтокси)-3-(*n*-толил)-6-фенилпиридин (3е).** Выход 248 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 135–137 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.39–2.50 (3Н, с,  $CH_3$ ); 5.00–5.07 (2Н, т,  $J = 13.6$ ,  $OCH_2$ ); 7.22–7.49 (7Н, м, Н Ar); 7.65 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-5); 7.84 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-4); 8.05–8.11 (2Н, м, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 21.3; 62.1 (к,  $J = 36.0$ ,  $CH_2CF_3$ ); 114.8; 123.0; 124.1 (к,  $J = 278.0$ ,  $CH_2CF_3$ ); 126.7; 128.8; 129.0; 129.1; 129.2; 132.7; 137.7; 138.2; 140.0; 152.9; 157.8. Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: –72.61 (3F, м). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 344  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 69.79; Н 4.63; N 4.57.  $C_{20}H_{16}F_3NO$ . Вычислено, %: С 69.96; Н 4.70; N 4.08.

**2-Метокси-6-фенил-3-(*n*-толил)пиридин (3f).** Выход 194 мг (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 149–151 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.40 (3Н, с,  $CH_3$ ); 4.08 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 7.24–7.25 (2Н, м, Н Ar); 7.39–7.53 (6Н, м, Н-5, Н Ar); 7.67 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-4); 8.08–8.11 (2Н, м, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.3; 53.4; 113.1; 123.0; 126.6; 128.7; 128.8; 129.1 (2С); 133.6; 137.3; 138.9; 139.1; 153.1; 160.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 276  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 82.79; Н 6.12; N 4.99.  $C_{19}H_{17}NO$ . Вычислено, %: С 82.88; Н 6.22; N 5.09.

**6-Метокси-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (3g).** Выход 222 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 161–163 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.83 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 4.06 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 6.92–6.94 (2Н, м, Н Ar); 7.31–7.34 (1Н, м, Н-5'); 7.52–7.54 (2Н, м, Н Ar); 7.82–7.86 (2Н, м, Н-3,4'); 8.07 (1Н, д,  $J = 7.4$ , Н-4); 8.37 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-3'); 8.60 (1Н, д,  $J = 4.8$ , Н-6'). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 53.5; 55.4; 113.8; 114.2; 121.0; 123.4; 124.5; 128.9; 130.4; 136.8; 139.0; 149.2; 151.7; 156.1; 159.2; 160.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 293  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 73.81; Н 5.36; N 9.51.  $C_{18}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 73.96; Н 5.52; N 9.58.

**2-Метокси-3-(4-метоксифенил)-6-(2-тиенил)пиридин (3h).** Выход 232 мг (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 131–133 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.88 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 4.07 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 6.98–6.99 (2Н, м, Н Ar); 7.11–7.13 (1Н, м, Н-5); 7.26–7.33 (1Н, м, Н Ar); 7.37 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-4); 7.55–7.61 (4Н, м, Н тиофен,

Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 53.6; 55.4; 111.8; 113.8; 122.4; 124.1; 127.0; 128.0; 129.0; 130.2; 138.7; 145.1; 148.4; 159.1; 160.1. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 298  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 68.67; Н 4.99; N 4.61.  $C_{17}H_{15}NO_2S$ . Вычислено, %: С 68.66; Н 5.08; N 4.71.

**2-Метокси-3-(4-метоксифенил)-6-(*n*-толил)пиридин (3i).** Выход 230 мг (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 141–143 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.40 (3Н, с,  $CH_3$ ); 3.82 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 4.03 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 7.91–7.93 (2Н, м, Н Ar); 7.22–7.24 (2Н, м, Н Ar); 7.46–7.51 (3Н, м, Н-5, Н Ar); 7.67 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-4); 7.94–7.96 (2Н, м, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.4; 53.4; 55.4; 112.8; 113.8; 122.3; 126.5; 129.2; 129.4; 130.3; 136.2; 138.8 (2С); 152.9; 159.1; 160.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 306  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 78.59; Н 6.18; N 4.50.  $C_{20}H_{19}NO_2$ . Вычислено, %: С 78.66; Н 6.27; N 4.59.

**6-Метокси-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (3j).** Выход 205 мг (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 157–159 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.07 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 7.12–7.16 (2Н, м, Н-5', Н Ar); 7.32–7.35 (1Н, м, Н Ar); 7.59–7.63 (2Н, м, Н Ar); 7.78–7.87 (2Н, м, Н-3,4'); 8.09 (1Н, д,  $J = 7.4$ , Н-4); 8.39 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-3'); 8.61 (1Н, д,  $J = 4.8$ , Н-6'). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 53.8; 114.4; 115.6 (д,  $J = 22.4$ ); 121.0; 123.5; 124.6; 131.5; 131.6; 132.7 (д,  $J = 2.2$ ); 137.8; 140.2; 149.8; 152.2 (2С); 160.0; 160.2 (д,  $J = 243.4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 281  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 72.77; Н 4.49; N 9.86.  $C_{17}H_{13}FN_2O$ . Вычислено, %: С 72.85; Н 4.67; N 9.99.

**3,6-Бис(4-фторфенил)-2-этоксипиридин (3k).** Выход 240 мг (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 126–128 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.42 (3Н, т,  $J = 8.0$ ,  $CH_2CH_3$ ); 4.53 (2Н, к,  $J = 8.0$ ,  $CH_2CH_3$ ); 7.12–7.20 (4Н, м, Н Ar); 7.50 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-5); 7.60–7.63 (2Н, м, Н Ar); 7.73 (1Н, д,  $J = 7.9$ , Н-4); 8.08–8.12 (2Н, м, Н Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 14.9; 61.8; 113.5; 115.5 (д,  $J = 21.4$ ); 116.0 (д,  $J = 21.4$ ); 121.5; 128.9 (2С); 131.3; 131.4; 132.8 (д,  $J = 3.4$ ); 134.9 (д,  $J = 3.4$ ); 140.1; 151.9; 159.6; 161.9 (д,  $J = 186.2$ ); 163.5 (д,  $J = 188.5$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 312  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 73.25; Н 4.77; N 4.41.  $C_{19}H_{15}F_2NO$ . Вычислено, %: С 73.30; Н 4.86; N 4.50.

**3-Метокси-1-(2-пиридил)-4-фенил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (4).** Смесь 266 мг (1 ммоль) триазина **2b** и 0.79 мл (5 ммоль) 1-морфолинциклопентена перемешивают при 200 °С в атмосфере аргона в течение 8 ч. Продукт выделяют из образовавшейся смеси методом колоночной хроматографии (элюент  $CH_2Cl_2$ ,  $R_f$  0.5). Растворитель из фракций, содержащих продукт, удаляют при пониженном давлении, остаток обрабатывают  $EtOH$ . Сформированный осадок фильтруют и промывают  $EtOH$ . Аналитический образец получают перекристаллизацией из  $MeCN$ . Выход 184 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 134–136 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.96–2.06 (2Н, м, 6- $CH_2$ ); 2.77 (2Н, т,  $J = 7.6$ , 7- $CH_2$ ); 3.42 (2Н, т,  $J = 7.6$ , 5- $CH_2$ ); 3.95 (3Н, с,  $OCH_3$ ); 7.22–7.42 (6Н, м, Н Ph, Н-5 Ph); 7.82 (1Н, т. д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.6$ , Н-4 Py); 8.34 (1Н, д,  $J = 8.0$ , Н-3 Py); 8.62 (1Н, д,  $J = 4.0$ ,

H-6 Py). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 26.2; 32.4; 32.9; 53.7; 121.1; 122.4; 122.8; 127.3; 128.1; 129.8; 132.9; 135.8; 136.3; 146.0; 148.5; 157.3; 158.3; 159.0. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 303  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 79.32; H 6.11; N 9.34.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 79.44; H 6.00; N 9.26.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры поглощения и испускания люминофоров **3** и **4**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10119).

### Список литературы

- Alkan-Zambada, M.; Keller, S.; Martínez-Sarti, L.; Prescimone, A.; Junquera-Hernández, J. M.; Constable, E. C.; Bolink, H. J.; Sessolo, M.; Ortí, E.; Housecroft, C. E. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 8460.
- Fresta, E.; Volpi, G.; Milanesio, M.; Garino, C.; Barolo, C.; Costa, R. D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10469.
- Akerboom, S.; van den Elshout, J. J. M. H.; Mutikainen, I.; Siegler, M. A.; Fu, W. T.; Bouwman, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 6137. (b) Kopchuk, D. S.; Krinochkin, A. P.; Kim, G. A.; Kozhevnikov, D. N. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 394. (c) Krinochkin, A. P.; Kopchuk, D. S.; Kim, G. A.; Ganebnykh, I. N.; Kovalev, I. S.; Santra, S.; Zyryanov, G. V.; Majee, A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 6377.
- Siek, S.; Burks, D. B.; Gerlach, D. L.; Liang, G.; Tesh, J. M.; Thompson, C. R.; Qu, F.; Shankwitz, J. E.; Vasquez, R. M.; Chambers, N.; Szulczewski, G. J.; Grotjahn, D. B.; Webster, C. E.; Papish, E. T. *Organometallics* **2017**, *36*, 1091.
- (a) Shabunina, O. V.; Kapustina, D. Y.; Krinochkin, A. P.; Kim, G. A.; Kopchuk, D. S.; Zyryanov, G. V.; Li, F.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 602. (b) Krinochkin, A. P.; Kopchuk, D. S.; Chepchugov, N. V.; Kim, G. A.; Kovalev, I. S.; Rahman, M.; Zyryanov, G. V.; Majee, A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 1099.
- Da Silva, J. F. M.; Yepes Perez, A. F.; De Almeida, N. P. *Synth. Commun.* **2015**, *45*, 1995.
- De Boer, S. Y.; Korstanje, T. J.; La Rooij, S. R.; Kox, R.; Reek, J. N. H.; Van Der Vlugt, J. I. *Organometallics* **2017**, *36*, 1541.
- Lützen, A.; Napke, M.; Staats, H.; Bunzen, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3948.
- Fujita, K.-I.; Wada, T.; Shiraishi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10886.
- Fu, S. H.; Higuchi, M.; Kurth, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2073.
- Antkowiak, R.; Antkowiak, W. Z. *Heterocycles* **1998**, *47*, 893.
- Manandhar, S.; Singh, R. P.; Eggers, G. V.; Shreeve, J. M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6415.
- Thirumurugan, P.; Perumal, P. T. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7620.
- Mizuyama, N.; Tominaga, Y.; Kohra, S.; Ueda, K.; Hirayama, S.-I.; Shigemitsu, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 602.
- Suginome, M.; Fukuda, T.; Ito, Y. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1977.
- Gros, P.; Fort, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 3515.
- Dehmlow, E. V.; Schulz, H.-J. *J. Chem. Res.* **1987**, 2951.
- (a) Prokhorov, A. M.; Kozhevnikov, D. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1153. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 1237.] (b) Li, J. J. *Name Reactions*; Springer International Publishing: Cham, 2014, p. 64. (c) Pabst, G. R.; Pfüller, O. C.; Sauer, J. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8045. (d) Rykowski, A.; Branowska, D.; Kielak, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3657.
- Branowska, D. *Molecules* **2005**, *10*, 274.
- Prokhorov, A. M.; Kozhevnikov, D. N.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Glukhov, I. V.; Antipin, M. Yu.; Kazheva, O. N.; Chekhlov, A. N.; Dyachenko, O. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 2972.
- Kozhevnikov, D. N.; Kozhevnikov, V. N.; Prokhorov, A. M.; Ustinova, M. M.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Aleksandrov, G. G.; Köenig, B. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 869.
- Shtaitz, Ya. K.; Savchuk, M. I.; Starnovskaya, E. S.; Krinochkin, A. P.; Kopchuk, D. S.; Santra, S.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *AIP Conf. Proc.* **2019**, *2063*, 040050.
- Fatykhov, R. F.; Savchuk, M. I.; Starnovskaya, E. S.; Bobkina, M. V.; Kopchuk, D. S.; Nosova, E. V.; Zyryanov, G. V.; Khalymbadzha, I. A.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; Kartsev, V. G. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 299.
- Kozhevnikov, V. N.; Kozhevnikov, D. N.; Nikitina, T. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Zabel, M.; Köenig, B. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2882.
- Kovalev, I. S.; Kopchuk, D. S.; Khasanov, A. F.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2014**, *24*, 117.
- Savchuk, M. I.; Starnovskaya, E. S.; Shtaitz, Y. K.; Kopchuk, D. S.; Nosova, E. V.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 2213. [Журн. общ. химии **2018**, *88*, 1728.]
- (a) Kravushkin, M. M.; Sedishev, I. P.; Yarovenko, V. N.; Zavarzin, I. V.; Kotovskaya, S. K.; Kozhevnikov, D. N.; Charushin, V. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 407. [Журн. орган. химии **2008**, *44*, 411.] (b) Shafikov, M. Z.; Kozhevnikov, D. N.; Bodensteiner, M.; Brandl, F.; Czerwieńiec, R. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7457. (c) Barlow, M. G.; Haszeldine, R. N.; Simpkin, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 1245.
- Chupakhin, O. N.; Rusinov, V. L.; Ulomsky, E. N.; Kozhevnikov, D. N.; Neunhoeffler, H. *Mendeleev Commun.* **1997**, *7*, 66.
- Kozhevnikov, D. N.; Kozhevnikov, V. N.; Kovalev, I. S.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Aleksandrov, G. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 744. [Журн. орган. химии **2002**, *38*, 780.]
- Прохоров, А. М.; Шумкова, А. А.; Устинова, М. М.; Кожевников, Д. Н.; Русинов, В. Л.; Чупахин, О. Н. *Вестн. УГТУ-УПИ, Сер. хим.* **2003**, *3*, 82.
- Krinochkin, A. P.; Kopchuk, D. S.; Starnovskaya, E. S.; Shtaitz, Ya. K.; Khasanov, A. F.; Kovalev, I. S.; Taniya, O. S.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Chim. Techno Acta* **2017**, *4*, 112.
- Kozhevnikov, V. N.; Shabunina, O. V.; Kopchuk, D. S.; Ustinova, M. M.; Köenig, B.; Kozhevnikov, D. N. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8963.
- Porrès, L.; Holland, A.; Pålsson, L.-O.; Monkman, A. P.; Kemp, C.; Beeby, A. J. *Fluoresc.* **2006**, *16*, 267.
- Kopchuk, D. S.; Nikonov, I. L.; Khasanov, A. F.; Giri, K.; Santra, S.; Kovalev, I. S.; Nosova, E. V.; Gundala, S.; Venkatapuram, P.; Zyryanov, G. V.; Majee, A.; Chupakhin, O. N. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5119.