

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОКУМАРИНОВ**

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Автор: Арсенов Михаил Анатольевич

Научный руководитель: д.х.н. Логинов Дмитрий Александрович

Москва 2025

В течение последних десятилетий стремительное развитие технологий, связанных с электролюминесцентными материалами, делает актуальным поиск фотоактивных органических соединений с заданными свойствами.

Одним из наиболее распространенных классов органических люминофоров являются производные кумарина, находящие широкое применение в том числе в области светоиспускающих материалов (Рисунок 1). При этом фотофизические свойства его изомерного аналога изокумарина до сих пор остаются малоизученными, несмотря на их большое структурное сходство.

Фотофизические свойства

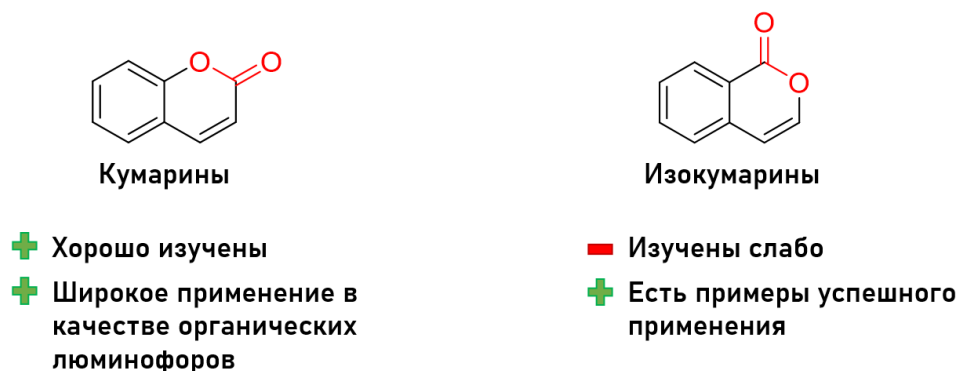


Рисунок 1

Однако в литературе на данный момент есть немногочисленные примеры успешного применения производных изокумарина в разработке OLED-устройств (Рисунок 2). Так, они, к примеру, были использованы в качестве донорной компоненты в испускающем слое OLED-ячейки на основе TADF-эффекта, в качестве допанта или наоборот материала носителя. Некоторые из данных работ являлись примерами наиболее успешных достижений в своих направлениях на момент публикации.

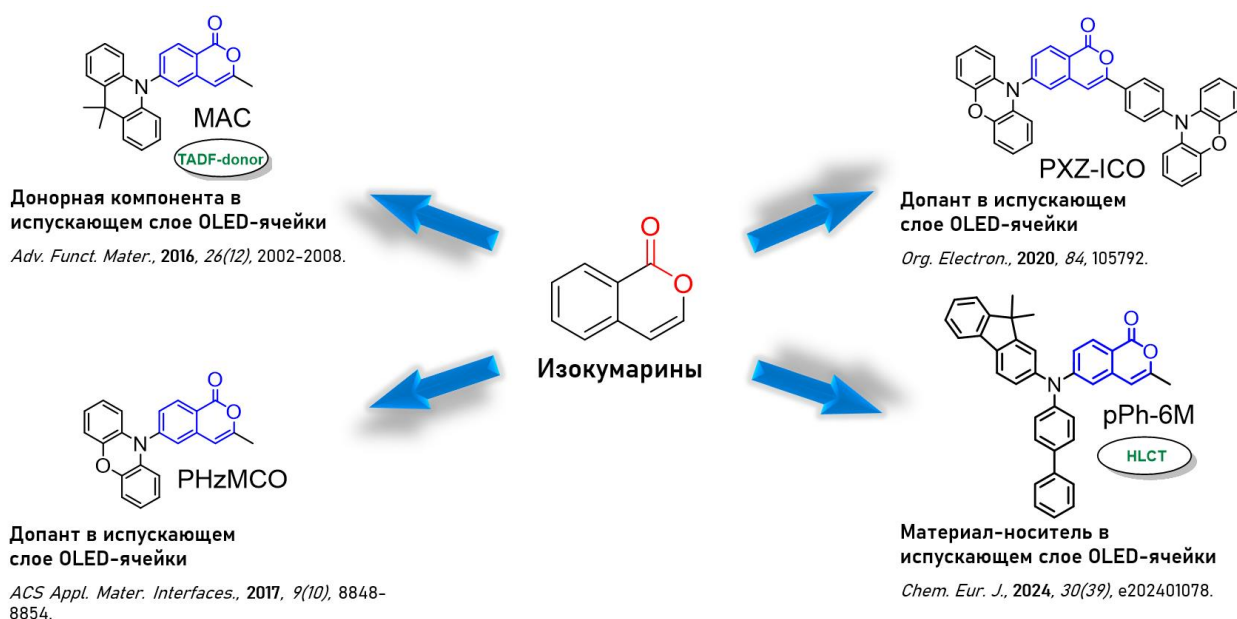
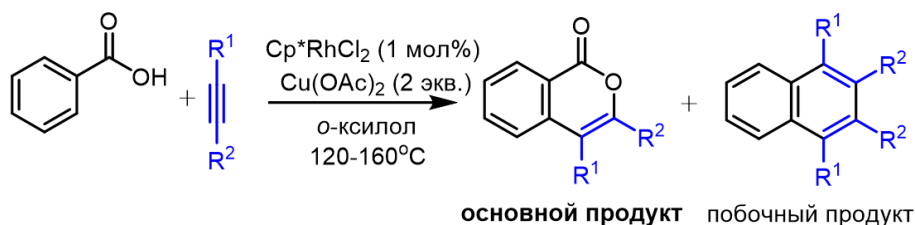


Рисунок 2

Rh(III)-катализируемые реакции окислительного сочетания ароматических кислот с алкинами в синтезе фотоактивных соединений

Таким образом, основными целями данной диссертационной работы были разработка доступных подходов к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов, а также поиск возможных путей модификации изокумаринов с целью улучшения их фотофизических свойств.

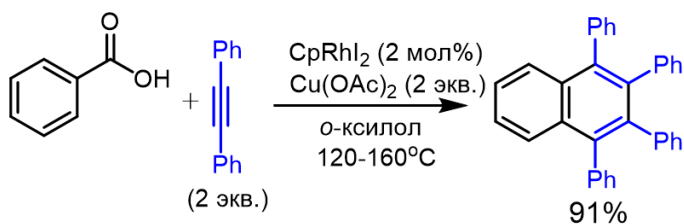
Из литературы известно, что наиболее эффективным и атом-экономичным методом создания изокумаринового каркаса является реакция окислительного сочетания ароматических кислот с алкинами, проходящая через C-H активацию *орто*-положения. Данный подход был впервые предложен группой японских ученых под руководством Сато (Sato) и Миуры (Miura) (Схема 1). В качестве катализатора данного процесса использовался комплекс родия с пентаметилциклопентадиенильным лигандом (Cp^{*}). Реакция идет с образованием изокумарина в качестве основного продукта и тетразамещенного нафталина в качестве побочного продукта.



J. Org. Chem., 2007, 72(14), 5362-5367.

Схема 1

Позднее в нашей лаборатории было обнаружено, что использование родиевого комплекса с незамещённым Cp лигандом приводит к селективному образованию нафталинового производного (Схема 2).



Russ. Chem. Bull., 2014, 63, 983-986.

Схема 2

Задачами первого этапа данной диссертационной работы были изучение влияния природы поддерживающего лиганда в структуре каталитического комплекса Rh (III), а также природы растворителя и окислителя на направление реакции C-H активации/аннелирования различных арилкарбоновых кислот с алкинами, и кроме того изучение фотофизических свойств полученных соединений.

На первой стадии диссертационного исследования было проведено сравнительное исследование каталитической активности двух комплексов родия (III) с различными по своей природе циклопентадиенильными лигандами (Cp^{*} и Cp) на широком круге ароматических кислот с использованием стандартных литературных условий (кипячение при 150°C в *о*-ксилоле в присутствии ацетата меди (II) Cu(OAc)₂ в качестве окислителя – Условия А) (Схема 3).

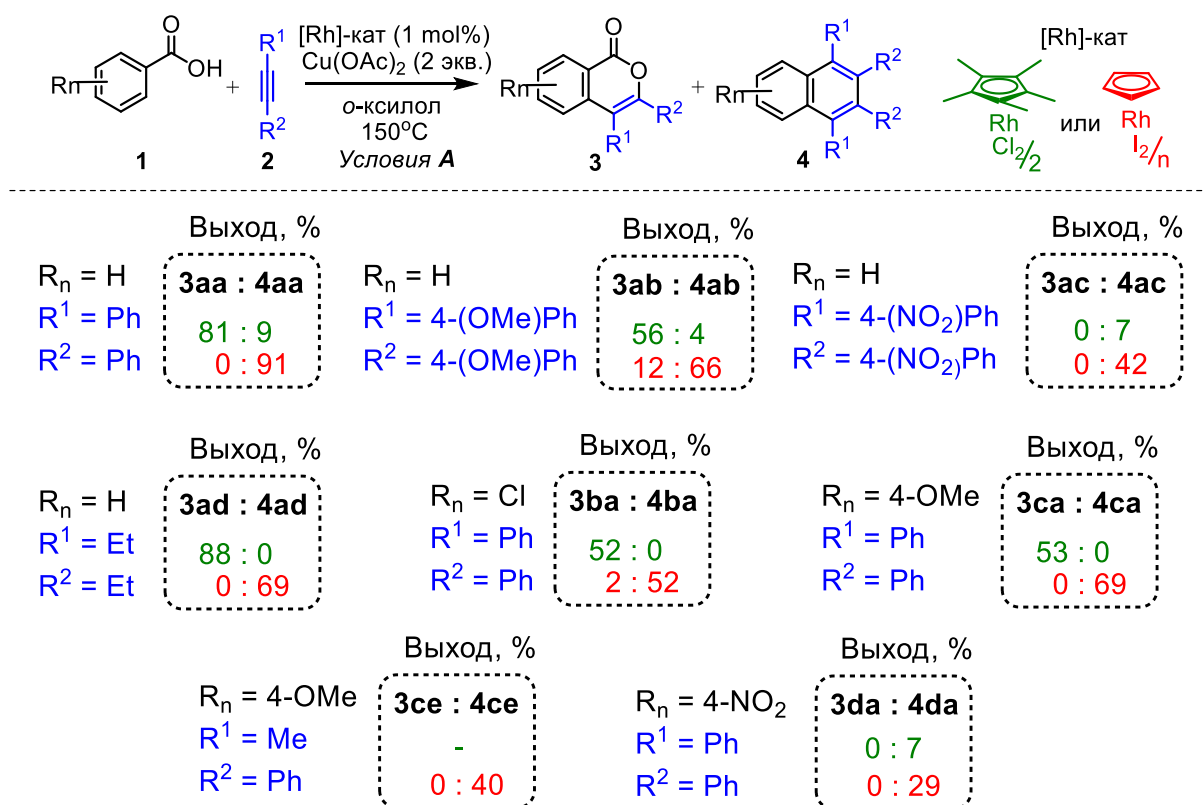


Схема 3

Как оказалось, в случае бензойной кислоты, а также ее производных с различными заместителями в ароматическом кольце хемоселективность реакции сильно зависит от природы цикlopентадиенильного лиганда в комплексе катализатора, что согласуется с результатами известными ранее. При этом важно отметить, что в случае наличия таких акцепторных заместителей, как, например, NO₂-группа, выходы оказываются крайне низкими, либо производное изокумарина не образуется вовсе.

При рассмотрении полиароматических кислот можно отметить падение селективности в реакции пиренкарбоновой кислоты **1h** с толаном **2a**.

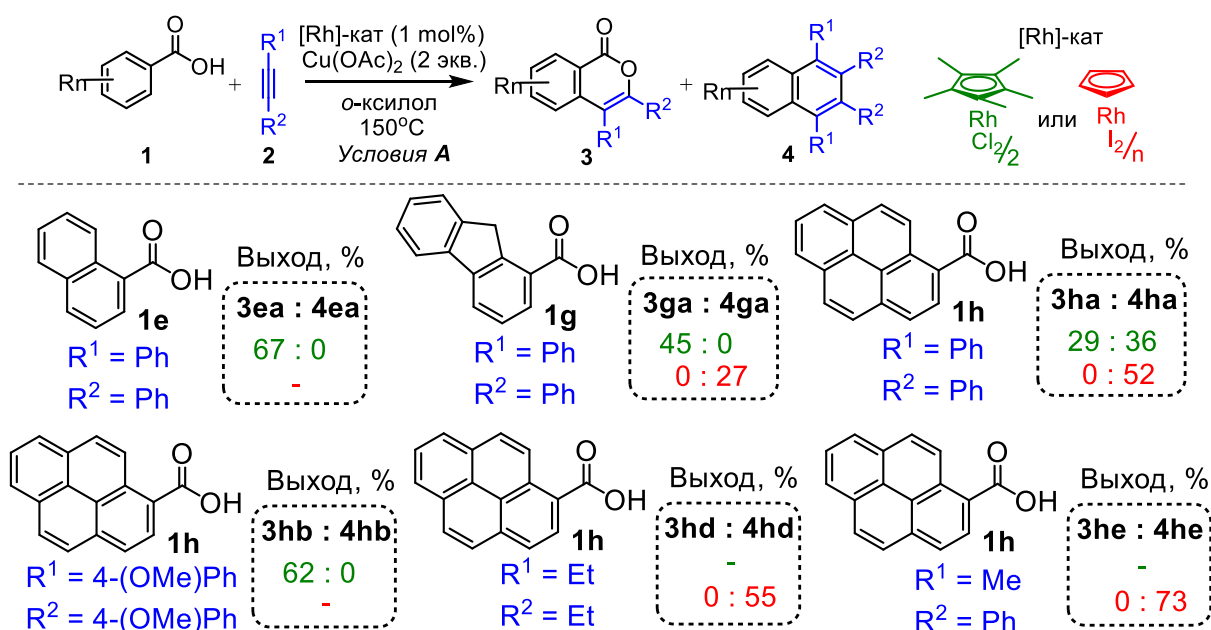


Схема 4

Согласно предполагаемому механизму данной реакции, карбоксильный заместитель играет роль направляющей группы и определяет селективность С-Н активации в *орто*-положение бензольного кольца (Схема 5). Последующая С-Н активация и внедрение молекулы алкина приводит к образованию ключевого семичленного циклического интермедиата **IM-I**. Дальнейшее направление реакции зависит от природы заместителей и лигандов в этом интермедиате. В частности, считается, что если окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cu}(2+)/\text{Cu}(1+)$ достаточен для окисления промежуточного комплекса $\text{Rh}(\text{I})$, то происходит образование изокумарина с одновременной регенерацией катализатора. Наличие пяти донорных метильных групп в циклопентадиенильном лиганде значительно облегчает этот процесс. Напротив, в случае незамещенного циклопентадиенильного лиганда окисление не происходит. Вместо этого предпочтительным становится процесс декарбоксилирования с образованием промежуточного продукта **IM-II**. Введение второй молекулы алкина и последующее окисление приводят к образованию нафталина. Во всех случаях последний окислительно-восстановительный процесс протекает легче, чем окисление промежуточного продукта **IM-I**, поскольку в результате декарбоксилирования система теряет электронодефицитную карбоксильную группу. Таким образом, резкое снижение выходов и селективности в реакциях с электронодефицитными субстратами может быть связано с затруднением стадий восстановительного элиминирования и окисления промежуточного комплекса $\text{Rh}(\text{I})$ за счет наличия акцепторных групп, стягивающих электронную плотность с атома металла.

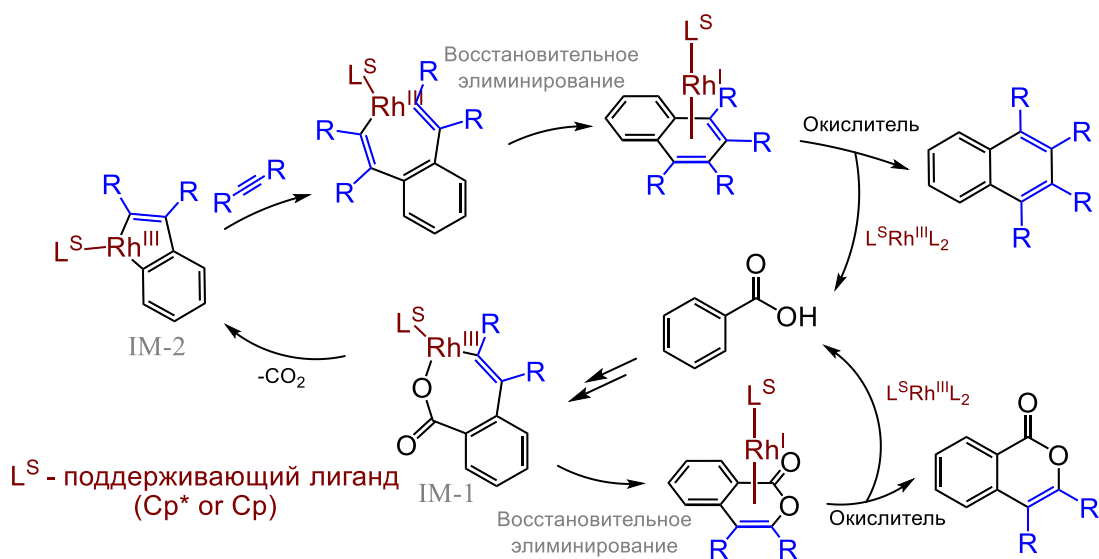


Схема 5

В связи с этим было принято решение о проведении оптимизации условий реакции для таких электронодефицитных соединений путем изменения природы растворителя и окислителя.

Так, замена *o*-ксилола на полярный апротонный растворитель ДМФА (*Условия В*), к примеру, приводит к значительному улучшению эффективности реакции с участием изоникотиновой кислоты **1i** (Схема 6). Также это позволяет добиться хорошей селективности и высоких выходов в реакции пиренкарбоновой кислоты **1h**, как в присутствии Cp^*RhCl_2 так и CpRhI_2 (Схема 7).

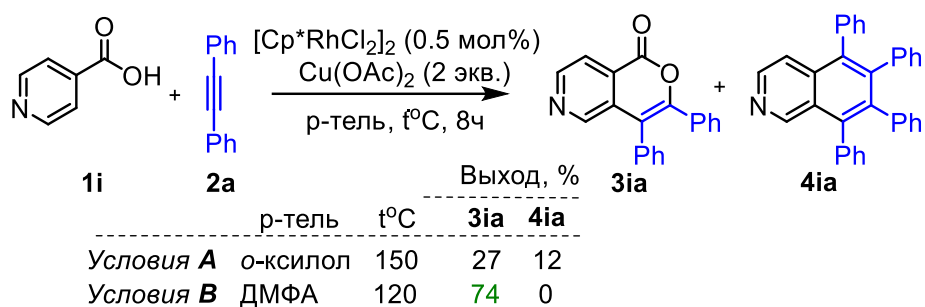


Схема 6

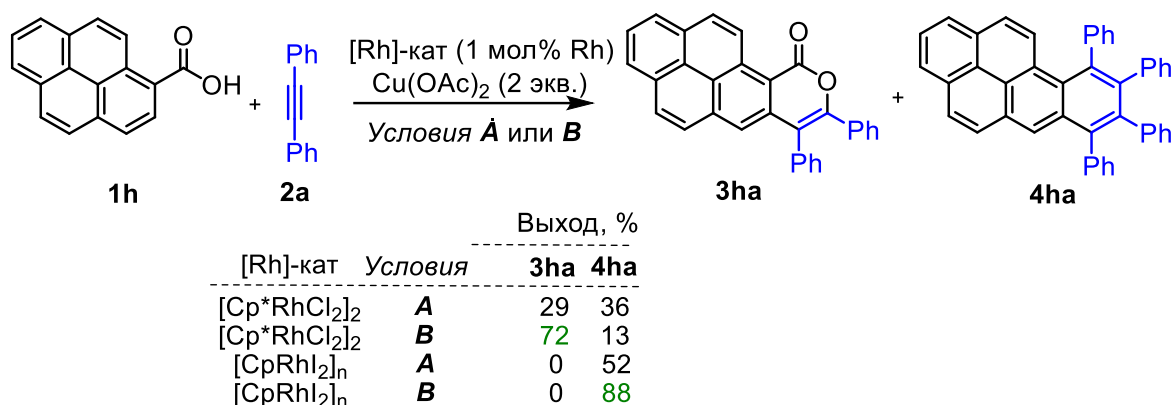


Схема 7

Однако в случае нитро-замещенной бензойной кислоты **1d** замены растворителя оказывается недостаточно (Схема 8). В данном случае с целью облегчения протекания стадий восстановительного элиминирования и дальнейшего реокисления катализатора вместо ацетата меди была использована соль серебра, обладающего более высоким окислительным потенциалом (Условия C). Это позволило значительно увеличить выход изокумарина в данной реакции.

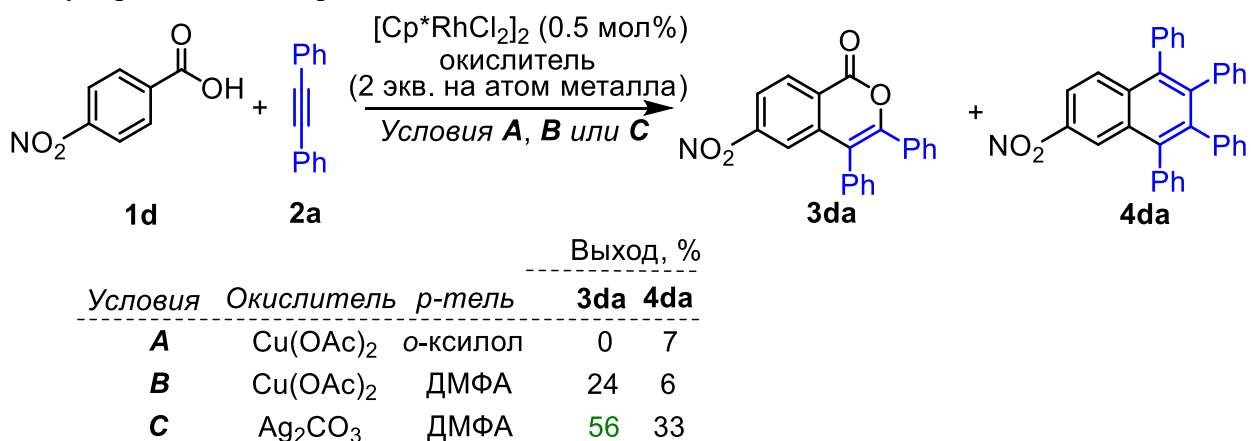
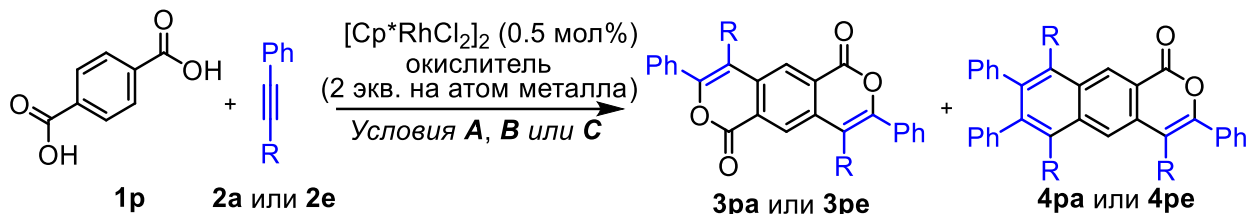


Схема 8

Аналогичным образом удастся добиться увеличения эффективности и селективности образования изокумаринов и в случае других кислот с акцепторными заместителями. При этом особенно хотелось бы отметить терефталевую кислоту **1p** и ее моноалкиловый эфир, поскольку использование данных субстратов позволяет открыть путь к еще нескольким классам фотоактивных органических соединений с использованием реакции C-H активации.

Было обнаружено, что использование *Условий С* позволяет достигнуть высокого общего выхода реакции терефталевой кислоты **1p** с толаном **2a**, однако основным продуктом является полициклический изокумарин **4pa**, образующийся в результате внедрения трех молекул алкина (Схема 9). В то же время реакция с более донорным фенилметилацетиленом **2e** приводит к преимущественному образованию продукта **3pe** в результате внедрения двух молекул алкина.



Алкин	Условия	Окислитель	p-тель	Выход, %			
				3pa	4pa	3pe	4pe
2a (R = Ph)	A	Cu(OAc) ₂	o-ксилол	-	15	-	-
2a (R = Ph)	B	Cu(OAc) ₂	ДМФА	8	25	-	-
2a (R = Ph)	C	Ag ₂ CO ₃	ДМФА	35	61	-	-
2e (R = Me)	C	Ag ₂ CO ₃	ДМФА	-	-	91	6

Схема 9

При этом ни в каких условиях (в том числе с избытком ацетилена и в присутствии CpRhI₂) образование антраценового производного не происходит (Схема 10).

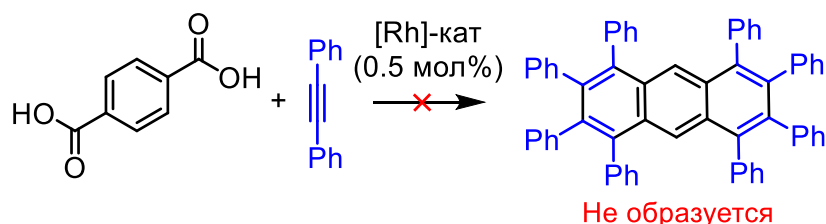


Схема 10

Кроме того, ограничением данной реакции является возможность получения только симметричных производных. В связи с этим с целью получения несимметричных октазамещенных антраценов и пираноизокумаринов нами был предложен подход, основанный на предварительной защите одной из карбоксильных групп терефталевой кислоты, внедрении первого алкина, дальнейшем удалении защитной группы и дополнительном присоединении второго алкина (Схема 11).

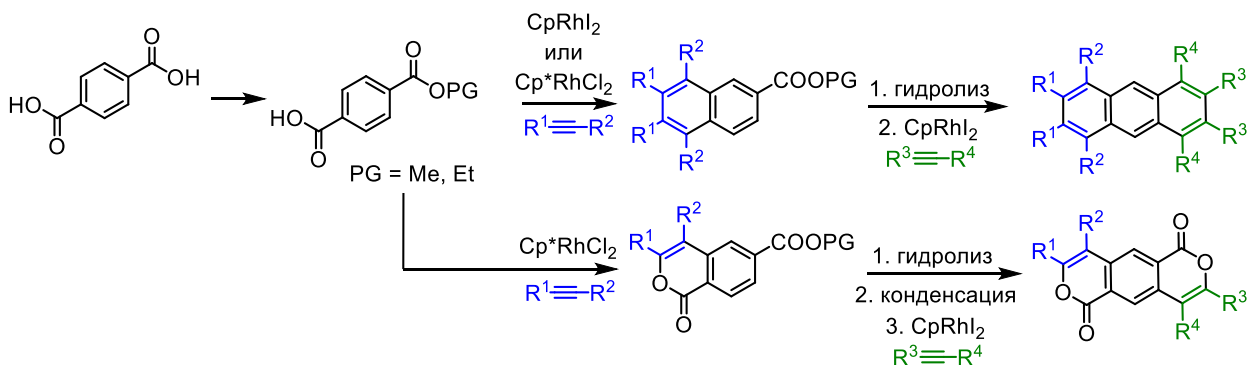


Схема 11

Таким образом использование в данном подходе родиевого комплекса с незамещенным Ср лигандом на двух каталитических стадиях позволило нам получить доступ к окта-замещенным антраценам **6** (Схема 12). В некоторых случаях все же наблюдались примеси побочного продукта – полициклического изокумарина **7**.

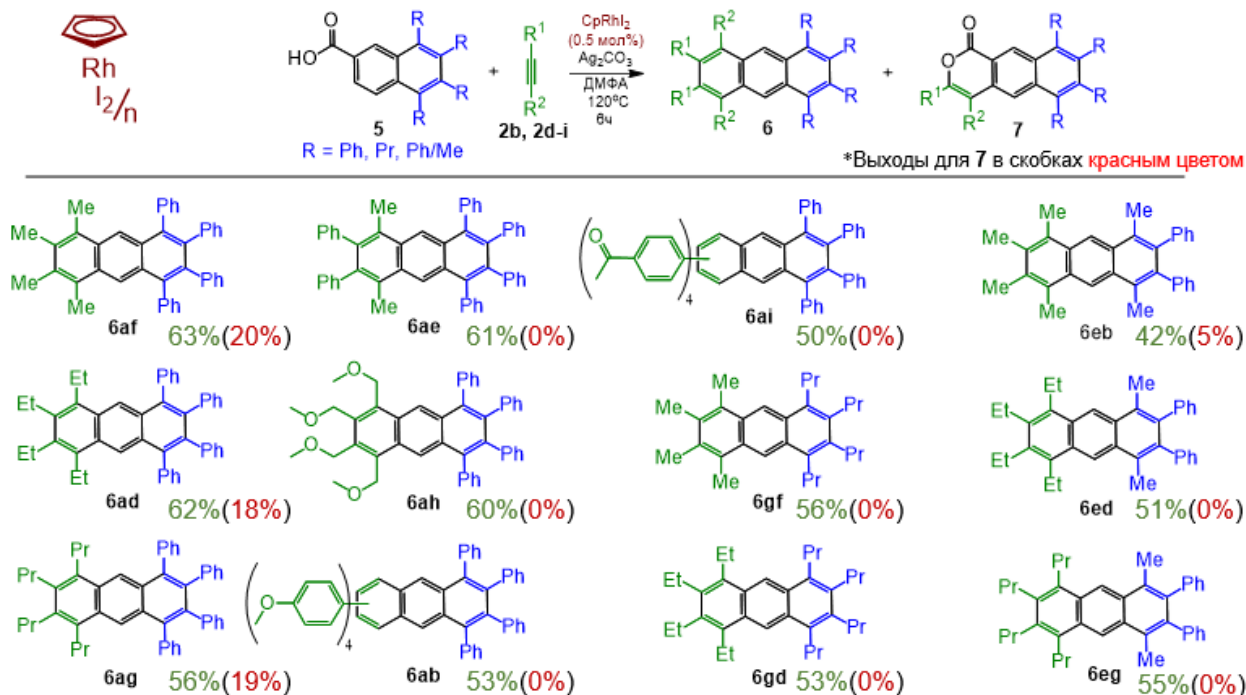


Схема 12

Однако нельзя не отметить, что данный подход имеет несколько значительных ограничений. Так, использование алкинов с донорными и сильно объемными заместителями на обеих каталитических стадиях приводит к тому, что внедрение второй молекулы алкина не происходит и реакция останавливается на стадии образования соответствующего изокумарина. Примеры образующихся продуктов представлены на **Схеме 13**.

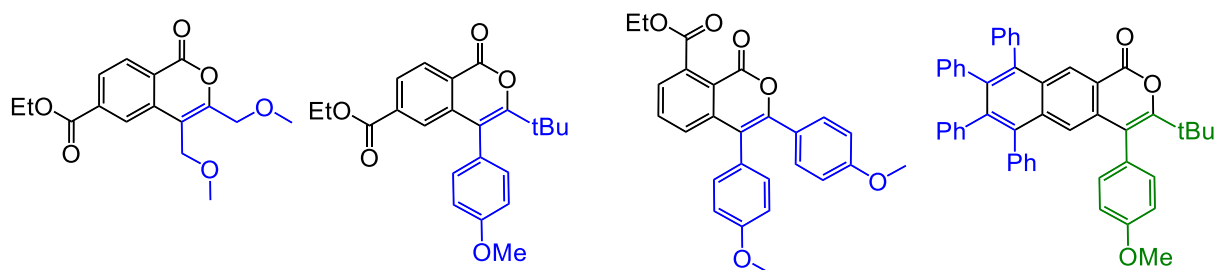


Схема 13

Кроме того, целевые антрацены с различной степенью активности способны вступать в реакцию Дильса-Альдера с кислородом воздуха под действием УФ-облучения (Схема 14). В особенности это касается окта-арилзамещенных производных, подвергающихся данному процессу с высокой скоростью уже при действии солнечного света.

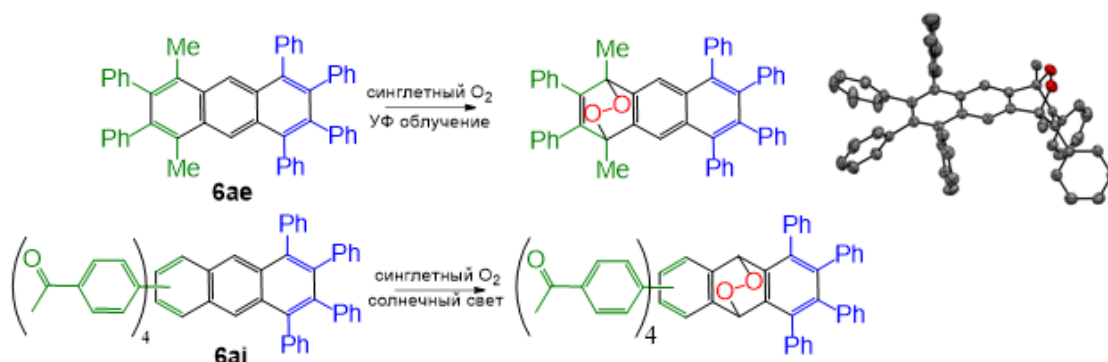


Схема 14

Использование же в данном подходе родиевого комплекса с метилированным Cr^* лигандом на двух каталитических стадиях позволило нам получить доступ к несимметричным пираноноизокумаринам (Схема 15). В случае Ar,Alk-замещенных ацетиленов происходит побочное образование изокумаринов **7**.

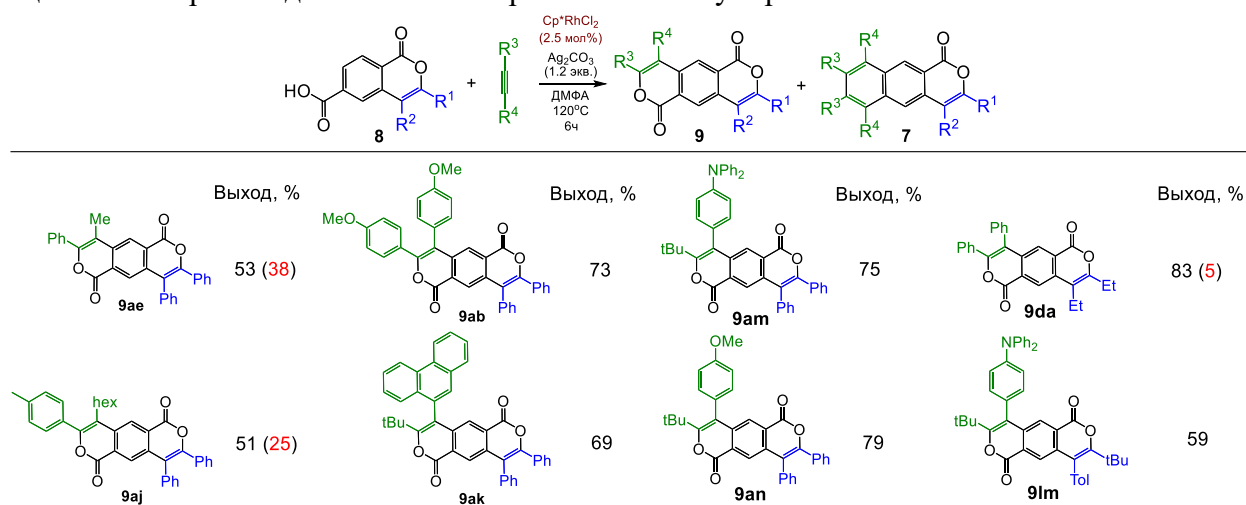
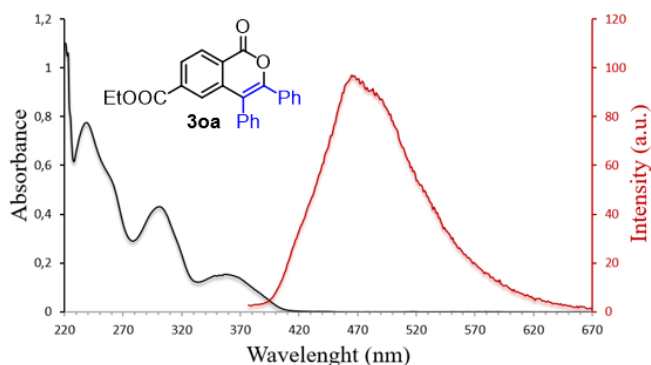


Схема 15

Фотофизические свойства полученных соединений

Для большинства полученных соединений были записаны спектры поглощения и испускания в УФ и видимой области (Рисунок 3). Было продемонстрировано, что простые замещенные изокумарины имеют полосу интенсивного поглощения при 285-305 нм и полосу низкой интенсивности при 340-390 нм. Что касается спектров испускания, то оказалось, что большинство изокумаринов демонстрирует крайне низкие квантовые выходы люминесценции в растворе с максимумами испускания в районе 400-450 нм. В то же время изокумарин **3oa** со сложноэфирной группой в 6-ом положении, полиароматические изокумарины (**3ha** и **4pa**), а также пираноноизокумарины (**3pa** и **3pe**) проявляют более интенсивную люминесценцию (квантовые выходы – 6-16%) с максимумами испускания в диапазоне 450-490 нм.

Изокумарины



Квантовые выходы в растворе ДХМ

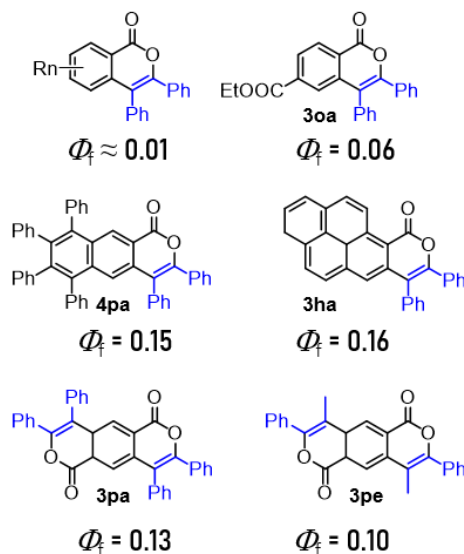


Рисунок 3

Кроме того, для изокумарина **3oa** было зафиксировано разгорание флуоресценции в смесях ТГФ/Н₂О (Рисунок 4). Данная система в классическом варианте используется для обнаружения эффекта агрегационно-индуцированной эмиссии (АИЕ). Так, при увеличении содержания воды (f_w) с 90 до 99 об.% в спектре флуоресценции **3oa** наблюдалось увеличение эмиссии в 2.5 раза, что может быть связано с образованием димеров или более протяженных агрегатов.

Квантовые выходы в растворе ДХМ

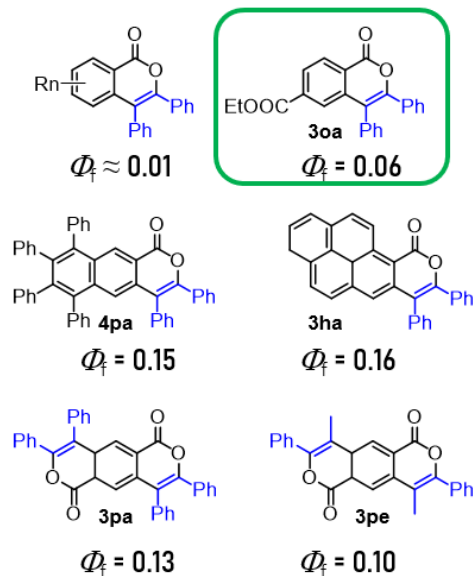
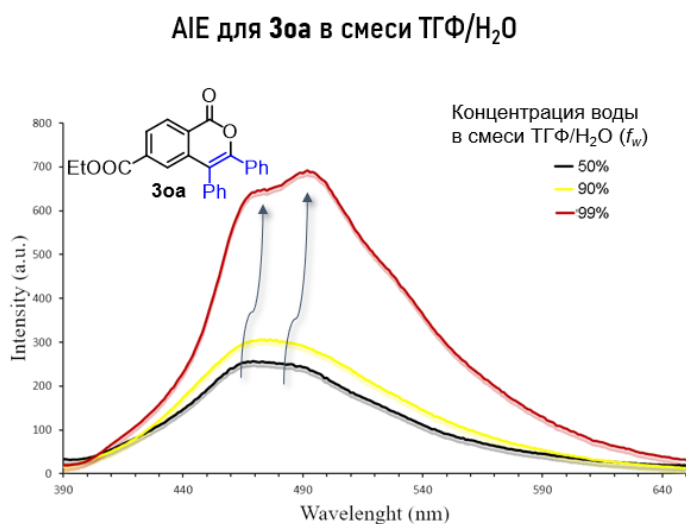


Рисунок 4

Тетрафенилнафталин **4aa**, а также его производные с донорными заместителями (**4ca** и 6,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенилнафталин) демонстрируют спектры поглощения с дальневолновыми максимумами в районе 320-350 нм, а также слабую люминесценцию в области 360-390 нм (квантовые выходы – 13-24%) (Рисунок 5). В то же время было обнаружено, что тетрафенилнафталины **4la**, **4na** и **4oa**, содержащие в себе акцепторную группу (CF₃, CN и COOEt соответственно) проявляют сильную флуоресценцию с гипсохромным сдвигом до области 370-390 нм (относительно соответствующих

изокумаринов) и квантовыми выходами 28-55%. Наивысший квантовый выход люминесценции был зафиксирован для полиароматического продукта **4ha** (63%) с максимумом испускания в желтой области 430-450 нм.

Однако увеличение содержания воды f_w с 90 до 99 об.% в смесях THF/H₂O для нафталина со сложноэфирной группой **4oa** приводит к значительному тушению флуоресценции (в 3.5 раза), что может быть вызвано образованием димеров с межмолекулярной π - π укладкой между нафталиновыми каркасами (Рисунок 6).

Кроме того, наши коллеги из ИФХЭ им. Фрумкина показали для проявившего себя наилучшим образом изокумарина **3ha** возможность создания прозрачных пленок и их использования в качестве излучающего слоя в OLED-ячейке (Рисунок 7). Собранная OLED-ячейка испускала свет в желто-зеленой области спектра (около 550 нм) с максимальной яркостью 1740 кд·м² при напряжении 15 В.

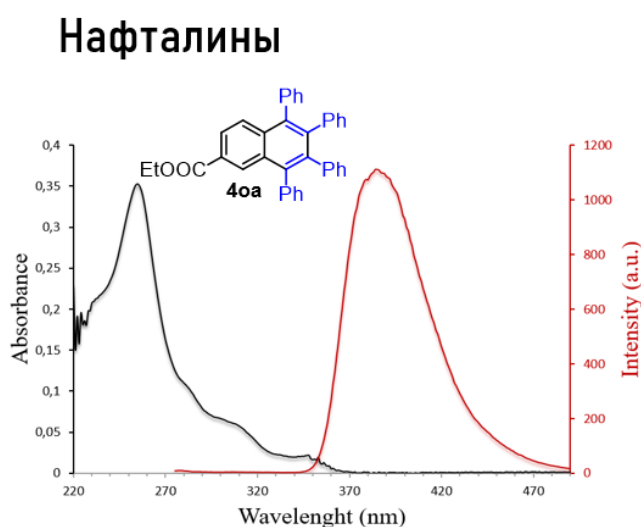


Рисунок 5

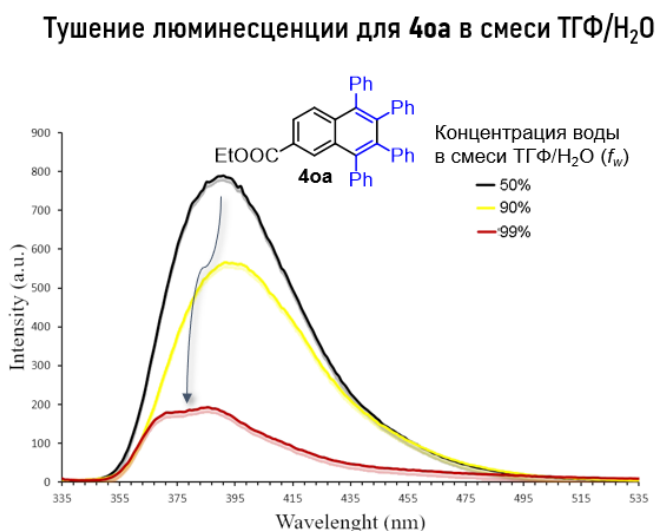
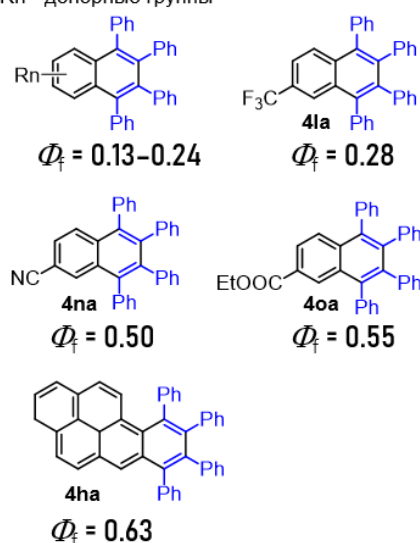


Рисунок 6

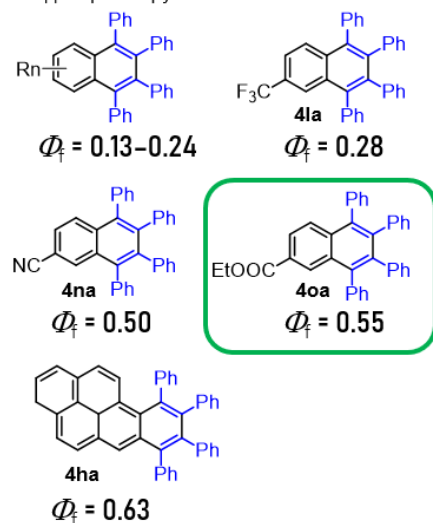
Квантовые выходы в растворе ДХМ

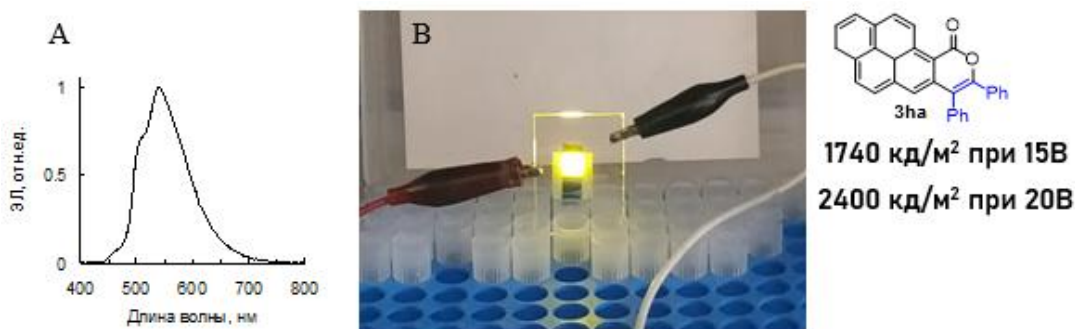
Rn - донорные группы



Квантовые выходы в растворе ДХМ

Rn - донорные группы





(А): Спектр электролюминесценции OLED-структуры с изокумарином **3ha** в качестве испускающего материала

(В): Работающая OLED-ячейка: ITO/ TAPC (80 нм)/ **3ha** (10 нм)/ 3TRMB (30 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (100 нм) (15 В)

ИФХЭ им. Фрумкина РАН



Рисунок 7

Таким образом, на первом этапе работы нами было установлено влияние условий реакции С-Н активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами на ее селективность и эффективность, а также обнаружено, что большинство полученных на первом этапе работы изокумаринов проявляют слабую флуоресценцию в растворе, однако ряд производных демонстрируют АІЕ-эффект.

Дизайн органических люминофоров на основе кумаринов и изокумаринов

Возвращаясь к сравнению изокумаринов с родственным классом органических люминофоров – кумаринам, стоит отметить, что незамещенный кумарин не проявляет люминесценцию. В то же время для незамещенного изокумарина фотофизические свойства и вовсе до сих пор не исследованы.

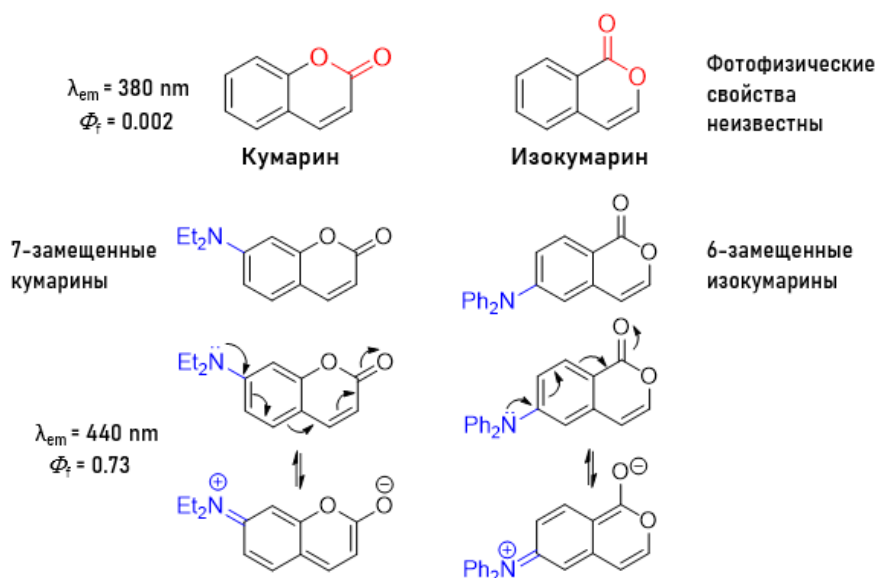


Рисунок 8

Однако при введении донорной группы в положение 7 (или акцепторной в положение 3) кумарина, ситуация кардинально меняется и квантовый выход люминесценции для такого производного многократно возрастает (Рисунок 8). Достигается это тем, что наличие донорной группы активирует внутримолекулярный перенос заряда в

результате сопряжения, что можно представить в виде двух резонансных форм. Мы предположили, что те же самые принципы возможно использовать и в случае изокумаринов и введение донорной группы в положение 6 должно привести к аналогичному разгоранию флуоресценции в случае изокумаринов.

Таким образом целью второго этапа работы был синтез изокумаринов с заместителями в положении 6, изучение фотофизических свойств полученных соединений и поиск возможных путей модификации изокумаринов со слабой флуоресценцией.

Синтез производился в две стадии. На первом этапе по реакции C-H активации *p*-бромбензойной кислоты был получен Br-замещенный изокумарин **1ta**, который далее вводился в различные Pd-катализируемые процессы.

Изокумарины с арильными заместителями были получены по реакции Судзуки (Схема 16), с алкинильными заместителями – по реакции Соногаширы, а NPh₂ группа была введена по реакции Бухвальда-Хартвига (Схема 17).

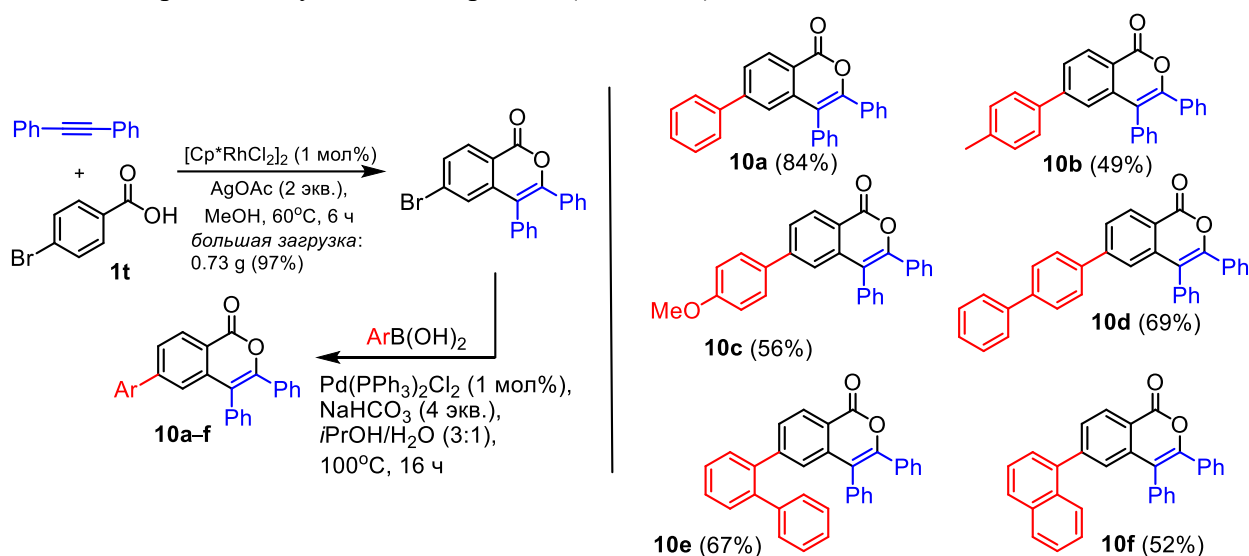


Схема 16

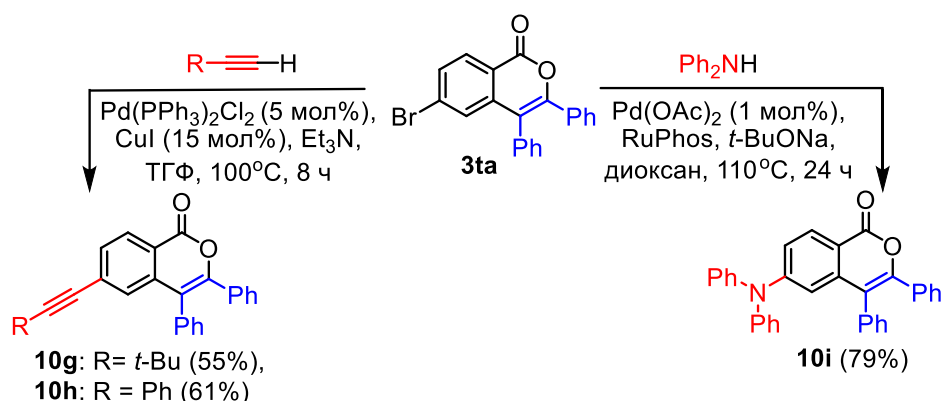


Схема 17

Для изучения фотофизических свойств были записаны спектры поглощения и флуоресценции в дихлорметане. Также для всех полученных соединений были измерены квантовые выходы флуоресценции (Рисунок 9). Однако большинство полученных производных продемонстрировали низкие показатели.

Чтобы объяснить низкую эффективность люминесценции большинства арилзамещенных изокумаринов, мы проанализировали разницу в геометрии основного состояния S₀ и первого синглетного возбужденного состояния S₁, которые в основном отвечают за флуоресценцию.

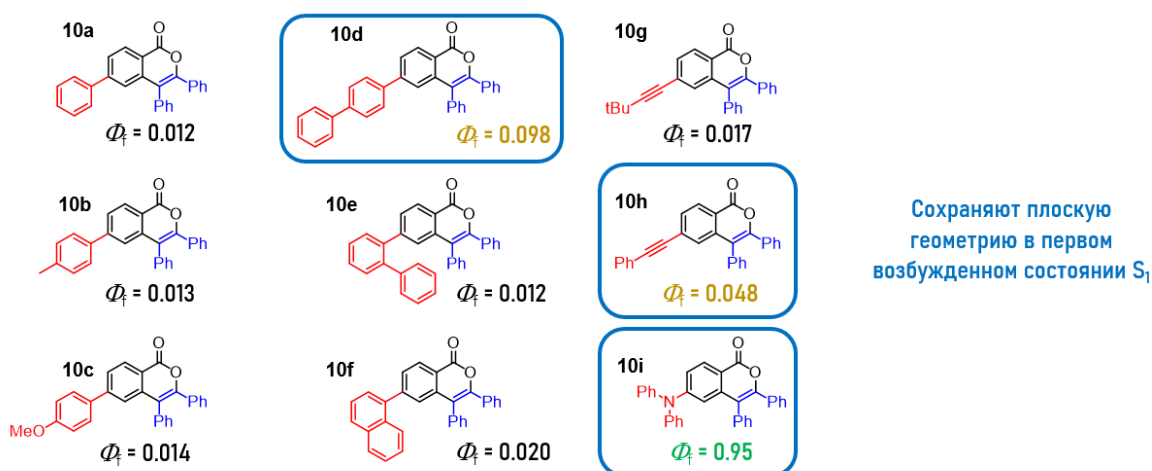


Рисунок 9

Было обнаружено, что для изокумаринов с усиленным излучением люминесценции состояние S_1 сохраняет плоскую структуру. При этом во всех остальных случаях для состояния S_1 наблюдается сильное отклонение сложноэфирного атома кислорода от циклической плоскости, а также удлинение связи C1–O2 на 0,085 Å (Рисунок 10). Эта картина схожа с незамещенным изокумарином и может указывать на возникновение обратимого фотохимического раскрытия изокумаринового цикла с образованием соответствующих производных кетена. В то же время введение донорного заместителя (10i) стабилизирует геометрию первого возбуждённого состояния.

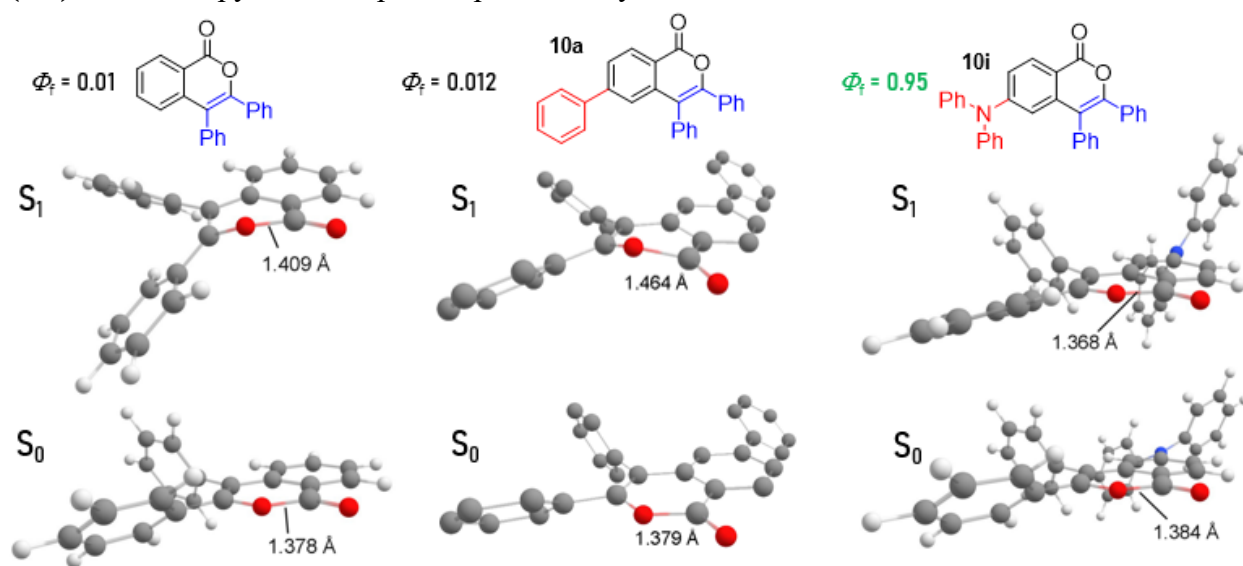


Рисунок 10

Оказалось, что в литературе действительно есть пример реакции раскрытия изокумаринового цикла, которая в отличие от родственных альфа пиранов, использующихся для генерации антиароматического циклобутадиена, является обратимой, и при длительном облучении видимых изменений не происходит, однако мы предполагаем, что именно этот процесс может являться основной причиной безызлучательной релаксации (Схема 18).



Схема 18

Следовательно, нашей дальнейшей целью оказался поиск возможных путей повышения фотостабильности полученных соединений.

Для этого была предпринята попытка перевода изокумаринов в схожие по своей структуре изохинолоны. В результате кипячения в растворе ДМСО полученных на первой стадии различных изокумаринов в присутствии формиата аммония, были получены соответствующие производные изохинолонов (Схема 19).

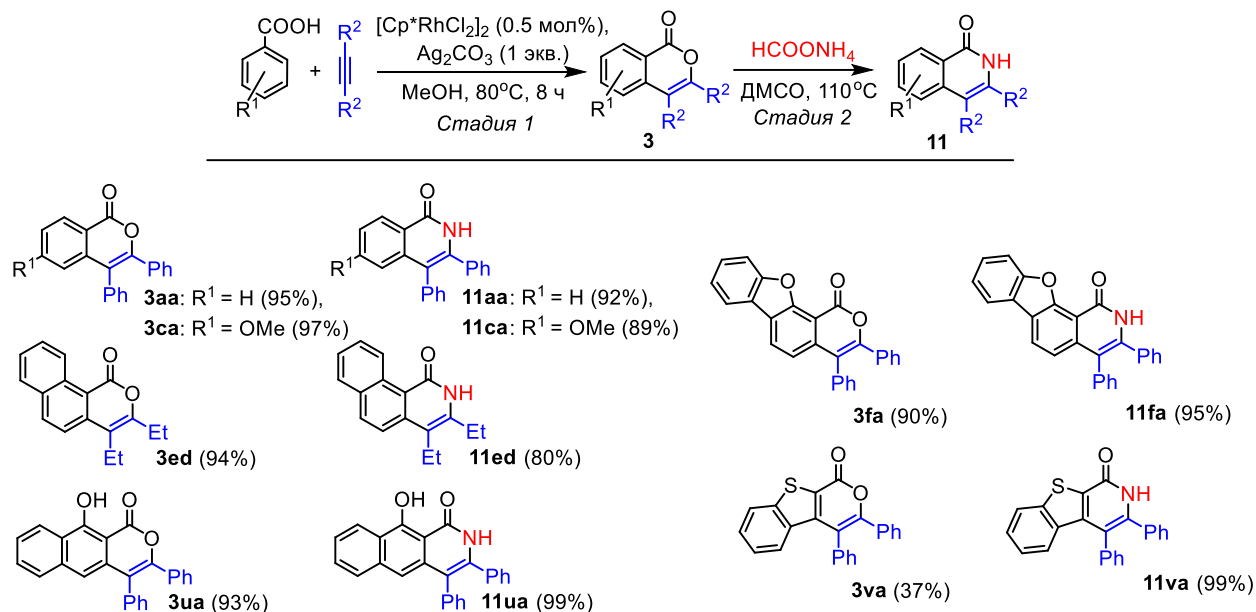


Схема 19

Для всех полученных пар соединений были измерены квантовые выходы люминесценции и сравнение показало, что квантовые выходы для изохинолонов оказались выше, чем у соответствующих изокумаринов (Рисунок 11). В ряде случаев увеличение было 10-ти или даже 16-ти кратным.

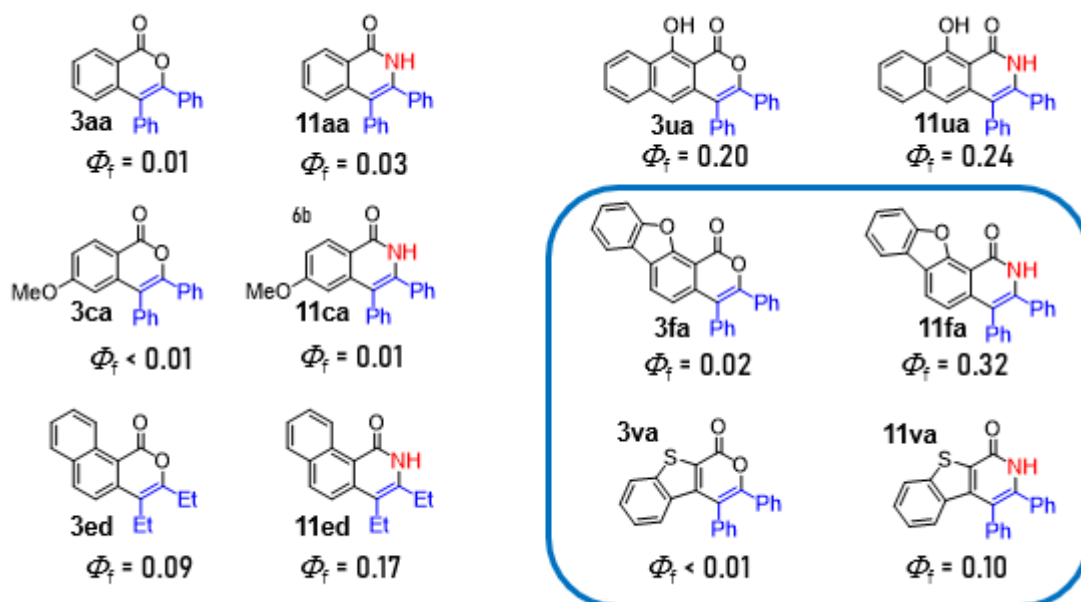


Рисунок 11

Объяснение этому остается такое же, как и в предыдущем случае. В отличие от изокумарина соответствующий изохинолон в первом возбужденном состоянии не

претерпевает искажения геометрии и, следовательно, снижается степень безызлучательной релаксации (Рисунок 12).

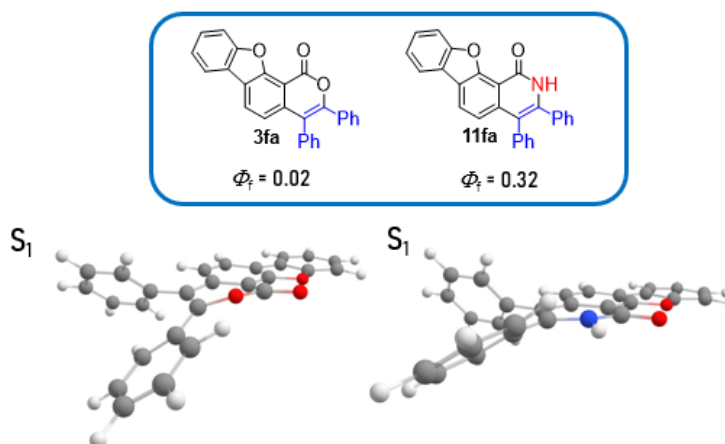


Рисунок 12

Таким образом на втором этапе работы нами был разработан двухстадийный подход к синтезу изокумаринов с донорным заместителем в положении 6. Было обнаружено, что процесс обратимого фотохимического раскрытия изокумаринового кольца может являться основной причиной безызлучательной релаксации, а стабилизация плоской геометрии молекулы в возбужденном состоянии путем введения $-NPh_2$ группы или перевода изокумарина в соответствующий изохинолон приводит к разгоранию флуоресценции.

Каскадная реакция С-Н активации/аннелирования аминобензойных кислот с бензальдегидами и алкинами

Если описанные ранее соединения можно отнести к соединениям типа Д-А, где изокумарин выступает в качестве акцепторного фрагмента, то на заключительном этапе работы мы впервые попробовали использовать изокумариновый фрагмент в качестве донорного блока. Для этого в структуру люминофора необходимо ввести дополнительный электронодефицитный фрагмент. В данном случае был использован катион изохинолиния.

Плоскости циклических фрагментов при атоме азота в предполагаемых структурах ортогональны, что должно препятствовать прямому сопряжению между донором и акцептором и уменьшать энергетический зазор между первыми триплетным и синглетным возбужденными состояниями до значений меньше 0.1 эВ, что является ключевым требованием к ТАДФ-эмиттерам (Рисунок 13). Таким образом, целью третьего этапа работы была разработка простого подхода к одностадийному синтезу изокумарин-замещенных катионов изохинолиния.

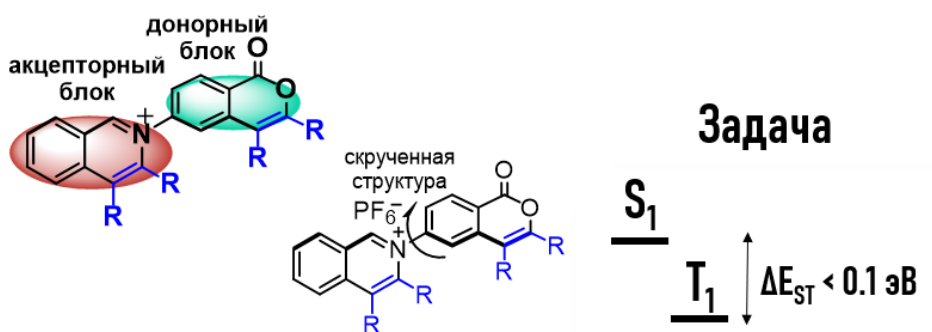


Рисунок 13

Поставленная задача решалась при помощи тандемной Rh-катализируемой C-H активации ароматических бензальдегидов и аминокислот с алкинами. В данном случае образование целевых соединений должно происходить в одну стадию из доступных исходных соединений.

В результате оптимизации были подобраны условия, в которых бензальдегиды с донорными заместителями вступают в данную реакцию с высокими выходами (Схема 20). В случае несимметричных бензальдегидов реакция протекает региоселективно с образованием только изомера, образующегося в результате C-H активации наиболее стерически доступного *орто*-положения. Примечательно, что в случае несимметричного алкина - метилфенилацетилена **2e** наблюдалось образование только 3-Ph-замещенного изокумаринового фрагмента, в то время как изохинолиновый фрагмент образуется в виде двух региоизомеров в соотношении 3:1 с преобладанием 3-Ph-замещенного.

1. Альдегиды с донорными заместителями

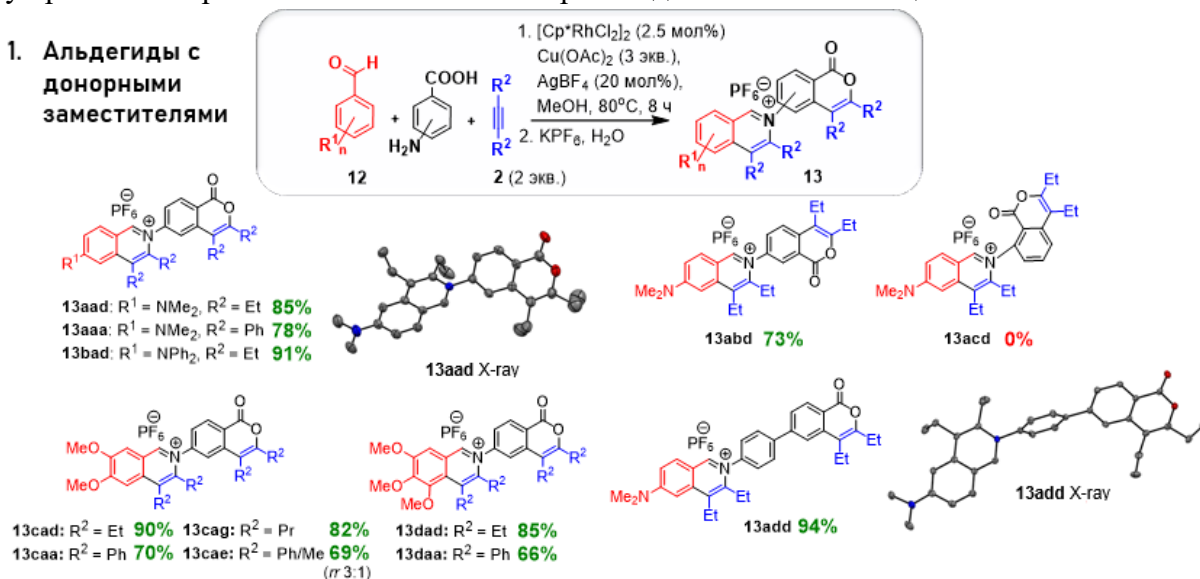


Схема 20

Неожиданно оказалось, что в случае бензальдегидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы $-\text{NO}_2$ или $-\text{CN}$, в результате реакции вместо катионных соединений селективно образуются связанные с изокумарином инденимины **14** (Схема 21). При этом реакция также очень чувствительна к стерике в бензальдегиде. Например, реакция с *m*-нитробензальдегидом приводит к образованию только одного региоизомера, в то время как при наличии атома хлора в этом *орто*-положении такой бензальдегид вообще не вступает в реакцию.

В случае бензальдегидов со слабыми электронодонорными или электроноакцепторными заместителями селективность реакции низкая, и мы наблюдали образование еще одного типа продуктов – изокумарин-замещенного инденамина **15** (Схема 22). В случаях незамещенного бензальдегида, а также алкил, OMe , Hal , CF_3 и COOMe замещенных производных данный продукт был основным.

2. Альдегиды с акцепторными заместителями

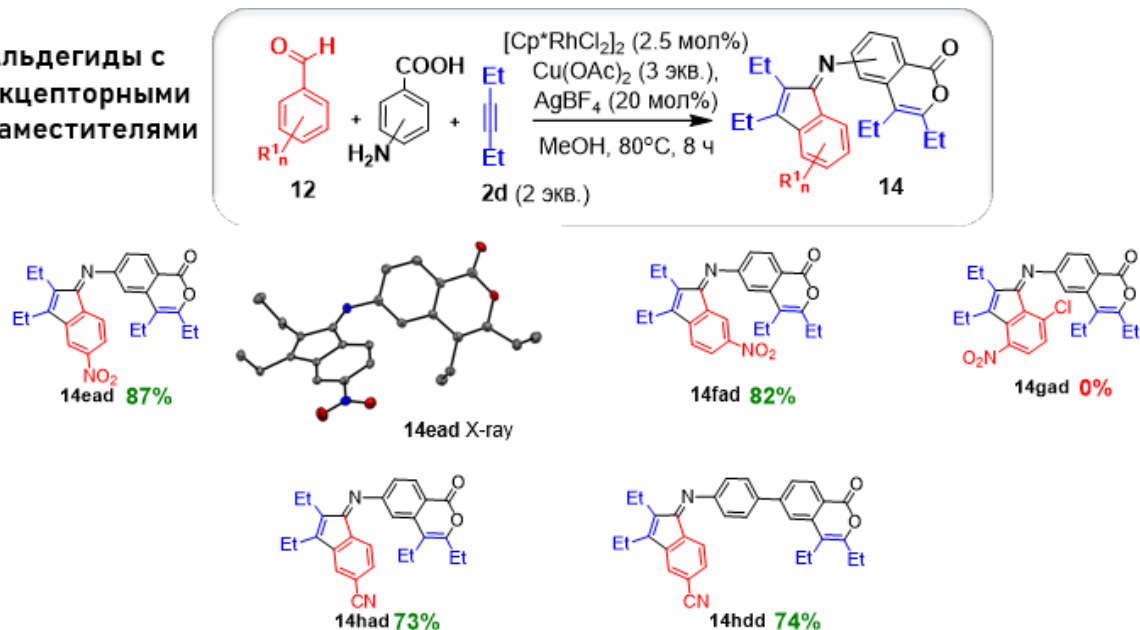


Схема 21

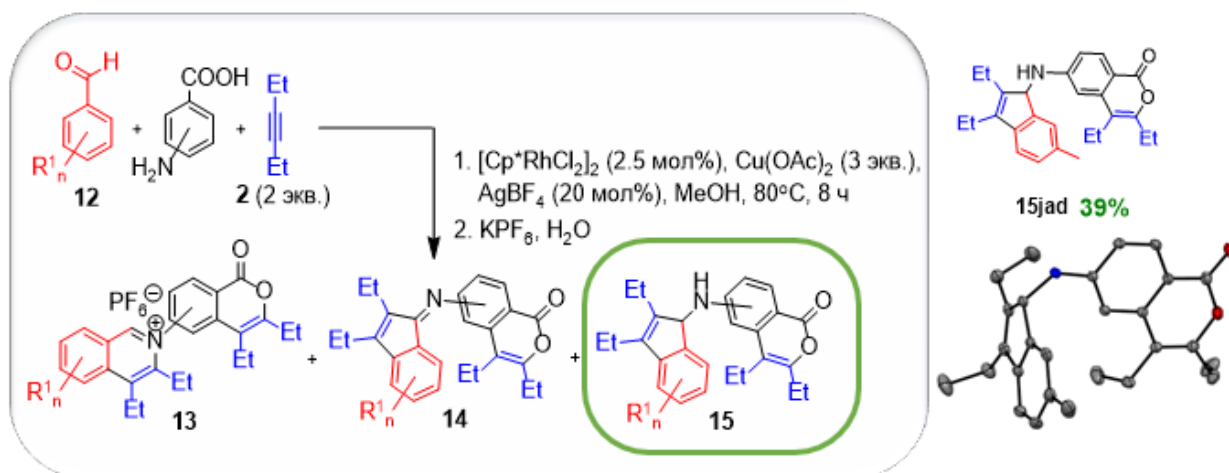


Схема 22

Мы также провели предварительные исследования фотофизических свойств полученных солей изохинолиния при помощи спектроскопии поглощения в УФ и видимой области спектра, изучили спектры испускания и определили квантовые выходы в растворе для полученных катионных соединений.

Оказалось, что катионы изохинолиния с донорными заместителями демонстрируют высокую эффективность испускания в сине-зеленой области спектра (Рисунок 14). В данном случае первое синглетное возбужденное состояние (S_1) имеет $\pi - \pi^*$ тип, и обусловлено переходом с ВЗМО на НСМО.

При этом обе граничные орбитали делокализованы на изохинолиниевом фрагменте, а разница в энергиях между первым синглетным и триплетным возбужденными состояниями составляет практически 1 эВ (Рисунок 15).

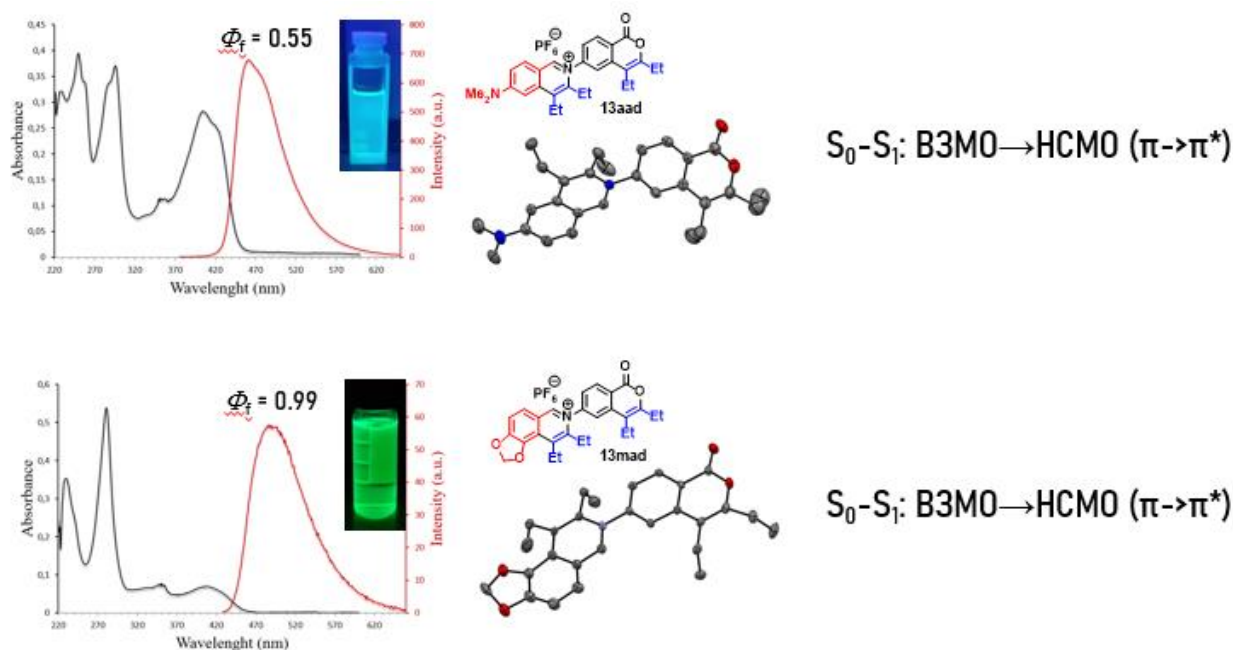


Рисунок 14

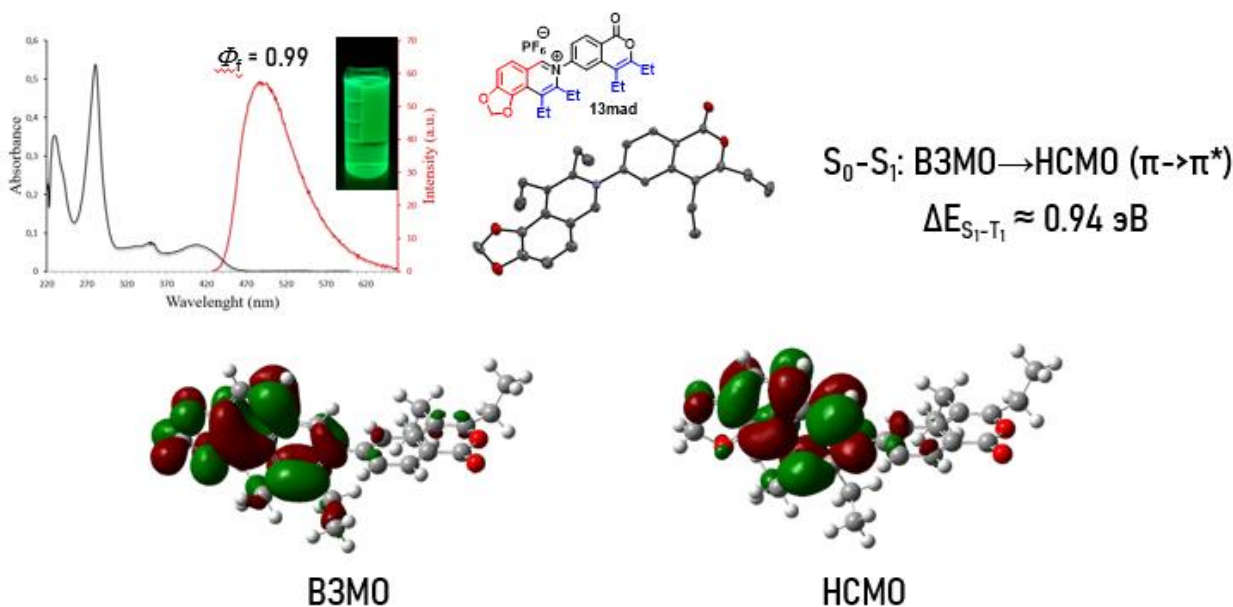
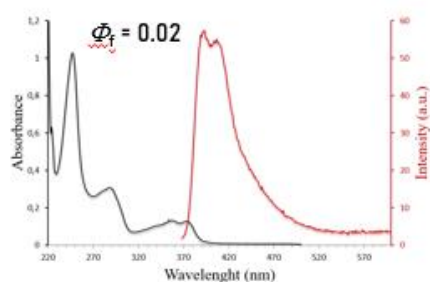


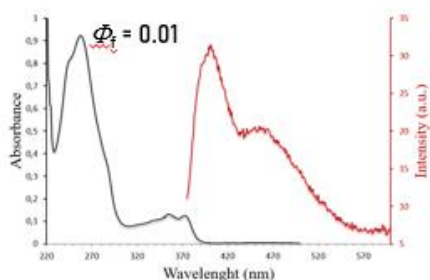
Рисунок 15

В то же время изохинолиновые катионы с акцепторными заместителями проявляют низкую эффективность люминесценции в растворе, однако демонстрирует заметную люминесценцию в кристаллическом состоянии (Рисунок 16).

В данном случае основной переход носит характер переноса заряда, поскольку ВЗМО локализована уже на изокумариновом фрагменте. Это приводит к уменьшению разницы в энергии между первым триплетным и синглетным возбужденными состояниями ΔE_{ST} до 0.11 эВ (Рисунок 17).

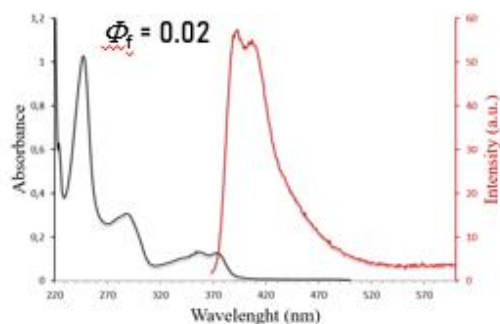


S_0-S_1 : B3MO $\rightarrow$ HCMO (CT)



S_0-S_1 : B3MO $\rightarrow$ HCMO (CT)

Рисунок 16



$$\Delta E_{S_1-T_1} \approx 0.11 \text{ эВ}$$

S_0-S_1 : B3MO $\rightarrow$ HCMO (CT)



B3MO



HCMO

Рисунок 17

Заключение и выводы

1) Разработаны подходы управления эффективностью и селективностью реакции C-H активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами в синтезе изокумаринов и полиароматических углеводородов. Показано, что донорный пентаметилциклопентадиенильный лиганд (Cr^*) способствует образованию изокумаринов в качестве основного продукта реакции, в то время как наличие незамещенного Cr лиганда приводит к преимущественному образованию нафталиновых производных. Кроме того, в случае электронодефицитных субстратов для успешного протекания реакции требуется увеличение полярности растворителя и силы внешнего окислителя. С помощью

разработанных подходов синтезирован широкий круг изокумаринов и полиароматических углеводов.

2) Разработан постадийный подход к синтезу несимметричных окта-замещенных антраценов и пираноноизокумаринов, основанный на предварительной защите одной из карбоксильных групп легкодоступной терефталевой кислоты, внедрении первого алкина, дальнейшем удалении защитной группы и дополнительном аннелировании с участием второго алкина. Установлено, что основным ограничением предложенного метода в синтезе антраценов является использование алкинов с донорными и объемными заместителями, которое приводит к продуктам внедрения только одного эквивалента ацетилен.

3) Предложены синтетические пути создания донорно-акцепторных (Д-А) люминофоров с использованием изокумаринов в качестве как акцепторного, так и донорного фрагмента. Установлено, что в случае изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей варьирование природы заместителей в изохинолиновом фрагменте позволяет изменять люминесцентные свойства от высокоэффективной флуоресценции по π - π^* типу до сильного внутримолекулярного переноса заряда, с локализацией ВЗМО на изокумариновом фрагменте.

4) На основании данных DFT-расчетов выдвинуто предположение, что процесс обратимого фотохимического раскрытия изокумаринового кольца может являться основной причиной безызлучательной релаксации. Преодоление данного недостатка возможно при помощи стабилизации возбужденного состояния путем введения NPh_2 группы в положение 6 изокумарина, а также при переводе изокумаринов в соответствующие изохинолоны.