

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

На правах рукописи

АРСЕНОВ

Михаил Анатольевич

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

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в лаборатории π -комплексов переходных металлов №102 и лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений №136 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

Логинов Дмитрий Александрович,

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории π -комплексов переходных металлов (№102) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Логинову Дмитрию Александровичу, а также всему коллективу Лабораторий пикомплексов переходных металлов (№102) и стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136) ИНЭОС РАН за создание дружной рабочей атмосферы и обсуждение результатов работы. Отдельную благодарность автор выражает д.х.н. Муратову Д.В. за регистрацию спектров ЯМР. Кроме того, автор благодарит сотрудников Лаборатории ядерного магнитного резонанса (№202) и Лаборатории микроанализа (№118) за помощь в характеристике соединений. Большую благодарность автор выражает д.х.н. Нелюбиной Ю.В., к.х.н. Смольякову А.Ф., а также Исаковской К.Л., Даньшиной А.А., к.х.н. Навасардяну М.А. за проведение рентгеноструктурных исследований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	6
Введение	10
Литературный обзор	14
1. Теоретические основы создания OLED-устройств	14
2. Сравнение кумариновых и изокумариновых люминофоров	17
3. Люминофоры на основе производных изокумарины	19
3.1 AIE-эффект и твердофазная люминесценция изокумаринов	19
3.2 Изокумарины построенные по типу D-A, D- π -A и D-A-D как потенциальные TADF-материалы для OLED-технологии	21
3.3 Изокумарины с расширенной π -системой	29
3.4 Молекулярные сенсоры на основе изокумаринов	31
4. Методы синтеза изокумаринов	33
4.1 Методы органического синтеза без использования металлокомплексного катализа	33
4.2 Методы синтеза с использованием металлокомплексного катализа	50
4.2.1 Cu-катализируемые процессы	51
4.2.2 Ag-катализируемые процессы	58
4.2.3 Au-катализируемые процессы	60
4.2.4 Pd-катализируемые процессы	63
4.2.5 Ni-катализируемые процессы	71
4.2.6 Процессы, катализируемые металлами 9-ой группы	72
4.2.7 Процессы, катализируемые металлами 8-ой группы	78
5. Выводы из литературного обзора	79
Обсуждение результатов	81
6.1 Влияние природы цикlopентадиенильного лиганда в комплексах $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ и $[\text{CrRhI}_2]_n$ на селективность реакции C- H активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами	81

6.2 Оптимизация условий реакции для электронодефицитных субстратов	85
6.3 Фотофизические свойства изокумаринов и других полиароматических соединений	96
6.4 Последовательные реакции C-H активации терефталевой кислоты в синтезе несимметричных антраценов и пираноноизокумаринов	106
6.5 Пост-синтетическая модификация изокумаринов	117
6.6 Изокумарины в качестве донорного блока соединений типа донор-акцептор (Д-А)	125
Экспериментальная часть	144
Заключение и выводы	203
Список литературы	205
Список публикаций автора	219

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

В круглых скобках указаны встречающиеся в тексте русскоязычные аналоги для англоязычных аббревиатур.

ϕ_F — квантовый выход флуоресценции,

ΔE_{ST} — разность энергий между первыми синглетным и триплетным возбужденными состояниями,

f_w — содержание воды в смеси растворителей,

A — акцептор,

Alk — алкил,

Ar — арил,

D (Д) — донор,

E — электрофил,

(E) — *транс*- конфигурация

L — лиганд,

M — металл,

S — синглетное состояние (молекулы),

S_0 — основное состояние (молекулы),

S_1 — первое синглетное возбужденное состояние (молекулы),

S_n — n-ое (где $n \neq 0, 1$) синглетное возбужденное состояние (молекулы),

S_N1 - реакция мономолекулярного нуклеофильного замещения,

S_N2 - реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения,

T — триплетное состояние (молекулы),

T_1 — первое триплетное возбужденное состояние (молекулы),

T_n — n-ое (где $n \neq 0, 1$) триплетное возбужденное состояние (молекулы),

(Z) — *цис*- конфигурация,

AIE — агрегационно-индуцируемая эмиссия,

APPI — фотоионизация при атмосферном давлении,

bipy — бипиридин,

cat (кат) — катализатор,

CBP — 4,4-бис(N-карбазолил)-1,10-дифенил,

ClBcat - *B*-хлоркатехолборан

cod — циклоокта-1,5-диен,

CPC — хлорид цетилпиридиния,

Cr — циклопентадиенил,

Cr^E — 1,3-бис(этоксикарбонил)-2,4,5-триметилциклопентадиенил,

Cr^{Ph3} — 1,2,4-трифенилциклопентадиенил,

Cr* — пентаметилциклопентадиенил,

CT — перенос заряда,

Cy — циклогексил,

Cym — цимол,

DABCO — 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан,

dba — дибензилиденацетон,

DBU — 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен,

DCE (ДХЭ) — дихлорэтан,

DCM (ДХМ) — дихлорметан,

DFT — теория функционала плотности,

DMAP — 4-диметиламинопиридин,

DMA — диметилацетамид,

DMF (ДМФА) — диметилформамид,

DMSO (ДМСО) — диметилсульфоксид,

DPEPO — бис[2-(дифенилфосфино)фенил] эфир оксид,

dppe — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан,

EDG — электронодонорные группы,

EL — электролюминесценция,

EQE — внешняя квантовая эффективность,

EQEmax — максимальная внешняя квантовая эффективность,

ESI — ионизация электроспреем,

ET — перенос электронов,

EUE — эффективность использования экситонов,

EWG — электроноакцепторные группы,

FRET — безызлучательный перенос энергии между двумя хромофорами,

hfacac — гексафторацетилацетонат,
 HLCT — гибридный локальный перенос заряда,
 HOMO (ВЗМО) — высшая занятая молекулярная орбиталь,
 HPLC (ВЭЖХ) — высокоэффективная жидкостная хроматография,
 hRISC — обратная интеркомбинационная конверсия из более высоких триплетных состояний,
 HRMS — масс-спектрометрия высокого разрешения,
 ICT — внутримолекулярный перенос заряда,
 IPr — 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден,
 ISC — интеркомбинационная конверсия,
 IQE — внутренняя квантовая эффективность,
 IR (ИК) — инфрокрасная спектроскопия,
 LA — кислота Льюиса,
 LE — локально возбужденное состояние,
 LED — светодиод,
 LOD — предел обнаружения,
 LUMO (НСМО) — низшая свободная молекулярная орбиталь,
 mCBP — 3,3'-ди(9H-карбазол-9-ил)-1,1'-бифенил,
 Mes — 2,4,6-триметилфенил (мезитил),
 MLCT — металл-лигандный перенос заряда,
 MOM — метоксиметил,
 MON — микропористые органические сети,
 MS — молекулярные сита,
 MS-EI — масс-спектрометрия электронного удара,
 NBS — N-бромсукцинимид,
 NCS — N-хлорсукцинимид,
 NCW — вода в состоянии, близком к критическому,
 NHC — N-гетероциклический карбен,
 NMR (ЯМР) — ядерный магнитный резонанс,
 NTO — естественные переходные орбитали,
 OLED — органические светодиоды,

PCM — модель поляризуемого континуума,
PEG — полиэтиленгликоль,
Piv — пивалоил,
PLQY — квантовый выход фотолюминесценции,
PMP — *para*-метоксифенил,
PS-PEO — сополимер полистирола и полиэтиленоксида,
Py — пиридин,
RCM — метатезиса с замыканием цикла,
RISC — обратная интеркомбинационная конверсия,
rt (КТ) — комнатная температура,
SOC — спин-орбитальное взаимодействие,
TADF — термически-активируемая замедленная флуоресценция,
TBAB — бромид тетрабутиламмония,
TD-DFT — время-зависимая теория функционала плотности,
TDA — метод Танна-Данкова,
TEA — триэтиламин,
TFA — трифторуксусная кислота,
tfa — трифторацетат,
Tf — трифторметансульфонил (трифлил),
TFE — трифторэтанол,
THF (ТГФ) — тетрагидрофуран,
THFlu — тетрагидрофлуоренил,
TIPS — триизопропилсилил,
TMS — триметилсилил,
Tol — толил,
Ts — толуолсульфонил (тозил),
UV (УФ) — ультрафиолетовый свет,
UVC — коротковолновый ультрафиолетовый свет с длиной волны в диапазоне 100–280 нм,
X-ray (РСА) — рентгеноструктурный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В течение последних десятилетий органические люминофоры находят широкое применение в различных областях науки и человеческой деятельности, начиная от красителей и флуоресцентных маркеров и заканчивая фотоникой и оптоэлектроникой. Стремительное развитие технологий, связанных с электролюминесцентными материалами, делает актуальным поиск соединений с заданными свойствами, что, в свою очередь, подталкивает исследователей к развитию молекулярного дизайна и поиску новых методов органического синтеза.

Одним из наиболее распространенных классов органических люминофоров являются производные кумарина, однако фотофизические свойства его изомерного аналога – изокумарина до сих пор остаются малоизученными, несмотря на их большое структурное сходство. В первую очередь это связано с большей синтетической доступностью кумаринов, методы получения которых широко изучены ещё в XX веке. В то же время значительный прогресс в синтезе изокумаринов был достигнут в начале текущего столетия с открытием реакции окислительного сочетания ароматических кислот с интернальными алкинами, проходящую через прямую активацию C-H связи в *орто*-положении. Реакции C-H активации/аннелирования являются высокоэффективным и атом-экономичным подходом к синтезу широкого круга гетероциклических органических соединений исходя из относительно доступных субстратов, а наиболее распространёнными катализаторами данных процессов являются комплексы родия (III) с различными циклопентадиенильными лигандами.

Таким образом, получение новых фундаментальных знаний о методах синтеза и фотофизических свойствах изокумаринов, а также создание на их основе новых люминесцентных материалов является актуальной задачей в настоящее время.

Степень разработанности темы исследования

В отличие от родственного класса органических соединений – кумаринов, широко используемых в качестве молекулярных сенсоров, различных флуоресцентных маркеров для биоактивных соединений в биологической среде, а также фотоактивных соединений, применимых для различных направлений фотоники и оптоэлектроники, включая OLED-устройства, работа которых основана на TADF-эффекте, применение изокумаринов главным образом ограничено фармацевтическими и сельскохозяйственными направлениями. Кроме того, к моменту начала работы над данным диссертационным исследованием в литературе присутствовали лишь единичные разрозненные публикации, посвященные фотофизическим

свойствам изокумаринов. Тем не менее, следует отметить, что среди этих работ присутствовали примеры успешного применения изокумаринов для получения фотоактивных материалов, в том числе в наиболее актуальных и прорывных направлениях. Кроме того, на момент начала работы над данным диссертационным исследованием поиск эффективных и относительно простых синтетических подходов к получению люминофоров на основе изокумаринов из легкодоступных исходных соединений находился на стадии активного развития.

Целью работы является разработка доступных подходов к синтезу органических люминофоров на основе производных изокумарина, обладающих перспективными фотофизическими свойствами.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Изучение влияния природы поддерживающего лиганда в структуре родиевого катализатора, а также условий реакции и природы субстратов на селективность и эффективность реакции С-Н активации/аннелирования различных арилкарбоновых кислот с алкинами как наиболее эффективного метода синтеза изокумаринов.
- 2) Установление взаимосвязи между строением изокумаринов и их фотофизическими свойствами.
- 3) Поиск эффективных путей модификации изокумаринов с целью улучшения их фотофизических свойств.

Научная новизна работы

- 1) Установлена взаимосвязь различных факторов (структура катализатора, природа растворителя, окислителя и субстратов, а также условия реакции) с селективностью и эффективностью реакции С-Н активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами.
- 2) Разработаны эффективные подходы к синтезу несимметричных пираноноизокумаринов и окта-замещенных антраценов из доступной терефталевой кислоты.
- 3) Впервые получены изокумарин-замещенные изохинолиновые соли, как потенциальные донорно-акцепторные системы для последующего использования в создании TADF-эмиттеров, в которых изокумарин выступает в качестве донорного фрагмента.
- 4) Для изокумаринов впервые установлена взаимосвязь между геометрией синглетного возбужденного состояния (полученной с помощью DFT-расчетов) и эффективностью люминесценции

Теоретическая значимость заключается в определении взаимосвязи строения производных изокумарина с их фотофизическими свойствами. Было показано, что квантово-химические расчеты позволяют предсказывать безызлучательные потери энергии в

изокумаринов. На основе этих закономерностей были предсказаны и показаны возможные эффективные пути модификации изокумаринов с целью улучшения их фотофизических свойств.

Практическая значимость заключается в том, что на основе доступных исходных соединений были разработаны эффективные синтетические подходы к получению различных классов фотоактивных органических соединений, в том числе изокумаринов, замещенных нафталинов, несимметричных пираноноизокумаринов и окта-замещенных антраценов, а также изокумарин-замещенных изохинолиниевых катионов, которые обладают высокими квантовыми выходами люминесценции и проявляют эффект агрегационно-индуцируемой эмиссии (AIE), что делает их перспективными объектами для последующего применения в органической фотонике и оптоэлектронике.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология основана на анализе литературных данных об использовании изокумаринов в качестве люминофоров, а также имеющихся в литературе способах создания изокумаринового каркаса. В качестве основного синтетического подхода использовалась Rh (III) – катализируемая реакция C-H активации/аннелирования. Кроме того, в данной работе использовались такие методологические подходы к синтезу органических прекурсоров, а также пост-синтетической модификации полученных соединений, как щелочной гидролиз и реакция этерификации, кислотно-промотируемая внутримолекулярная циклизация, Pd (0) – катализируемые реакции кросс-сочетания Сузуки и Бухвальда-Хартвига, а также реакция Соногаширы. Для подтверждения строения полученных соединений, а также изучения их свойств использовались различные методы: ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектрометрия электронного удара (MS-EI), масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS), рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия и элементный анализ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Оптимизация условий реакции C-H активации ароматических кислот с интернальными алкинами для электронодефицитных субстратов.
- Определение причин безызлучательных потерь энергии при релаксации для изокумаринов с низкими квантовыми выходами и преодоление данных недостатков путем химической модификации таких соединений.
- Синтез органических люминофоров на основе изокумарина в качестве акцепторного или донорного фрагмента молекул типа Д-А.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении синтетической и расчетной частей работы, изучении фотофизических свойств полученных соединений, а также в анализе и подготовке к публикации полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования современного научного оборудования и применения комплекса различных физико-химических методов анализа для установления строения и изучения свойств полученных соединений. Результаты экспериментов воспроизводимы, согласуются между собой и следуют общей логике работы.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в международных и российских научных изданиях, рекомендованных ВАК (5 статей в журналах, индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science, 3 статьи – в журналах, включенных в РИНЦ) и 8 тезисов докладов. Результаты работы были представлены на всероссийских (с международным участием) и международных конференциях «7th Razuvaev Lectures» (Нижний Новгород, 2019), «INEOS-65» (Москва, 2019), «12th International Conference on Chemistry for Young Scientists» (Санкт-Петербург, 2021), «XXVI Всероссийская Конференция Молодых Учёных-Химиков (с международным участием)» (Нижний Новгород, 2023), «New Emerging Trends in Chemistry» (Ереван, 2023), 4th International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis” (Москва, 2023), «30th International conference on Organometallic Chemistry» (Агра, 2024), «INEOS-70» (Москва, 2024).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 220 страницах. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения, содержит 99 схем, 42 рисунка и 16 таблиц. Список литературы содержит 217 наименований.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Данный литературный обзор посвящен изокумариновым люминофорам и охватывает все известные в литературе до марта 2025 г. примеры изучения их фотофизических свойств и применения в качестве фотоактивных материалов и сенсоров, а также все основные имеющиеся синтетические подходы к созданию изокумаринового каркаса.

В разделе 1 обзора литературы будут рассмотрены основные принципы построения и работы органических светоиспускающих диодов (OLED) как основного направления использования результатов настоящей диссертационной работы. В разделе 2 будет проведено сравнение кумариновых и изокумариновых люминофоров с перспективой дальнейшего переноса характерных для кумаринов тенденций на подходы к дизайну фотоактивных изокумаринов. В разделе 3 будут рассмотрены имеющиеся на данный момент в литературе примеры фотоактивных изокумаринов, обладающих такими перспективными свойствами, как твердофазная люминесценция, AIE- и TADF-эффекты, для последующего их применения в создании OLED-ячеек и молекулярных сенсоров. Раздел 4 будет посвящен методам синтеза изокумаринов и разделен на две основные части, первая из которых будет содержать информацию о методах классического стехиометрического органического синтеза, а вторая – о подходах на основе металлокомплексного катализа. В заключении сформулированы выводы и обозначены наиболее современные и эффективные методы синтеза изокумаринов, использованию которых для получения новых органических люминофоров будет посвящена основная часть работы.

1. Теоретические основы создания OLED – устройств

Первое описание флуоресценции органического соединения (антрацена) как результата рекомбинации электронов и дырок было сделано в статье В. Хэлфрика (*Helfrich*) и В. Шнайдера (*Schneider*) в 1965 году [1].

Дальнейшее изучение электролюминесцентных свойств антрацена привело к тому, что спустя два десятка лет в 1987 году была опубликована работа Ч. Танга (*Tang*) и С. Ван Слайка (*VanSlyke*) по созданию первого OLED-устройства [2]. Именно эта публикация стала мощным толчком ко всем дальнейшим разработкам в области дисплеев на основе органических светодиодов.

OLED-дисплеи в электроприборах представляют собой комбинацию различных слоев: черный задний фон, подложка, на которую нанесена непосредственно OLED-матрица, специальный цветовой фильтр и наружное стекло с контрастным покрытием-поляризатором (Рисунок 1).

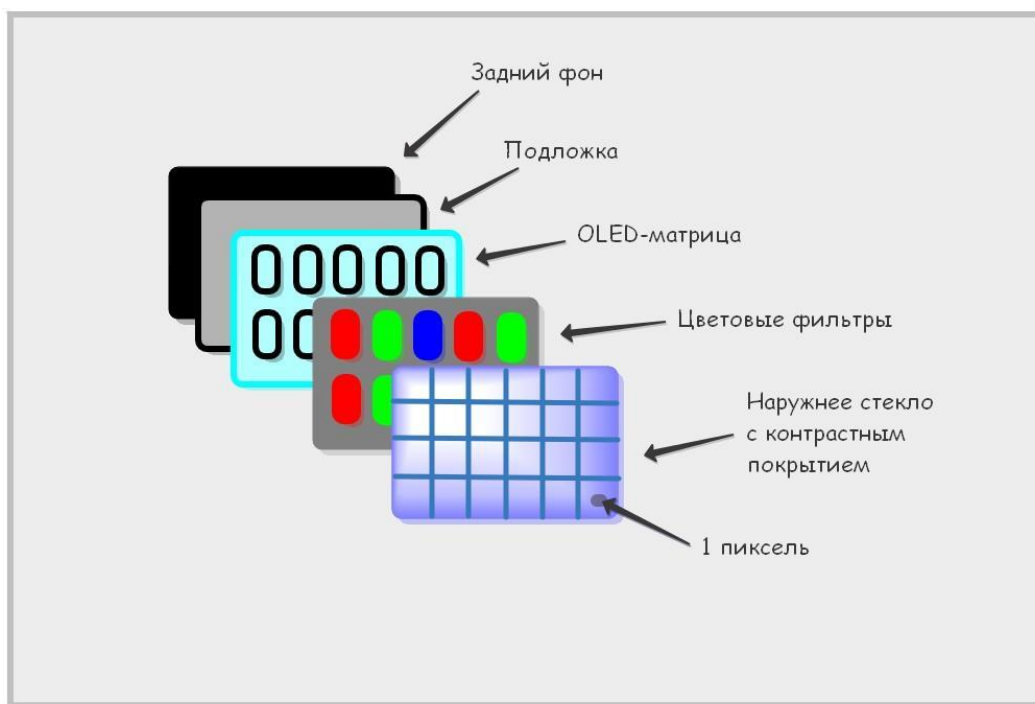


Рисунок 1. Устройство OLED-дисплея

Сами матрицы органических светодиодов состоят из двух слоев органических материалов (светоиспускающего и проводящего), расположенных между двумя электродами (анодом и катодом), нанесенными на специальную подложку.

Испускание света в таких устройствах производится путем рекомбинации электронов и дырок. В данном случае, при подаче напряжения на устройство, электроны инжектируются с катода, а дырки – с анода. Перенос электронов с катода в эмиссионный слой происходит одновременно с транспортом электронов из эмиссионного слоя на анод, который в свою очередь «отдает» дырки обратно в проводящий слой или, другими словами, создает в нем вакансии для принятия новых электронов. В результате этого проводящий слой приобретает положительный заряд, а эмиссионный слой – отрицательный. Электроны и дырки движутся друг к другу под действием электростатических сил, что приводит к их рекомбинации. Так как электроны обладают меньшей подвижностью, чем дырки, то процесс рекомбинации происходит именно в эмиссионном слое, расположенном ближе к катоду. Когда электроны «падают» в дырки, они высвобождают энергию в виде квантов света (фотонов).

В результате рекомбинации электрон с НСМО молекулы, с полученным от катода дополнительным электроном, переносится на ВЗМО молекулы с дыркой, и таким образом образуются две молекулы, одна из которых будет в основном, а другая в возбужденном состоянии – экситон (Рисунок 2). При этом возбужденное состояние может быть двух типов: триплетное (T), когда спины электронов сонаправлены, и синглетное (S), когда спины

электронов оказываются противоположно направленными.

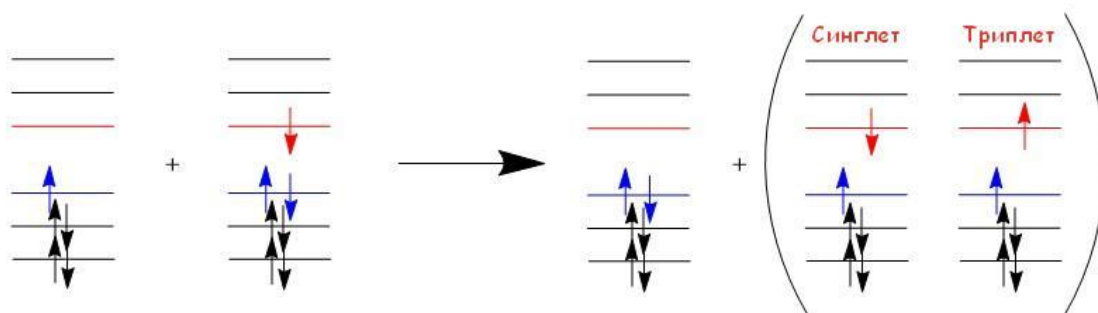


Рисунок 2. Рекомбинация носителей зарядов

Стоит отметить, что вероятность образования синглетного состояния равна 25%, а вероятность образования триплетного состояния – 75%. Это является следствием того, что два электрона могут быть скомбинированы четырьмя различными способами, с двумя возможными полными спинами системы 1 и 0. Триплетное состояние описывается тремя симметричными спиновыми волновыми функциями, три собственных состояния которых будут иметь суммарный спин $S=1$, а синглетное состояние – антисимметричной функцией с одним собственным состоянием, которое будет иметь суммарный спин $S=0$. При этом энергия триплетного состояния ниже, чем синглетного.

Сказанное выше означает, что 75% экситонов, образующихся в OLED, будут находиться в триплетном состоянии и только 25% – в синглетном. Это является основной проблемой при создании эффективных OLED, так как задействование большей части экситонов в релаксации за счет перехода из триплетного состояния (T_1) в синглетное основное состояние (S_0) является запрещенной из-за сохранения углового момента.

По пути решения данной проблемы были созданы несколько поколений OLED. Первым подходом к увеличению эффективности ячеек был переход от чистых органических соединений, используемых в OLED 1-го поколения, к металлоорганическим соединениям, включающим тяжелые металлы, такие как иридий и различные лантаноиды. Работа таких OLED-устройств 2-го поколения была основана на эффекте фосфоресценции, который возникает благодаря введению тяжелых металлов в структуру молекулы, приводящих к увеличению спин-орбитального взаимодействия (SOC) между спиновым и орбитальным моментами экситона в области потенциала металлического ядра. В результате излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ перестает быть строго запрещенным, и состояние T_1 становится эмиссионным, что является уже проявлением фосфоресценции данных молекул. Кроме того, SOC благоприятствует интеркомбинационной конверсии (ISC) – безызлучательному переходу между S_1 и T_1 , в результате которого дополнительно заполняется состояние T_1 за

счет S_1 .

Иным решением проблемы вовлечения триплетных состояний в процессы излучательной релаксации является переход от излучающих слоев на основе фосфоресцирующих соединений к флуоресцентным испускающим молекулам, проявляющим явление, известное как термически-активированная замедленная флуоресценция (TADF) (Рисунок 3) [3].

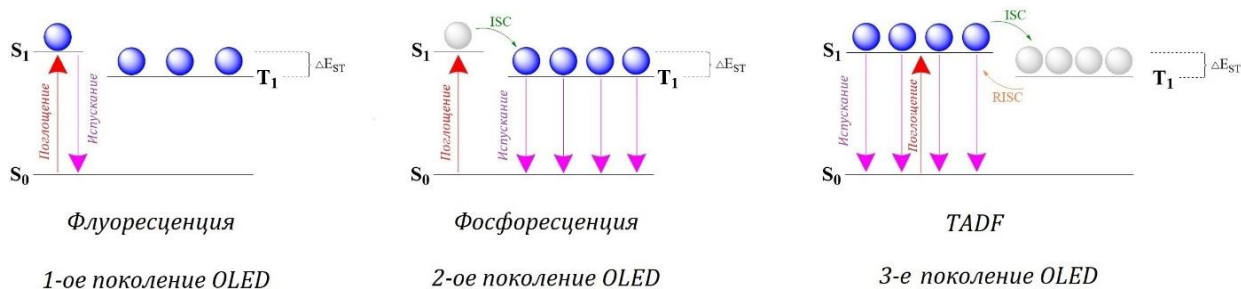


Рисунок 3. Поколения OLED

Работа OLED-устройств 3-его поколения основана на TADF-эффекте. В данном случае уровни S_1 и T_1 в излучающей молекуле близки по энергии, что способствует усилению интеркомбинационной конверсии (ISC) между ними. Для проявления эффективной термически активированной замедленной флуоресценции величина синглет-триплетного расщепления ΔE_{ST} должна составлять не более 0.1 эВ, а время жизни триплетного состояния должно быть достаточно велико. Благодаря такой небольшой разнице в энергии при термической активации имеет место быть обратная интеркомбинационная конверсия $T_1 \rightarrow S_1$ (RISC), вслед за которой уже происходит излучательный переход из синглетного возбужденного состояния S_1 в основное S_0 . Такой подход позволяет достигать внутренней квантовой эффективности OLED-устройств (IQE) до 100 %.

2. Сравнение кумариновых и изокумариновых люминофоров

Перед рассмотрением фотофизических свойств изокумаринов следует отметить, что изокумарины являются изомерами широко известного класса органических соединений – кумаринов, фотофизические свойства, а также применение которых в различных областях оптоэлектроники, молекулярного зондирования и т.д., в отличие от изокумаринов, крайне широко изучены. Однако стоит отметить, что сам родоначальный незамещенный кумарин обладает весьма скромным квантовым выходом флуоресценции. В то же время для незамещенного изокумарины фотофизические свойства и вовсе до сих пор не исследованы. Если же добавить донорную группу в 7-ое положение (а также акцепторную группу в 3-е положение) кумаринового каркаса, то ситуация кардинально меняется и квантовый выход

люминесценции для такого производного многократно возрастает [4]. Достигается это тем, что наличие донорной группы активирует внутримолекулярный перенос заряда (ICT) в результате сопряжения, что можно представить в виде двух резонансных форм (Рисунок 4).

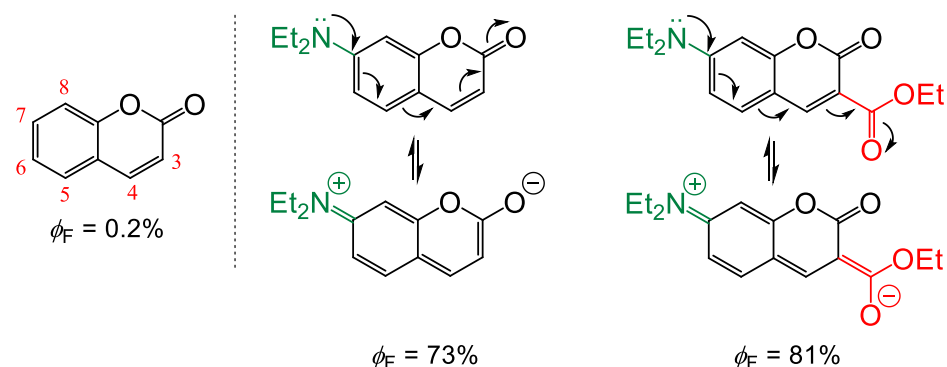


Рисунок 4. Влияние заместителей в определенных позициях кумаринового каркаса на люминесцентные свойства

Еще одним путем модификации кумаринов с изменением их фотофизических параметров, таких как длины волн поглощения и испускания, а также квантовый выход люминесценции, является увеличение протяжённости их π -системы при переходе к так называемым бензокумаринам. Фотофизические свойства производных бензокумарина также могут быть предсказаны на основе типа и положения электронодонорных и/или электроноакцепторных заместителей, как и для простых кумаринов [5].

Следовательно, можно предположить, что те же самые принципы возможно использовать и в случае изокумаринов, структура которых отличается от кумаринов только ориентационным положением карбоксильного фрагмента. Таким образом введение донорной группы в 6-ое положение (или донорной в 7-ое и акцепторной в 3-е) должно привести к аналогичному разгоранию флуоресценции в случае изокумаринов (Рисунок 5).

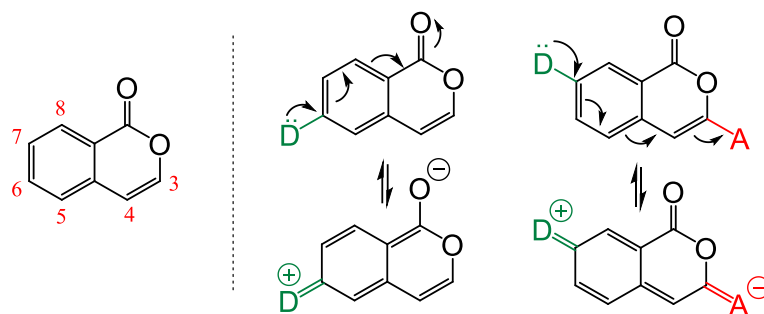


Рисунок 5. Предполагаемое влияние заместителей в определенных позициях изокумаринового каркаса на люминесцентные свойства

В случае кумаринов, на основе данной модели было получено внушительное множество красителей для использования в качестве молекулярных сенсоров [6-10], а также флуоресцирующих соединений, которые крайне активно применяются в получении

материалов с полезными свойствами, включая OLED-устройства, работа которых основана на TADF-эффекте [11-18]. При этом, для схожих по своему строению и потенциальным свойствам изокумаринов примеров исследования фотофизических свойств и их использования в тех или иных целях в разы меньше. Именно всем этим работам и будет посвящён следующий раздел.

3. Люминофоры на основе производных изокумарина

Также, как и кумарины, изокумарины обладают плоской сопряженной структурой, которая должна способствовать богатым фотофизическими свойствами, в первую очередь флуоресценции и фосфоресценции. Однако, как и в случае кумарина, многие производные изокумарина проявляют крайне слабую флуоресценцию. Тем не менее, благодаря высокой электронодефицитности и плоской геометрии, а также возможности реализовывать в кристалле π - π -укладку, обеспечивающую быстрые пути транспортировки электронов и дырок, данный структурный фрагмент также можно использовать либо как акцепторную часть флуорофора, либо в качестве электронопроводящего линкера.

3.1 AIE-эффект и твердофазная люминесценция изокумаринов

Первой особенностью изокумаринов, роднящей их с кумаринами, является способность к проявлению межмолекулярных контактов за счет неподеленных пар атомов кислорода, что потенциально может быть использовано для получения материалов, обладающих эффектом агрегационно-индуцированного усиления эмиссии (AIE). Интересно отметить, что введение OMe-группы в *пара*- положение одного из фенильных заместителей изокумарина приводит к значительному разгоранию флуоресценции при переходе от растворов к кристаллическому состоянию (до 11%), что, по-видимому, связано с проявлением межмолекулярных контактов C—H $\cdots$ O, C—H $\cdots$ C и O $\cdots$ O, ограничивающих вращение молекулы и препятствующих таким образом безызлучательной потере энергии (Рисунок 6) [19].

Авторам этой работы удалось получить полимерные материалы на основе данного изокумаринового фрагмента (Рисунок 7А). Полученный полимер обладает хорошей термической стабильностью, оптической прозрачностью и способностью к пленкообразованию. Кроме того, было продемонстрировано разгорание флуоресценции при агрегации в смесях ТГФ-вода с постепенным увеличением содержания воды, как «плохого» растворителя, хорошо смешивающегося с «хорошим» органическим растворителем, флуоресценция в котором крайне низкая (Рисунок 7В и 7С).

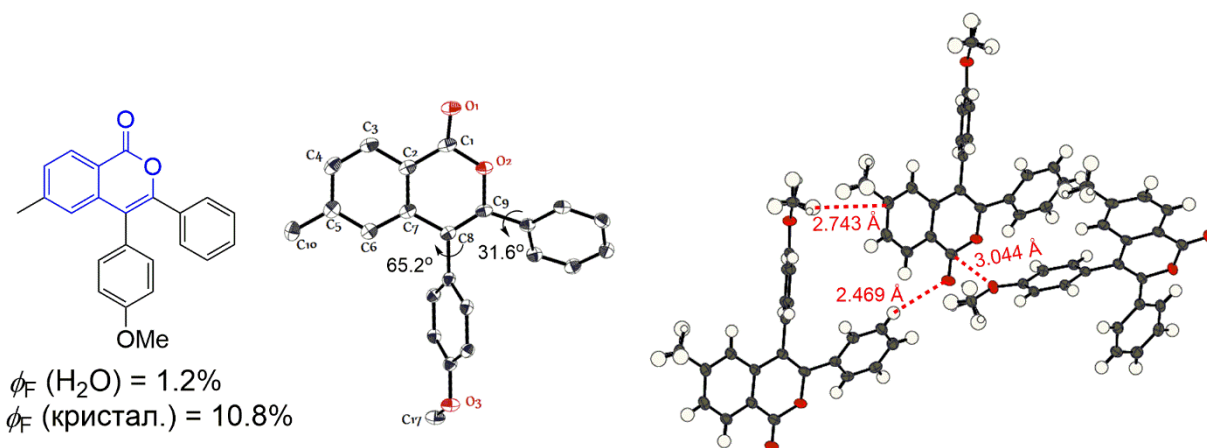


Рисунок 6. Молекулярная структура и упаковка в кристалле изокумарина, проявляющего АИЕ-эффект за счет образования межмолекулярных контактов C–H...O, C–H...C и O...O.

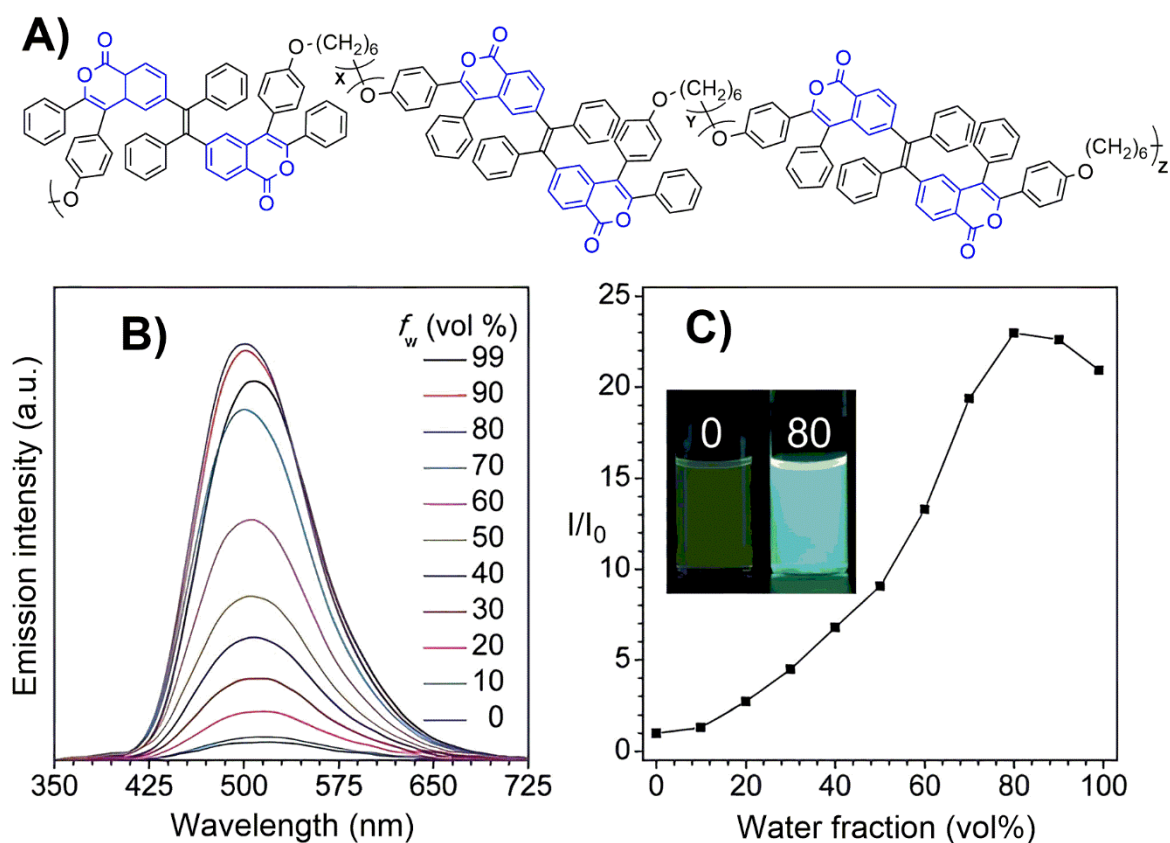


Рисунок 7. Структура изокумарин-содержащего полимера (А). Проявление АИЕ эффекта данным полимером в растворах ТГФ-вода с увеличением содержания воды (В) и график относительной интенсивности фотолуминисценции (I/I_0) в зависимости от состава смеси растворителей (С)

Аналогичным эффектом разгорания флуоресценции в синей области при переходе к кристаллическому состоянию обладают 8-аминоизокумарины [20]. Данные соединения проявляют яркую флуоресценцию в растворе и тонкоплёночном состоянии. При изучении

спектров испускания образцов аминокумаринов в растворах ацетонитрил–вода с различным содержанием воды интенсивность излучения постепенно усиливалась с ростом содержания воды от $f_w = 10$ до $f_w = 80$ объемн.%. При дальнейшем увеличении содержания воды (f_w) с 80 до 90 объемн.%, спектры фотолюминесценции продемонстрировали значительное увеличение интенсивности из-за изменения порядка распределения агрегатов по сравнению с исходным состоянием (Рисунок 8).

Ранее М. Миура (*Miura*) и коллеги показали, что 8-(ариламино)изокумарины также способны проявлять твердотельную флуоресценцию в диапазоне 450-500 нм [21]. При этом, исходный 3,4-дифенилизокумарин вообще не обладает флуоресценцией, подтверждая, что введение аминогруппы в 8-ое положение изокумарина имеет важное значение для флуоресцентных свойств. Примечательно, что 8-(ариламино)изокумарины демонстрируют излучение в два раза большей интенсивности чем классический краситель кумарин-153.

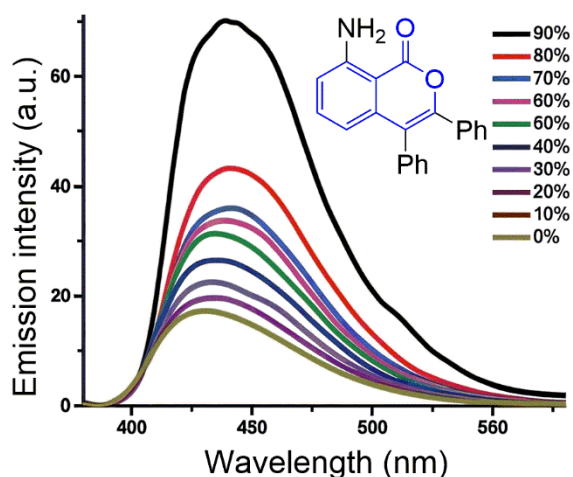


Рисунок 8. Проявление АИЕ-эффекта 8-аминоизокумаринов в растворах ацетонитрил–вода с различным содержанием воды

3.2 Изокумарины построенные по типу D-A, D-π-A и D-A-D как потенциальные TADF-материалы для OLED-технологии

Говоря об OLED- устройствах на основе TADF-эффекта, необходимо учитывать тот, факт, что их теоретическая максимальная внешняя квантовая эффективность EQE, ограничивается 20% (при условии, что внутренняя квантовая эффективность устройства (IQE) составляет 100%, а коэффициент рассеивания света равен 1/5). Для увеличения внешней квантовой эффективности, многие исследователи разрабатывают OLED-дисплеи на основе эксиплексов, которые, тем не менее, демонстрируют значительное снижение эффективности («efficiency roll-off») при высокой плотности возбуждения и практической яркости 1000 кд/м². Для решения этой проблемы группа ученых во главе с С.-Х. Чжаном (*Zhang*) предложила инновационную стратегию для создания нового типа эксиплексных

TADF-излучателей, основанную на внедрении одномолекулярного TADF-излучателя в качестве одного из компонентов пары донор-акцептор (D–A) [22]. Такой тип TADF-излучателей может использовать больше триплетных экситонов и, следовательно, демонстрировать более высокую квантовую эффективность EQE в устройствах. В качестве молекулы акцептора авторами был использован трифенилфосфиноксид-замещенный триазин (PO-T2T), а в качестве донора – диметилакридиновое производное изокумарина (MAC) в сравнении с классическим аналогом – *мета*-дикарбазолилбензолом (mCP). (Рисунок 9).

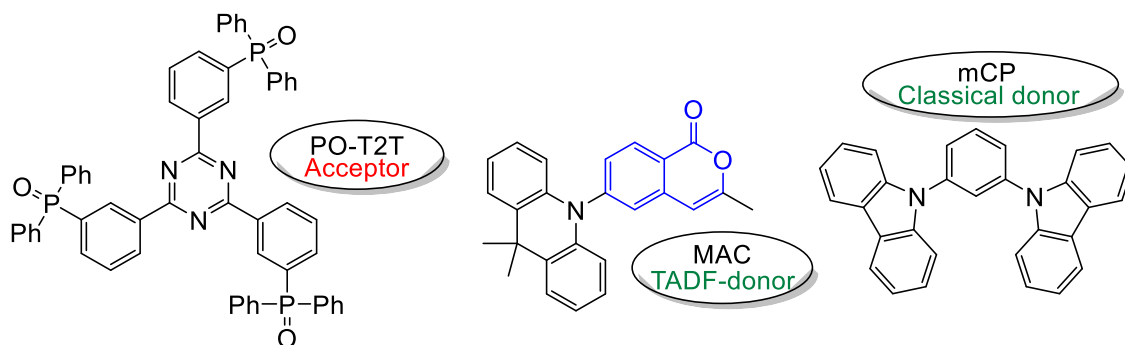


Рисунок 9. Донорная (MAC) и акцепторная (PO-T2T) пара молекул TADF-излучателей на основе эксиплексов, а также молекула классического донора - mCP

При исследовании электролюминесценции (EL) оптимизированное устройство на основе MAC:PO-T2T продемонстрировало высокий EQE равный 17.8%, что являлось самым высоким показателем эффективности среди известных OLED-дисплеев на основе эксиплексов на тот момент. Такое повышение эффективности можно объяснить за счет реализации дополнительного пути обратной интеркомбинационной конверсии (RISC), связанного с молекулами MAC.

Еще два примера использования производных изокумарина в качестве допантов для испускающих пленок эксиплексных TADF-излучателей были представлены этой же научной группой в другой работе [23]. Предложенные соединения (PHzMCO и PHzBCO) построены как D-A структуры с феноксазином в качестве донора и изокумариновым каркасом в качестве акцептора электронов (Рисунок 10).

Оба материала обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции (PLQY) – 0.47 и 0.52, а также чрезвычайно низкими значениями ΔE_{ST} , равными 0.018 и 0.006 эВ соответственно. Стоит отметить, что обе пленки mCP, допированные PHzMCO и PHzBCO, демонстрируют свои самые высокие значения PLQY 0.47 и 0.52 при степени допирования 8 мас.%. Эта тенденция может быть объяснена балансом между недостаточным расходом экситонов при низкой концентрации допанта и явным тушением экситонов при высокой концентрации допанта. TADF-устройства на основе этих производных также

продemonстрировали высокие EQE – 17.8% для PHzMCO и 19.6% для PHzBCO. Более того, оба устройства демонстрируют относительно низкое снижение эффективности при высокой яркости (сохраняя EQE равное 10.3% и 12.9% при 10000 кд/м² соответственно). Таким образом, эта работа показала, что TADF-излучатели с высокими значениями PLQY и малыми значениями ΔE_{ST} могут эффективно предотвращать спад эффективности в TADF-OLED дисплеях.

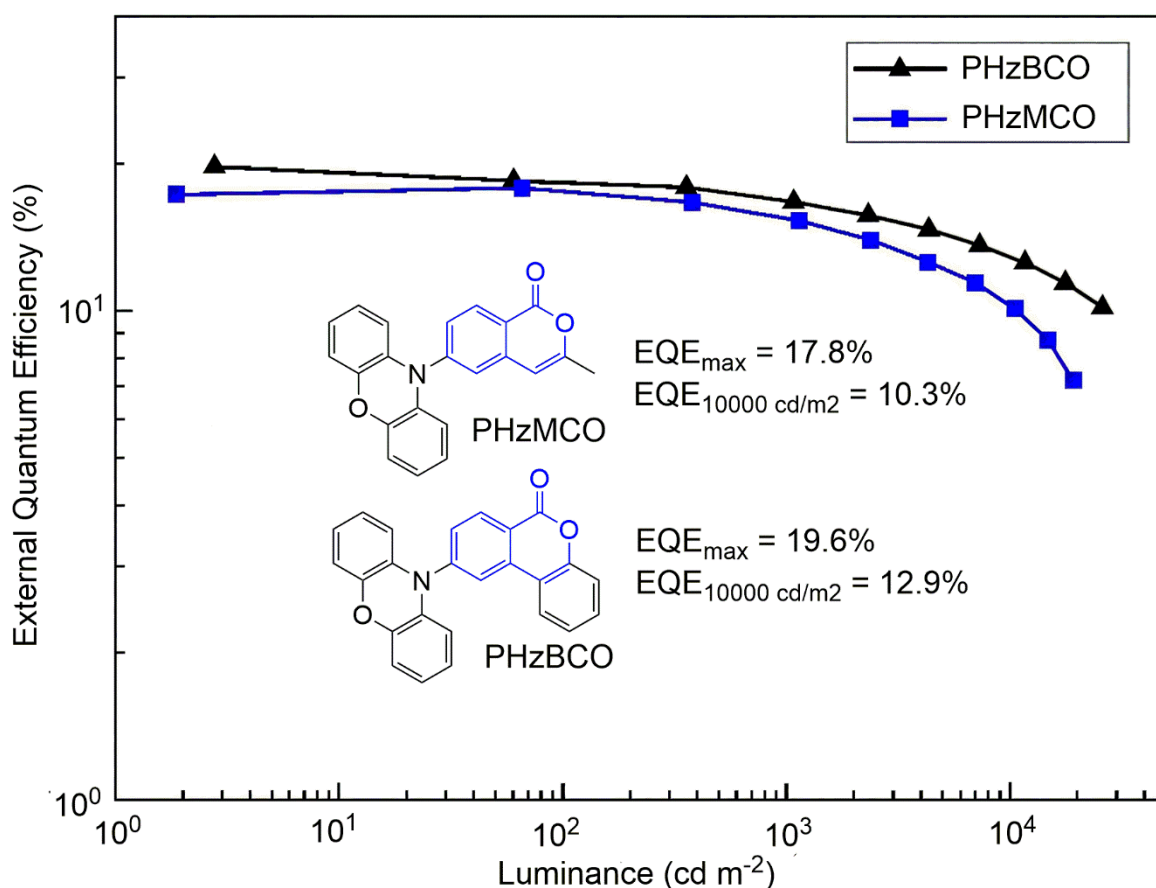


Рисунок 10. Зависимость EQE от приложенной яркости (кд/м²) TADF-OLED ячеек на основе пленок mCP, допированных 8 мас.% PHzMCO и PHzBCO

Расширить библиотеку молекул типа D-π-A, в которых изокумарин выступает в качестве каркасного блока (π-линкера между донором и акцептором) удалось Д. Аббиати (*Abbiati*) и его коллегам [24]. Авторы получили десять флуоресцентных красителей, чувствительных к полярности, которые характеризуются наличием ядра на основе изокумарина, сопряженного с донорными и акцепторными фрагментами. При этом были рассмотрены различные комбинации донорно-акцепторных пар, в том числе с «обратной» D-π-A системой (Рисунок 11).

Стоит отметить, что изокумарины, содержащие метокси- группу в качестве донора, проявили слабый сольватохромизм. При этом соединения с «обратной» системой D-π-A

продемонстрировали интересный обратный сольватохромизм в видимом диапазоне, но имели серьезные проблемы с растворимостью и слабой флуоресценцией. Наилучшие физические и спектроскопические характеристики для возможных применений в области биологии и современных материалов: заметный сольватохромный эффект, хорошую растворимость в различных растворителях, постоянное поглощение, близкое к видимому диапазону, довольно хорошую флуоресценцию и большой стоксовский сдвиг продемонстрировали соединения с акцепторным заместителем в 3-ем положении изокумаринового ядра и $-NEt_2$ в качестве донора. К сожалению, авторы данной работы не проводили исследования на предмет выявления потенциального TADF-эффекта для данных молекул.

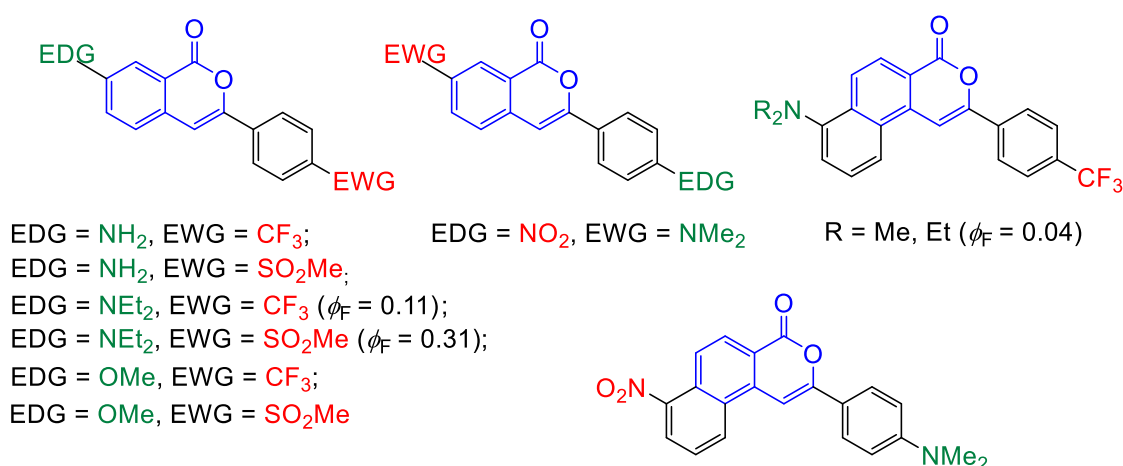


Рисунок 11. Флуоресцентные молекулы типа D- π -A на основе изокумарина (ϕ_F – квантовый выход флуоресценции)

Недавно группой китайских ученых было показано, что изокумарины могут выступать в качестве структурного блока в фотоактивных соединениях типа донор-акцептор-донор D-A-D [25, 26].

Авторами было установлено, что полученный изокумарин, содержащий два донорных фенаксозиновых фрагмента, обладает низкой разницей в энергиях синглетного и триплетного возбужденных состояний (ΔE_{ST}), хорошими транспортными свойствами и высокой термической устойчивостью. Так, PXZ-ICO обладает хорошими свойствами биполярного переноса в твердом состоянии при несколько более высокой плотности тока дырок, чем электронов, что потенциально делает его хорошим кандидатом в качестве материала-носителя («host material»). При этом пленка DPEPO, допированная PXZ-ICO (10 %) демонстрирует явную замедленную флуоресценцию со временем жизни 343 мкс, что говорит о TADF-природе PXZ-ICO.

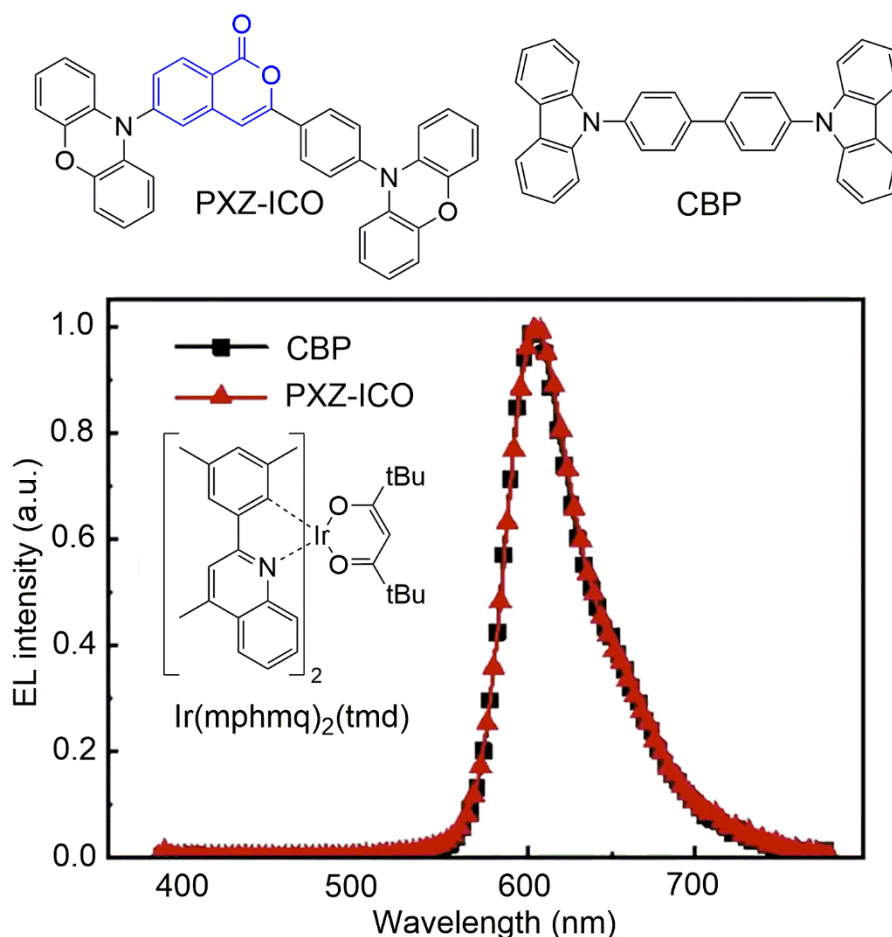


Рисунок 12. Спектр электролюминесценции (EL) при яркости 1000 кд/м^2 для OLED-устройства на основе PXZ-ICO

Кроме того, упомянутое выше соединение PXZ-ICO было использовано в качестве материала-носителя для создания красного фосфоресцирующего OLED-дисплея с использованием $\text{Ir(mphmq)}_2(\text{tmd})$ [27] в качестве эммитера в испускающем слое. Сравнение эффективности проводилось с эталонным образцом на основе 4,4-бис(N-карбазолил)-1,10-дифенила (CBP). Оба устройства продемонстрировали электролюминесценцию с максимумом при 605 нм, что указывает на полную передачу энергии от носителя к источнику излучения. Устройство на основе PXZ-ICO превзошло аналог в квантовой эффективности ($\text{EQE} = 18.6\%$ и 15.3% соответственно), а также продемонстрировало крайне низкую потерю эффективности («roll-off») при увеличении яркости до 1000 кд/м^2 – всего 4%.

Наиболее распространенным подходом для достижения низких значений разницы энергий S_1 и T_1 состояний (ΔE_{ST}) в молекуле является дизайн молекулярной структуры таким образом, чтобы минимизировать перекрытие ВЗМО и НСМО, за счет разделения донорной и акцепторной части молекулы путем скручивания. При этом на примере изокумаринов группой китайских ученых была показана не только необходимость наличия скрученной

структуры для проявления TADF-эффекта, но и важность учета влияния всех возможных конформаций молекулы на ее фотофизические свойства, что может объяснять проявление TADF-эффекта у некоторых слабо скрученных молекул [28].

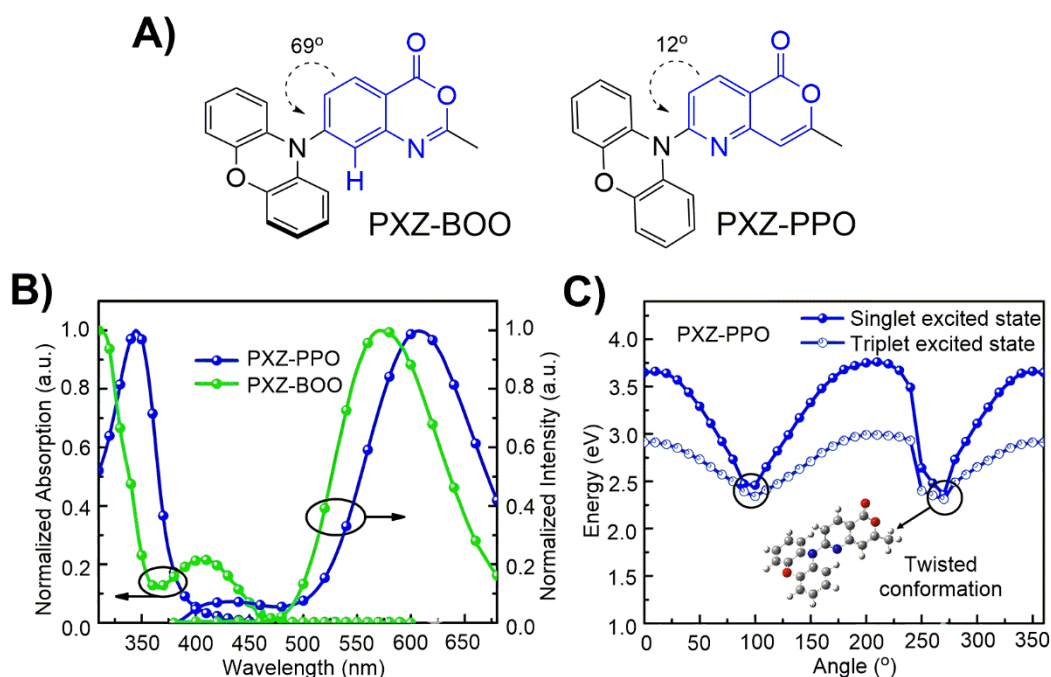


Рисунок 13. Структуры молекул PXZ-BOO и PXZ-PPO (A). Спектры поглощения и испускания для PXZ-BOO и PXZ-PPO в ТГФ при комнатной температуре (B). Уровни энергии возбужденных состояний PXZ-PPO полученные DFT-расчетами (B3LYP/6-31G*) (C)

Так, ими было проведено сравнение свойств двух схожих по своей структуре молекул-эмиттеров, содержащих феноксазиновый фрагмент в качестве донора и изокумариновый в качестве акцептора (Рисунок 13). Ключевым различием между PXZ-BOO и PXZ-PPO состоит в наличии атома азота в *орто*-положении относительно донорного заместителя в PXZ-PPO, который в отличие от С-Н не способен создавать эффективное стерическое препятствие для внутримолекулярного вращения, что приводит к меньшей скрученности структуры. Авторами было показано, что наиболее стабильная и заселенная конформация для PXZ-PPO – линейная, в то время как для PXZ-BOO – скрученная. Однако, для обеих молекул существуют также и обратные метастабильные конформации. При этом для PXZ-BOO плоская конформация не только менее стабильна в основном состоянии, но и имеет более высокие уровни энергии в возбужденном состоянии, чем у сильно скрученного конформера, о чем свидетельствует единственный максимум в спектре испускания (Рисунок 13В). Из этого можно сделать вывод о пренебрежительно малом вкладе данной метастабильной конформации в фотофизические свойства PXZ-BOO. В то же время спектр испускания PXZ-

PPO в растворе демонстрирует два максимума испускания (Рисунок 13В), один из которых отсутствует в кристаллическом состоянии, где второй дальневолновый максимум соответствует скрученной метастабильной конформации. В отличие от предыдущего случая, несмотря на крайне низкую заселенность такая конформация PXZ-PPO вносит значительный вклад в фотофизические свойства, предположительно вследствие того, что имеет более низкую энергию возбуждённого состояния, что способствует ее вовлечению в излучательные процессы при переносе энергии (Рисунок 13С).

Стоит отметить, что с использованием обеих молекул в качестве допанта к mCBP (4.1 – 11.2 мас.%) в излучающем слое были собраны и изучены OLED-ячейки. Оба устройства продемонстрировали максимальные значения квантовой эффективности (EQE) 19.4% и 14.1% для PXZ-BOO и PXZ-PPO, соответственно.

Важным моментом является то, что при возбуждении молекулы могут образовываться экситоны в локально возбужденном состоянии (LE) и в состоянии переноса заряда (CT). Чтобы вовлечь в излучательные процессы и те, и другие, увеличив таким образом эффективность устройства, Ю. Ма (Ma) и его соавторами был предложен современный подход, основанный на материалах с системой гибридного локального переноса заряда (HLCT) [29]. Данный подход базируется на объединении этих двух типов возбужденных состояний в одной молекуле. Материалы HLCT собирают “горячие экситоны” с помощью процесса обратной интеркомбинационной конверсии (RISC) из более высокого триплетного состояния T_n ($n > 1$) в состояние S_1 или S_2 , и значения эффективности использования экситонов (EUE) теоретически могут достигать 100%. Синглетное локально возбужденное состояние (1LE) в таких молекулах имеет высокую степень перекрывания граничных орбиталей, что способствует высокой эффективности люминесценции, в то же время триплетное состояние с переносом заряда (3CT) обеспечивает RISC из T_n в состояние S_1 за счет малого перекрывания орбиталей и, следовательно, маленького значения ΔE_{ST} .

В своей недавней работе группа Ш. Ванга (Wang) и С. Ли (Li) получила материалы на основе изокумарина как акцепторного блока в HLCT-молекуле [30]. Для регулирования CT и LE компонент были получены изокумарины с различными заместителями в 3-ем положении (акцепторный фрагмент) и 6-ом или 7-ом положении (донорный фрагмент) (Рисунок 14А).

Согласно DFT-расчетам, перекрывание HСМО и ВЗМО для pPh-6М больше, чем для двух других молекул. Важно отметить, что разницы в энергиях ΔE_{S1T4} между S_1 и T_4 для pPh-7Р и pPh-7М, а также ΔE_{S1T5} между S_1 и T_5 для pPh-6М составляют 0.04 эВ, что способствует сбору триплетных экситонов и преобразованию их в синглетные экситоны с помощью процесса обратной интеркомбинационной конверсии из более высоких триплетных

состояний (hRISC). При помощи NTO-анализа было показано, что для pPh-6M состояние S_1 имеет гибридную структуру с одновременным 1CT и 1LE характером, при этом соотношение 3CT и 3LE для состояния T_5 является близким к таковому в состоянии S_1 . Было также обнаружено, что для pPh-7P и pPh-7M возбужденное состояние S_1 имеет преимущественно 1CT характер, а 3LE доминирует в состояниях T_4 .

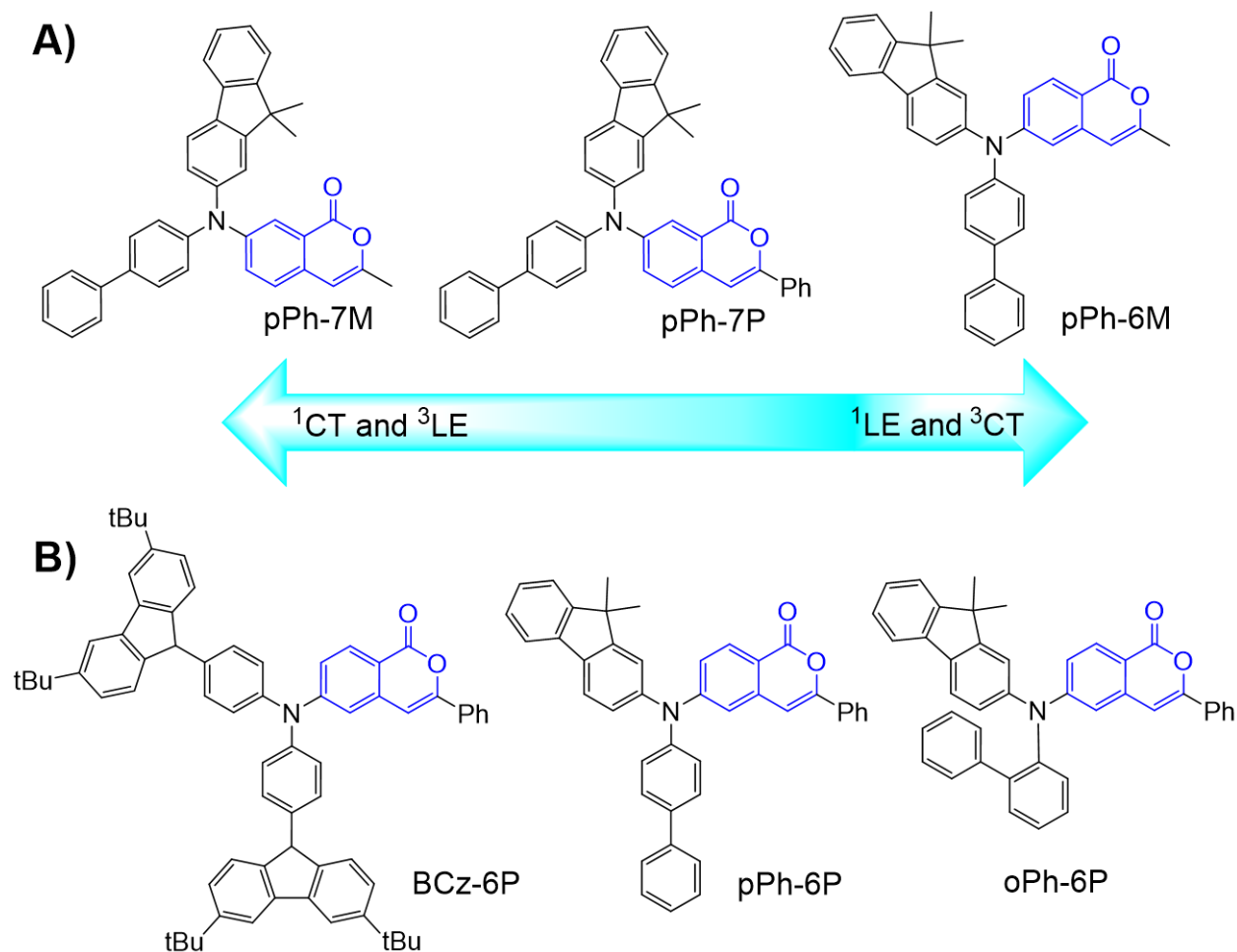


Рисунок 14. HLCT-молекулы с акцепторным фрагментом на основе изокумарина

Все три изокумарина были использованы для получения пленок в качестве материала-носителя («host-material») с допированием 10% mCP. Полученная система эффективно подавляла укладку молекул и ограничивала межмолекулярные взаимодействия, что привело к увеличению PLQY в сравнении с нелегированными пленками. Построенные на основе данных пленок OLED-устройства продемонстрировали внешнюю квантовую эффективность (EQEmax), превышающую теоретический предел для традиционных флуоресцентных материалов (5 %), что говорит об эффективном задействовании «горячих экситонов» в излучательные процессы по HLCT-механизму.

В продолжение данной работы была опубликована еще одна статья, где авторы провели сравнение между pPh-6P и еще двумя молекулами с другими заместителями при

атоме азота в 6-ом положении изокумарина – oPh-6P и BCz-6P (Рисунок 14B) [31]. Согласно DFT-расчетам, для всех трех молекул есть значительное перекрывание HСМО и ВЗМО, что способствует увеличению вклада ^1LE компоненты, а разницы в энергиях $\Delta E_{S_1T_1}$ BCz-6P, pPh-6P и oPh-6P составляют 0.63, 0.70 и 0.78 эВ соответственно, что ограничивает процесс RISC от T_1 до S_1 и, следовательно, исключает возможность проявления TADF-механизма в электролюминесценции. Кроме того, значения $\Delta E_{S_1T_4}$ между T_4 и S_1 равны 0.04, 0.14 и 0.14 эВ, а значения $\Delta E_{S_1T_5}$ между T_5 и S_1 равны 0.12, 0.04 и 0.07 эВ соответственно, что может способствовать реализации механизма задействования “горячих экситонов”. При этом для BCz-6P вклад СТ компоненты в S_1 состоянии значительно выше, чем у pPh-6P и oPh-6P, главным образом из-за сильной электронодонорной способности карбазольного заместителя. В то же время вклад LE-компоненты для T_4 и T_5 состояний увеличивается при переходе от BCz-6P к pPh-6P и oPh-6P. Таким образом увеличение LE характера для первого синглетного возбужденного состояния S_1 и увеличение СТ компоненты для близких к S_1 по энергии высоколежащих триплетных состояний T_4 и T_5 приводит к успешной реализации HLCT-механизма в полученных на основе данных молекул OLED-устройствах.

3.3 Изокумарины с расширенной π -системой

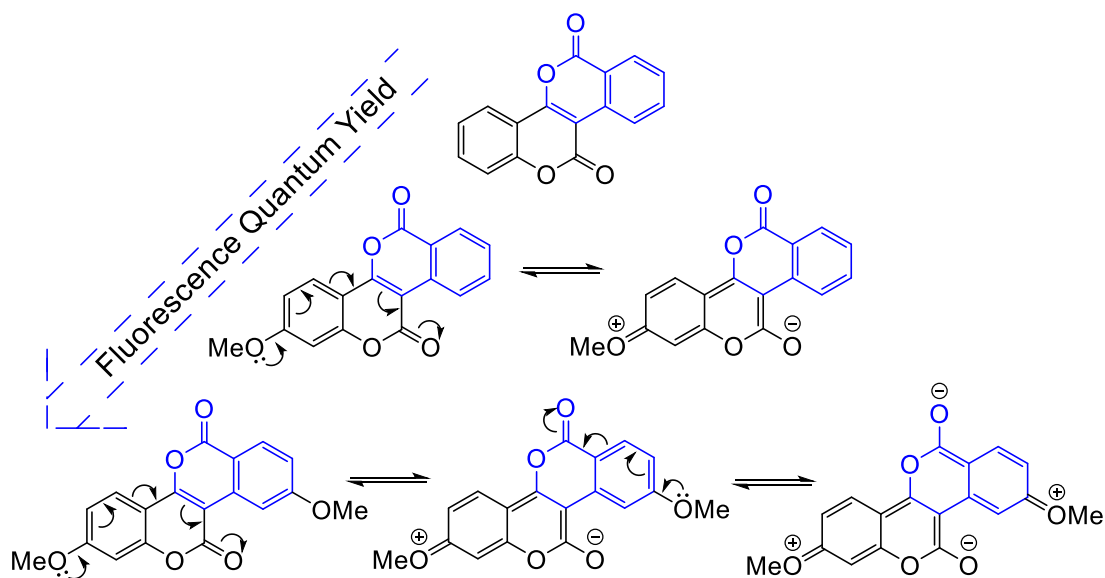


Рисунок 15. Вклад резонансных структур в проявление внутримолекулярного переноса заряда (ICT) для изокумаринов, сопряженных с кумариновым фрагментом

Группой индийских ученых под руководством П. Гогои (*Gogoi*) были получены изокумарины, сочлененные в общей сопряженной системе с кумариновым фрагментом [32]. Изучение фотолуминесцентных свойств такого рода соединений показало, что незамещенные производные проявляют крайне низкую флуоресценцию, в то время как

введение донорных заместителей в 6-ое положение изокумаринового кольца и 7-ое положение кумаринового фрагмента ожидаемо приводит к разгоранию флуоресценции за счет появления внутримолекулярного переноса заряда (ICT) (Рисунок 15), в соответствии с высказанными ранее предположениями (см. Рисунок 4 и 5).

В отличие от описанных выше соединений, где реализовывался внутримолекулярный перенос заряда за счет наличия в их структуре ярко-выраженных донорных и акцепторных фрагментов, расширенная π -система должна способствовать тому, что основным переходом в возбужденном состоянии с дальнейшим испусканием становится переход π - π^* типа (LE).

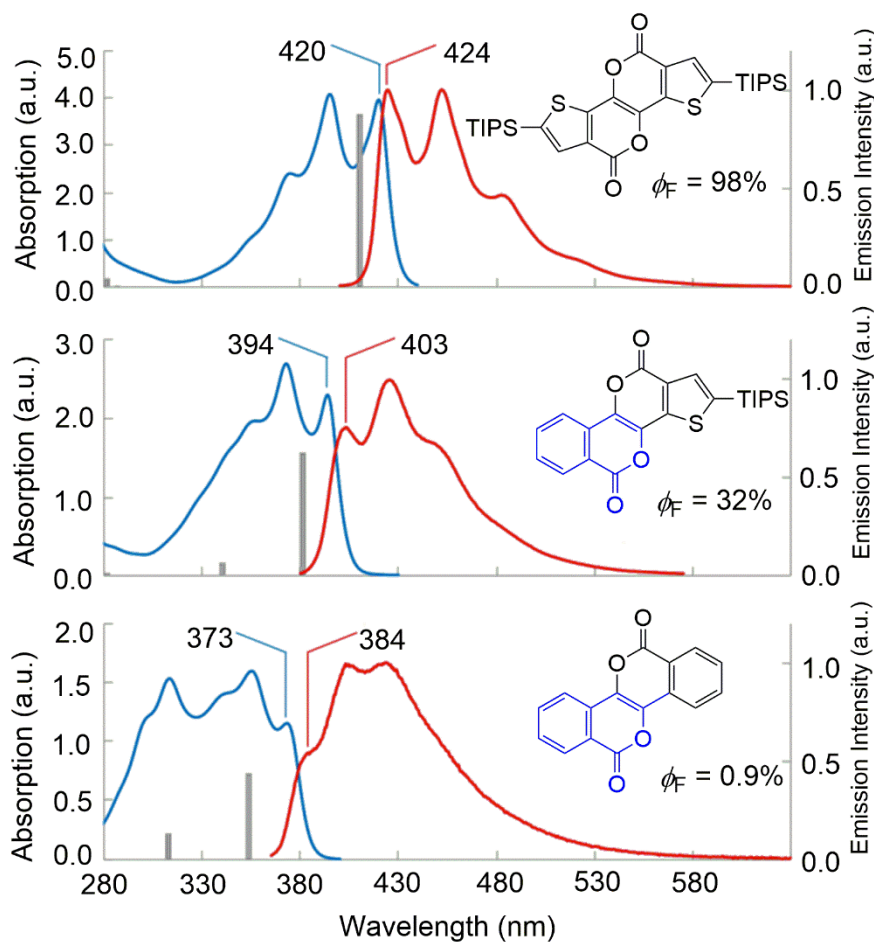


Рисунок 16. Спектры поглощения и испускания для различных полициклических сопряженных изокумаринов с указанием квантовых выходов люминесценции

Так, в работе Ю. Тани (*Tani*) и Т. Огавы (*Ogawa*) были получены полициклические сопряженные изокумарины [33]. Для всех таких сопряженных систем спектры поглощения и фотолюминесценции являются зеркальными отражениями друг друга, в которых четко прослеживается тонкая колебательная структура, а стоксовы сдвиги очень малы, что характерно для молекул с переходом π - π^* типа (Рисунок 16). Эти особенности могут быть обусловлены жесткостью молекул и их структурным сходством в основном состоянии (S_0) и

первом синглетном возбужденном состоянии (S_1). Переход от бензопроизводных к производным тиофена сопровождается усилением колебательной структуры и уменьшением стоксовых сдвигов, что указывают на еще меньшую деформацию молекул в возбужденном состоянии S_1 . Таким образом квантовые выходы люминесценции для таких производных в растворе хлористого метилена становятся близкими к 100%.

3.4 Молекулярные сенсоры на основе изокумаринов

О первом примере получения молекулярного сенсора на основе изокумарина было сообщено в 2015 году группой А. Праманика (*Pramanik*) [34]. Авторами был представлен и изучен новый класс потенциально биоактивных и флуоресцентно-активных изокумариновых систем, связанных с 4-гидроксииндолом в качестве детекторов на ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} .

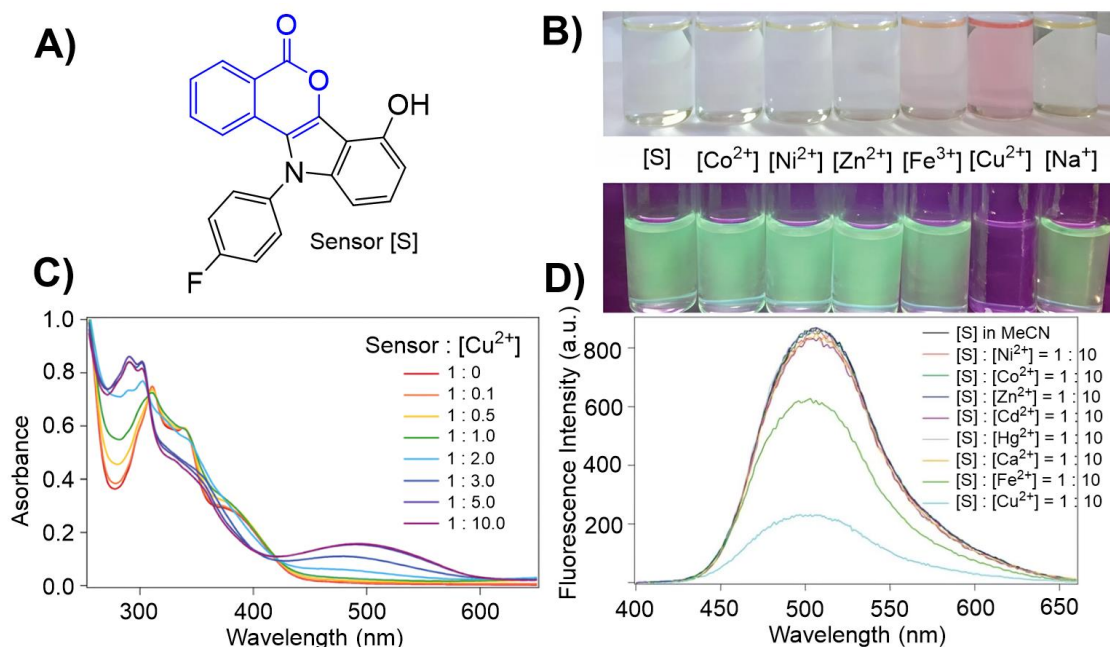


Рисунок 17. Молекулярный сенсор на основе изокумарина (А). Изменение окраски растворов в присутствии ионов металлов в видимом свете и под УФ облучением (В). Спектрофотометрическое титрование ионами Cu^{2+} (С). Спектры люминесценции в присутствии ионов различных металлов (D).

Комплексообразование протестированного молекулярного сенсора (Рисунок 17А) с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} сопровождалось появлением розовой окраски раствора, которую можно наблюдать невооруженным глазом (Рисунок 17В). Спектры поглощения при титровании с увеличением концентрации ионов меди также демонстрирует заметные изменения с появлением дальневолновой полосы поглощения, по-видимому, соответствующей металл-лигандному переносу заряда (MLCT) (Рисунок 17С). Кроме того, флуорометрическое

титрование в присутствии ионов металлов приводит к заметному тушению флуоресценции для ионов Fe^{3+} и в особенности для ионов Cu^{2+} (Рисунок 17D), которое можно также наблюдать визуально при УФ-облучении растворов образца (Рисунок 17B).

Еще один хемосенсор на основе изокумарина (APICP) был опубликован в работе И. Йилмаза (*Yilmaz*) и его коллег (Рисунок 18) [35]. В данном случае флуорометрическое титрование показало возможность селективного определения ионов Fe^{3+} и Hg^{2+} , комплексообразование полученного лиганда с которыми приводит к тушению люминесценции. Авторами также были успешно проведены эксперименты с флуоресцентной визуализацией с использованием клеток HepG2, которые показали, что зонд APICP может быть использован в качестве внутриклеточного средства визуализации для определения ионов Fe^{3+} и Hg^{2+} в биологических системах с пределами обнаружения (LOD), превосходящими ранее разработанные зонды.

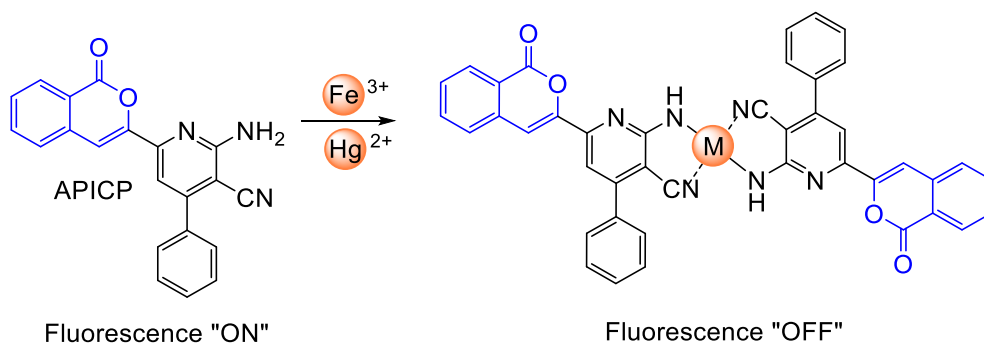


Рисунок 18. Молекулярный сенсор на основе изокумарина APICP для определения содержания ионов Fe^{3+} и Hg^{2+} при помощи внутриклеточной визуализации

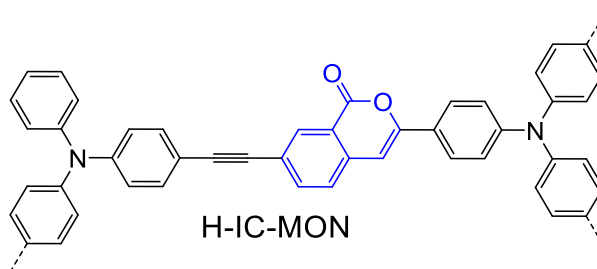


Рисунок 19. MON-материал на основе изокумарина для определения нитрофенолов

Группой корейских ученых под руководством Д.Й. Ли (*Li*) и С.У. Сона (*Son*) был получен MON-материал на основе изокумарина [36]. Микропористые органические сети (MON) представляют собой класс функциональных материалов, получаемых по реакции Соногаширы из арилалкинов и арилгалогенидов, для определения и поглощения загрязнителей окружающей среды, к примеру, таких как фенолы и нитрофенолы. Чувствительность полученного материала H-IC-MON (Рисунок 19) к нитрофенолам

продемонстрировала значения, являвшиеся на момент публикации данной работы одним из лучших результатов в определении содержания нитрофенолов с помощью MON-материалов. При этом стоит отметить высокую селективность определения нитрофенолов относительно фенола, хлорфенола и метилфенола. Согласно DFT-расчётам, такая избирательность может быть связана с тем, что тушение люминесценции происходит при переносе электронов (ET) с НСМО сенсора в возбужденном состоянии на НСМО определяемой молекулы, и такой перенос оказывается благоприятным только в случае нитрофенолов.

4. Методы синтеза изокумаринов

Несмотря на то, что в литературе к данному моменту представлены несколько обзоров по методам синтеза изокумаринов, в основном они акцентированы на подходах к синтезу биоактивных или природных производных изокумарина, а также сконцентрированы на наиболее современных методиках [37-41]. В последующих разделах будет представлен обзор по всем (включая наиболее экзотичные) имеющимся на данный момент подходам к образованию изокумаринового каркаса, начиная от исторически первых работ с использованием многостадийного органического синтеза и заканчивая современными органическими и металлокатализируемыми реакциями одностадийного получения изокумаринов из относительно доступных исходных соединений. Таким образом раздел будет разделен на две основные части: (1) методы органического синтеза без использования металлокомплексного катализа и (2) методы синтеза с использованием металлокомплексного катализа.

4.1 Методы органического синтеза без использования металлокомплексного катализа

Одни из первых синтетических путей к получению незамещенного изокумарина были предложены еще в начале-середине XX века. В частности, группой Х. Джонстона (*Johnston*) была показана возможность синтеза изокумарина из *бета*-нафтола в 5 стадий с общим выходом 11.6% (Схема 1) [42].

Ключевой стадией в данном синтетическом подходе является окисление 1,2-нафтохинона гипохлоритом кальция с последующей циклизацией образующегося интермедиата в δ -лактон. Дальнейшие дегидратация путем нагревания лактона с концентрированной соляной кислотой в герметичной пробирке при температуре 160°C и декарбоксилирование при нагревании кислоты с медно-бронзовым порошком при температуре 300°C с последующей мгновенной дистилляцией при пониженном давлении приводят к образованию требуемого изокумарина.

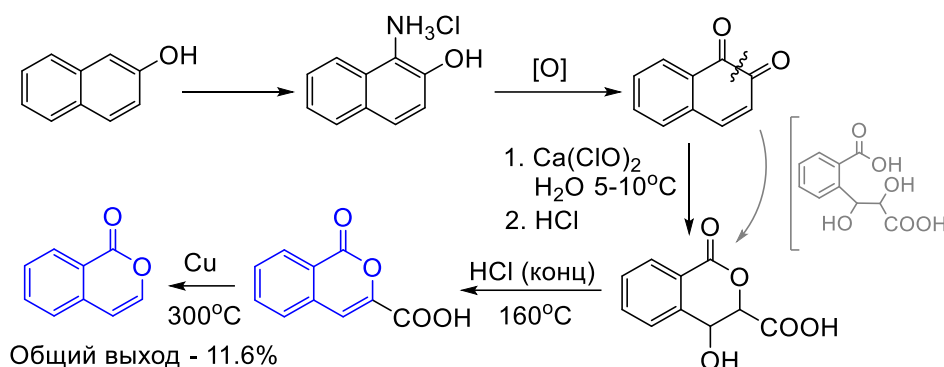


Схема 1. Синтез изокумарина из β -нафтола

Другим предложенным методом получения изокумарина в данной работе был синтетический путь, исходящий из фталида, который может быть получен восстановлением фталевого ангидрида. Общий выход продукта в результате этой серии реакций составил 16.4%, что ненамного выше, чем в предыдущей цепочке (Схема 2).

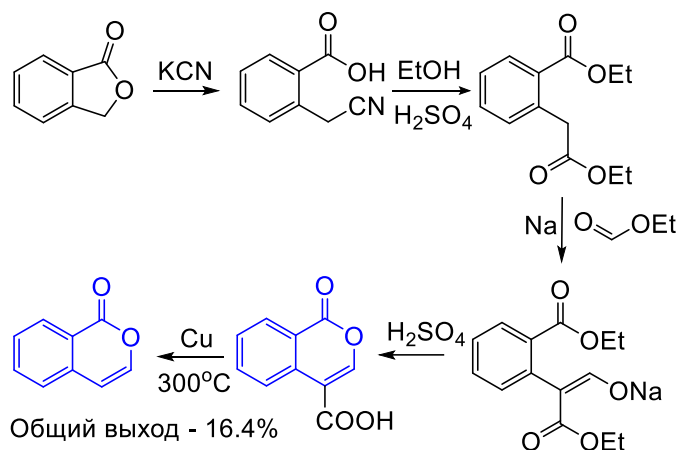


Схема 2. Синтез изокумарина из фталида

Существенное увеличение выхода в получении незамещенного изокумарина удалось достичь в результате применения реакции озонлиза. Такой подход позволил Д.Уорнеллу (*Warnell*) и Р.Шрайнеру (*Shriner*) получить изокумарин всего в две стадии из индена с общим выходом в 63% (Схема 3) [43]. Озонирование индена в этиловом спирте приводит к образованию промежуточного циклического перекисного эфира, который оказывается достаточно стабильным для его выделения и, по информации от авторов, не разлагается при воздействии различных тепловых и физических воздействий. Далее этот циклический пероксиэфир подвергается разложению в присутствии щелочи с образованием соответствующего альдегида, кислотно-катализируемая внутримолекулярная циклизация которого, в свою очередь, приводит к образованию ожидаемого незамещенного изокумарина.

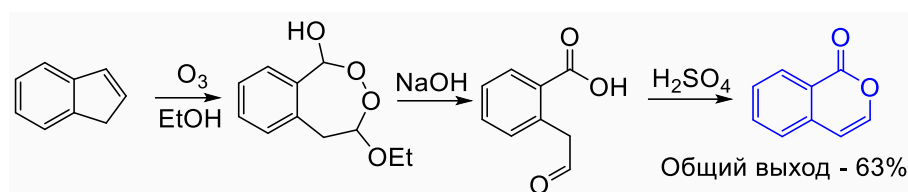


Схема 3. Синтез изокумарина из индена

При наличии замещенных исходных инденов данный метод озонирования может быть использован для синтеза изокумаринов с заместителями в ароматическом кольце. Кроме того, использование на последней стадии не кислот, а восстановительных агентов, таких как например боргидриды натрия или алюминийорганические соединения приводит к образованию 3,4-дигидроизокумарина, одного из важнейших производных изокумарина.

Так, в работе Дж. Стонтонна (*Staunton*) и его коллег восстановлением боргидридом натрия этилового эфира *o*-карбоксибензилкетона была получена смесь дигидроизокумарина и гидроксиэфира (Схема 4) [44]. Примесь последнего может быть преобразована в целевой лактон путем обработки получившейся смеси гидридом натрия. Стоит отметить, что восстановление с последующей циклизацией приводит к преимущественному образованию только стереоизомера *трео*-ряда. При увеличении загрузки исходного бензоата от 0.18 до 1.30 ммоль та же самая реакция приводит к селективному образованию только ($\pm$) *трео*-дигидроизокумаринового производного (выход – 86%) с небольшой примесью *цис*-продукта (2%).

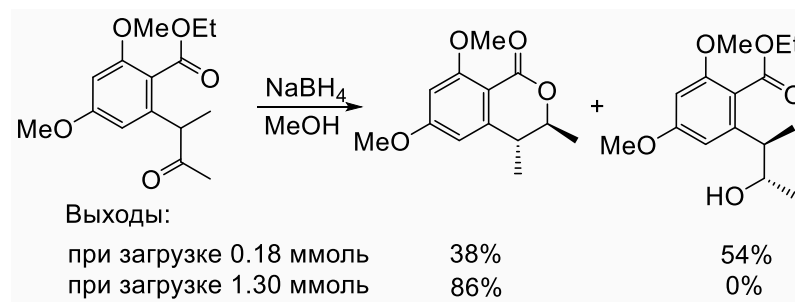


Схема 4. Синтез дигидроизокумарина действием восстановительного агента на этиловый эфир *o*-карбоксибензилкетона

Стоит отметить, что 3,4-дигидроизокумарин может быть переведен в изокумарин путем бромирования *N*-бромсукцинимидом с последующим дегидрогалогенированием образующегося бромпроизводного в присутствии триэтиламина или пиридина [45, 46], либо в результате дегидрирования на гироксициклопентадиенильных комплексах иридия [47] (Схема 5).

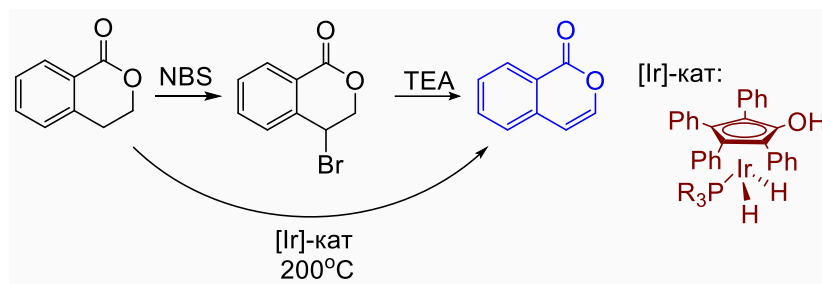


Схема 5. Синтез изокумарина из 3,4-дигидроизокумарина

Основным «органическим» подходом к синтезу замещенных изокумаринов также являются различные внутримолекулярные циклизации *орто*-карбоксібенилкетонов и родственных им соединений. Протекание внутримолекулярной циклизации при повышении температуры может быть реализовано за счет введения хороших уходящих групп в качестве карбоксильного заместителя.

Так, к примеру, обработка *орто*-карбоксібенилкетона метилхлоркарбонатом или его натриевой соли в присутствии Dabco позволила получить ациклический смешанный ангидрид с высоким выходом (Схема 6) [48]. При температурах 70-80°C (как в чистом виде, так и в инертных растворителях) такой ангидрид стабилен, однако при нагревании до 100-110°C он претерпевает дальнейшее превращение с образованием 3-фенилизокумарина с выходом 95 %. Другим примером уходящей группы может служить этоксивинильный фрагмент, источником которого является этоксиацетилен. При нагревании такого производного до 140°C происходит выделение этилацетата и образование изокумарина. Напрямую получить 3-фенилизокумарин из исходного *орто*-карбоксібенилкетона можно также при действии тионилхлоридом, за счет образования хлорангидрида карбоновой кислоты.

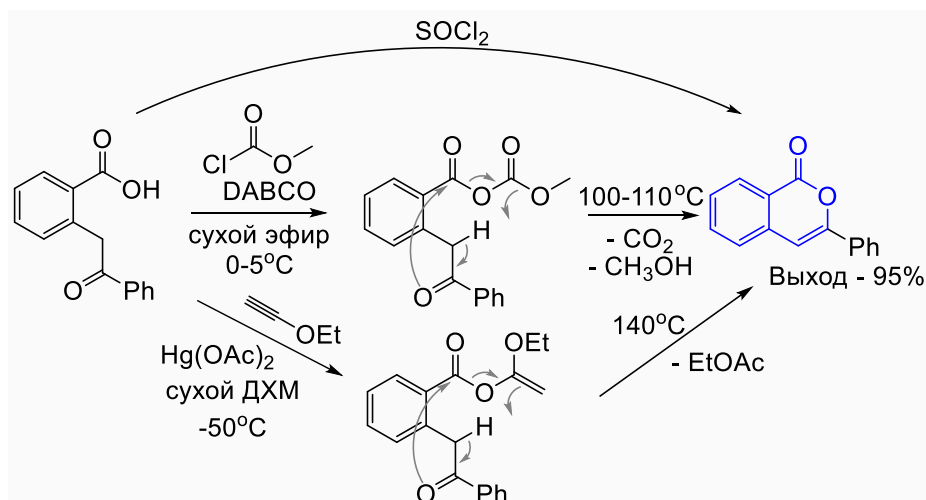


Схема 6. Синтез 3-фенилизокумарина по реакции циклизации *о*-карбоксібенилкетона

Более простой метод получения изокумарина из *орто*-карбоксибензилкетонов и их эфиров представляет собой внутримолекулярную циклизацию в присутствии кислот. Данный подход может быть также использован в том числе для синтеза аннелированных изокумаринов, где на второй стадии происходит промотируемая кислотами внутримолекулярная циклизация образующегося енолята (Схема 7А) [49].

Для получения таких соединений был также использован схожий метод, основанный на промежуточном образовании ангидридов, которые преобразуются в изокумарины путем внутримолекулярной циклизации при кипячении в растворе пиридина с последующим декарбоксилированием (Схема 7В) [50].

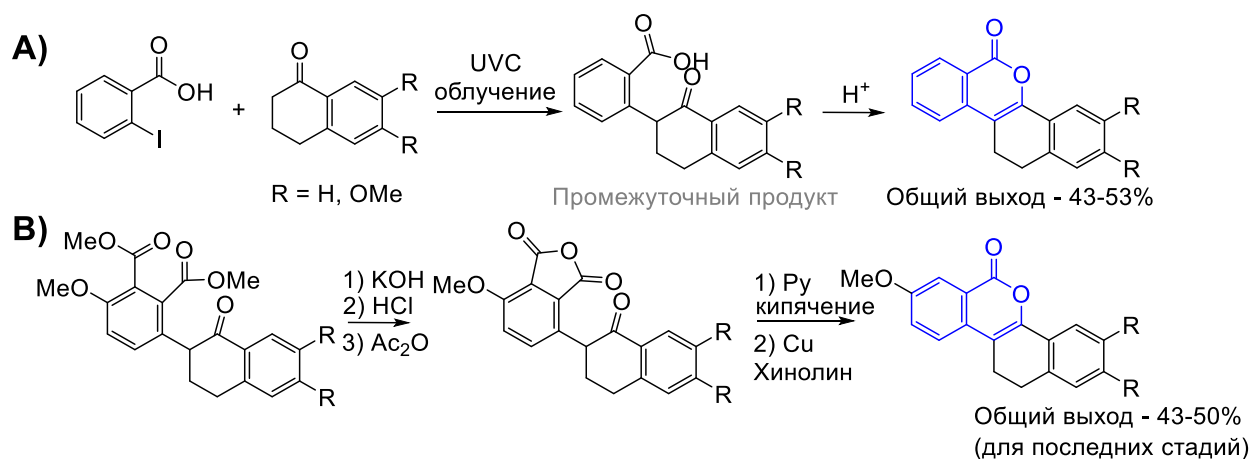


Схема 7. Синтез дигидробензоизокумарина

Получить производное изокумарина можно также исходя из неароматических предшественников. Так авторам работы по синтезу антибиотика *Fredericamycin A* на первой стадии полного синтеза удалось осуществить формирование изокумаринового фрагмента путем конденсации 1,3-диацетилаcetона с 1,3-ацетондикарбоксилатом в присутствии щелочи (Схема 8) [51].

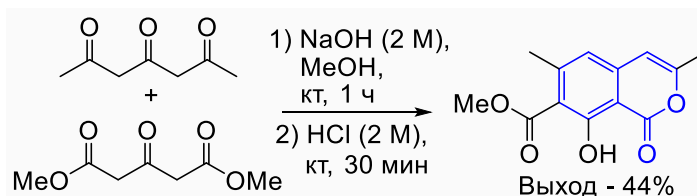


Схема 8. Конденсация 1,3-диацетилаcetона и 1,3-ацетондикарбоксилата с образованием изокумаринового производного

По-видимому, замыкание изокумаринового цикла из промежуточно образующегося *орто*-карбоксибензилкетона происходит в последнюю очередь уже на стадии обработки реакционной смеси соляной кислотой.

Стоит отметить, что все внутримолекулярные циклизации, описанные выше, требуют наличия в *орто*-положении бензойных кислот и их производных карбонильного фрагмента, находящегося на расстоянии одного углеродного атома от ароматического кольца. В ряде случаев, как на Схемах 1-3, образование такого 2-оксоалкильного заместителя происходит из различных гетероциклических производных путем их раскрытия. В остальных же случаях требуется предварительное введение 2-оксопропильного фрагмента.

Так, в работе Л. Хегедуса (*Hegedus*) и его коллег был предложен метод синтеза изокумаринов и дигидроизокумаринов, основанный на использовании эквимольных количеств π -аллильных комплексов никеля для введения ацетонильного заместителя в *орто*-положение эфиров и солей ароматических карбоновых кислот (Схема 9) [52].

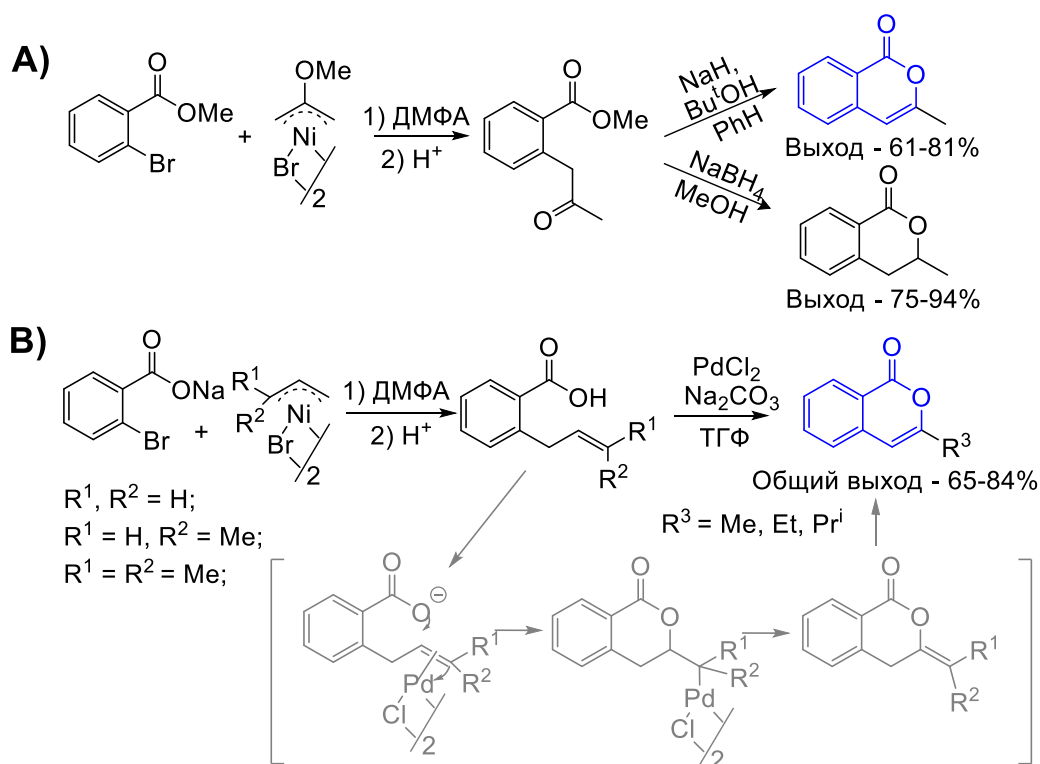


Схема 9. Синтез изокумаринов и дигидроизокумаринов с помощью π -аллильных комплексов никеля

На первой стадии арилбромид реагирует с 2-метоксиаллильным комплексом никеля с образованием (2-метоксиаллил)бензоата, который в результате кислотного гидролиза даёт соответствующий кетон. Далее полученный кетон может быть переведен в изокумарин под действием гидроида натрия, либо в дигидроизокумарин при обработке восстанавливающим агентом (Схема 9А). Реакция арилбромид с 1-замещенным π -аллильным комплексом никеля приводит к образованию кислот, содержащих двойную связь и способных к образованию олефиновых комплексов с хлоридом палладия (Схема 9В). Координация олефина на металл

промотирует внутримолекулярную нуклеофильную циклизацию. В результате β -элиминирования и дальнейшей изомеризации происходит образование ожидаемых 3-метилзамещенных изокумаринов.

Обратный подход, основанный на реакции α -бромкетонов с никелодиклещескими карбоксилатными комплексами, был предложен группой Д. Вальтера (Walther) (Схема 10) [53].

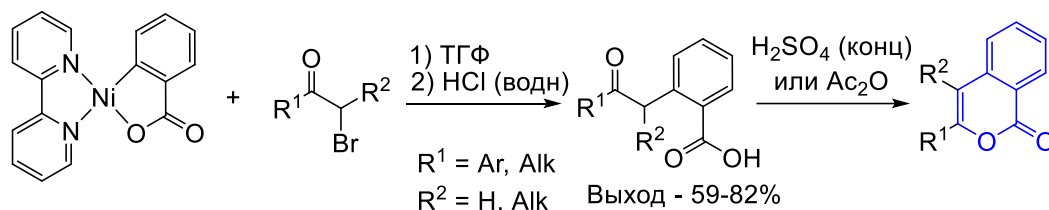


Схема 10. Синтез изокумаринов из карбоксилатных комплексов никеля и α -бромкетонов

Исходный никелевый комплекс получается по реакции окислительного присоединения/декарбонилирования фталевого ангидрида с диеновым комплексом никеля (0) [(bipy)Ni⁰(cod)]. Дальнейшая реакция с α -бромкетонами протекает достаточно медленно и требует длительного перемешивания при комнатной температуре (от 24 до 96 часов). В ряде случаев для ускорения реакции вместо бипиридинового использовался 2,9-диметилфенантринильный комплекс никеля. Также в обычных условиях в реакцию не вступали α -хлоркетоны, однако если в качестве вспомогательного лиганда для исходного комплекса использовался 2,9-диметилфенантролин, то превращение наблюдалось.

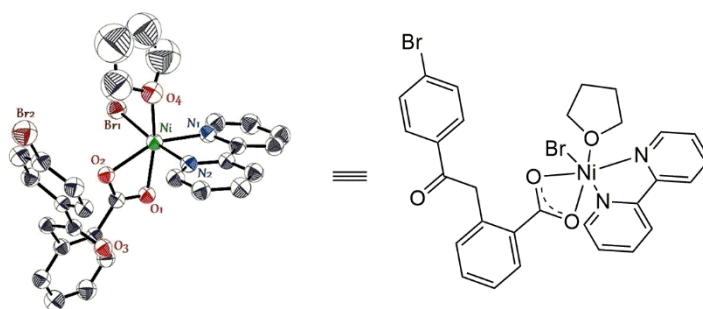


Рисунок 20. Структура никель-карбоксилатного комплекса, являющегося промежуточным соединением в синтезе изокумаринов из α -бромкетонов

В одном из случаев авторам удалось выделить кристаллический никельсодержащий интермедиат. На основании данных о его рентгеновской структуре (Рисунок 20) были выдвинуты предположения о механизме реакции: как и ожидалось, воздействие α -галогенкетона на связь Ni-C приводит к расщеплению этой связи с образованием нового никель-карбоксилатного комплекса с бидентатно-координированной карбоксилатной

группой. При этом связь Ni–Br, хелатирующий бипиридиновый лиганд и дополнительно координированная молекула растворителя образуют октаэдрическое окружение вокруг никелевого центра.

Кроме того, *орто*-2-оксоалкильное производное ароматических кислот можно также получить из соответствующего *орто*-алкинильного производного путем окисления последнего на оксиде платины (II) [54]. Дальнейшая кислотная циклизация приводит к образованию 3-замещенного изокумарина.

Реакцию *орто*-алкилирования/циклизации из галоген-замещенных ароматических кислот можно проводить и с использованием β -дикетонов. Так группа Й. Ляна (*Liang*) предложила подход к синтезу полизамещенных изокумаринов из *орто*-иодзамещенных бензойных кислот и β -дикетонов под действием оснований (Схема 11) [55]. В качестве основания могут быть использованы как карбонат цезия Cs₂CO₃, так и K₂CO₃, Na₂CO₃, NaNH, NaOH и др. В данном случае реакция проходит в отсутствие солей меди (I), которые обычно используются в качестве катализатора в подобного рода превращениях (см. ниже Схема 25-27).

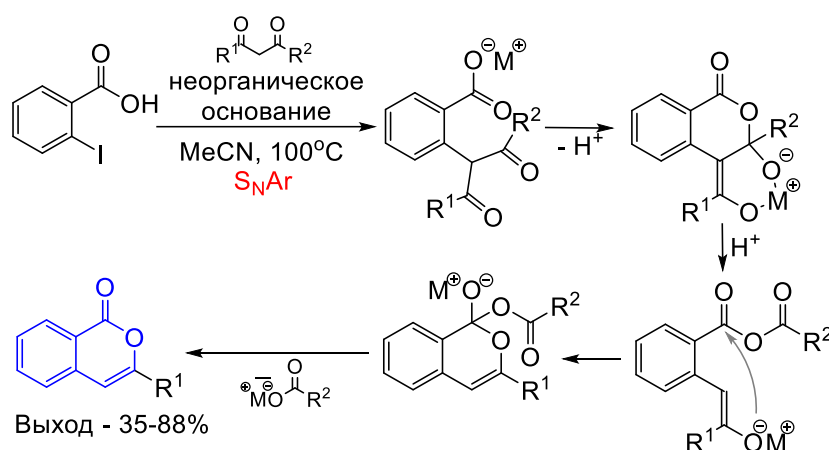


Схема 11. Реакция *орто*-алкилирования/циклизации иодозамещенных ароматических кислот с β -дикетонами (где M^+ - катион щелочного металла)

При использовании симметричных β -дикетонов данная методика позволяет селективно получать соответствующие замещенные изокумарины с выходами от умеренных до хороших. Однако при использовании несимметричного фенилметил- β -дикетона авторами была получена смесь 3-фенилизокумарина и 3-метилизокумаринов в соотношении 14 к 3 соответственно. В случае циклических дикетонов и кетозфира образуются 3,4-замещенные изокумарины, так как реакция протекает без разрыва C–C связи.

Что касается других подходов к синтезу изокумаринов, то возможен также вариант, основанный на модификации карбоксильной группы с образованием сложного эфира, в

котором рядом с атомом кислорода есть относительно легко подвергающаяся депротонированию С-Н связь [56-58]. Тогда под действием оснований будет происходить нуклеофильная атака по альдегидной или кето-группе, находящейся в *орто*-положении и непосредственно связанной с ароматическим кольцом.

Так, к примеру, соли щелочных металлов 2-формилбензойной кислоты и ее производных способны вступать в реакции конденсации с галогенированными метилкетонами с образованием сложных эфиров, обработка которых органическими основаниями приводит к образованию 3-ацилзамещенных изокумаринов (Схема 12) [56].

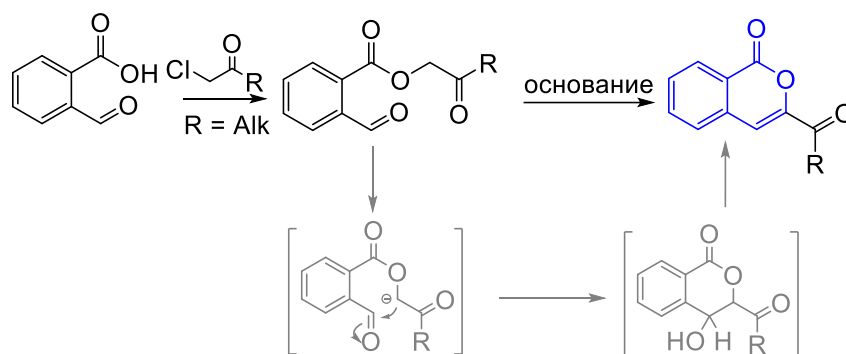


Схема 12. Синтез 3-ацилизокумаринов по реакции циклизации сложного эфира 2-формилбензойной кислоты

Несколько иным подходом к получению 3-замещенных изокумаринов является внутримолекулярная циклизация *орто*-алкинилбензойных кислот. Пожалуй, можно сказать, что *орто*-алкинилпроизводные бензойных кислот и родственных им соединений являются основными прекурсорами к формированию изокумаринового каркаса в методах без металлокомплексного катализа, а также и в ряде металлокатализируемых превращений. При этом стоит отметить, что тем не менее основным методом синтеза таких алкинильных производных из соответствующих галогенидов является палладий-катализируемая реакция Соногаширы.

Впервые о применении метода, основанного на получении *орто*-алкинилпроизводных бензойных кислот, было сообщено еще в 1963 году Ч. Кастро (*Castro*) и его коллегами [59]. В работе утверждалось, что 3-фенилизокумарин может быть синтезирован из *о*-иодбензойной кислоты и фенилацетиленида меди (I) (Схема 13).

Однако, несколько лет спустя авторы опровергли свой предыдущий результат и сообщили, что в действительности они ошиблись с установлением строения продукта реакции и на самом деле им оказался 3-бензилфталид [60]. Более того данная реакция может рассматриваться именно в качестве способа получения фталидов. Лишь в случае *н*-пропилацетиленида меди происходило образование изокумарина в качестве побочного

продукта реакции. Стоит отметить, что Р.Стивенсон (*Stevenson*) вместе с коллегами провели более детальное изучение данной реакции и обнаружили, что увеличение времени реакции приводит к постепенному увеличению соотношения продуктов в пользу образования 3-пропилизокумарина [61]. Через 4 дня в ЯМР спектре не оставалось следов фталида, а сам изокумарин был выделен в чистом виде с выходом 60%.

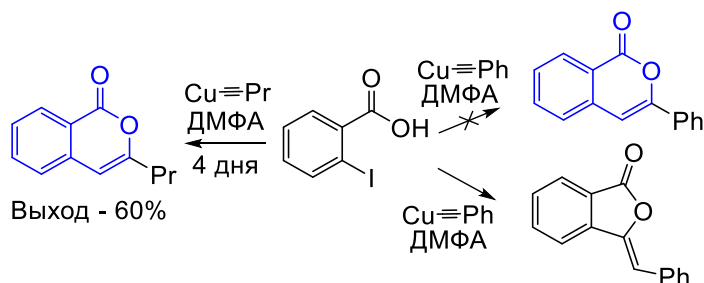


Схема 13. Синтез 3-замещенных изокумаринов из *o*-иодбензойной кислоты и ацетиленидов меди (I)

Спустя 40 лет М. Тредгилл (*Threadgill*) и его коллеги представили работу, в которой им удалось осуществить данную реакцию по методу Кастро-Стефенса с образованием изокумаринового производного (Схема 14) [62]. Изменение пути циклизации авторы связывают с тем, что нитрогруппа вызывает поляризацию образующегося в качестве промежуточного продукта алкина, делая удаленный от ароматического кольца *sp*-углерод более электрофильным.

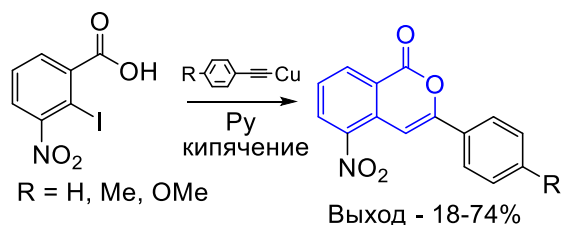


Схема 14. Синтез 3-арил-5-нитроизокумарина по методике Кастро-Стефенса

Наиболее распространенным способом получения изокумаринового производного из *орто*-алкинилзамещенных бензойных кислот является электрофильная циклизация. К примеру, в работе Р. Росси (*Rossi*) был применен данный подход с использованием молекулярного йода в качестве источника электрофила [63]. На первой стадии данной реакции происходит активация тройной связи за счет координации электрофильной частицы I^+ , генерируемой из молекулярного йода. Далее происходит нуклеофильная атака кислорода карбоксилатной группы по дальнему от ароматического кольца атому углерода тройной связи, после чего следует реакция нуклеофильного замещения по S_N2 либо S_N1 типу с участием I^- и элиминирование молекулы метилиодида (Схема 15). При этом, стоит отметить,

что селективность реакции для интернальной тройной связи и терминальной при использовании такого подхода значительно отличается.

В случае алкинильного заместителя с терминальной тройной связью предполагается, что процесс циклизации избирательно протекает через промежуточный бензильный катион, в котором положительный заряд лучше стабилизируется ароматическим кольцом, несмотря на наличие электроноакцепторной группы в *орто*-положении. Это приводит к образованию смеси двух изомеров 3-иодометиленфталида в качестве единственных продуктов реакции (Схема 16).

Иод в 4-ом положении изокумаринового каркаса может быть удален при помощи палладий-катализируемой реакции восстановления формиатом триэтиламмония [63, 64], а также замещен по реакциям кросс-сочетания [63, 65].

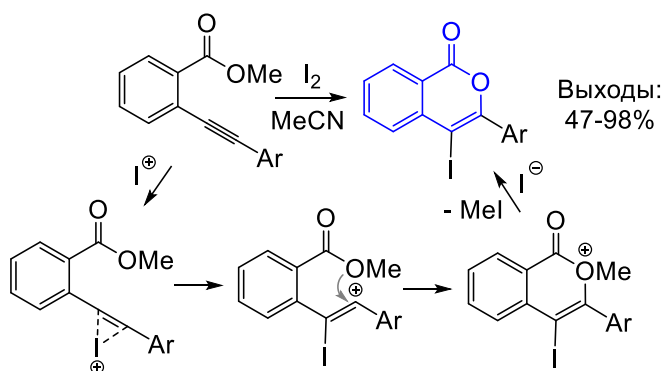


Схема 15. Реакция электрофильной циклизации под действием I^+ *орто*-алкинилзамещенного эфира бензойной кислоты с интернальной тройной связью

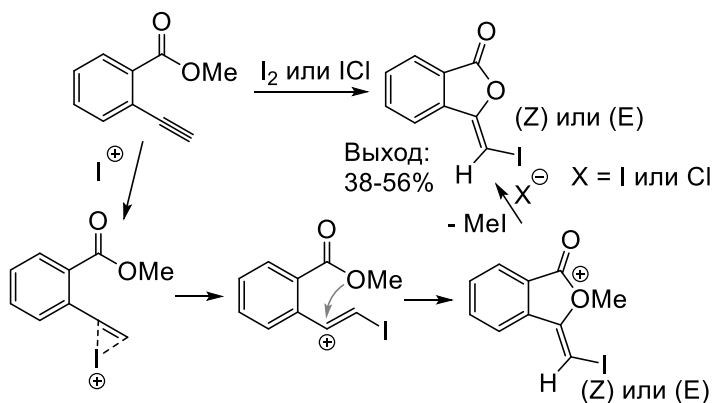


Схема 16. Реакция электрофильной циклизации под действием I^+ *орто*-алкинилзамещенного эфира бензойной кислоты с терминальной тройной связью

Помимо молекулярного иода [63, 66, 67] и монохлорида иода [63] в качестве источников электрофильной частицы могут выступать и многие другие реагенты, а также их смеси: $Br_2 + LiBr$ [68], $p-O_2NC_6H_4SCl$ [69], $PhSeCl$ [69], HI [69], $HgSO_4$ [70], $TMSCl + NCS$ [71], $ClVcat$ (*B*-хлоркатехолборан) [72], гипервалентное соединение иода $PhICl_2$ [73], а также

PhSCl и PhSeCl, образующиеся *in situ* под действием окислителей PhICl₂, FeCl₃ из дисульфида RSSR или диселенида RSeSeR соответственно [74, 75, 76], MeSCl (из ДМСО и SOCl₂) [77], с использованием Оксона (K⁺[HSO₅]⁻) в качестве зеленого окислителя, способствующего расщеплению связи халькоген–халькоген в диселенидах и дителлуридах для получения электрофильных частиц *in situ* под действием ультразвука [78]. В качестве исходных субстратов вместо *o*-алкинилпроизводных для электрофильной циклизации могут быть также использованы *o*-стильбенкарбоновые кислоты [79].

Внутримолекулярная циклизация *орто*-алкинилбензоатов может быть промотирована не только электрофилами, но и кислотами, приводя таким образом к получению 3-замещенных изокумаринов.

Стоит при этом отметить, что группа М. Утиямы (*Uchiyama*) провела детальное изучение данной реакции и обнаружила, что образование изокумаринов в результате 6-*эндо* циклизации происходит только в присутствии сильных кислот, таких как концентрированная серная кислота, трифторуксусная или трифторметансульфоновая кислоты [80]. Наоборот же, под действием слабых оснований происходит 5-*экзо* циклизация с образованием соответствующих фталидов (Схема 17). Обе циклизации протекают при кипячении в толуоле в присутствии каталитического количества сильной кислоты или слабого основания с высокой селективностью и высокими выходами. В то же время при кипячении в нейтральных условиях с использованием толуола в качестве растворителя, а также использовании слабых кислот, таких как уксусная кислота, или сильных неорганических оснований, таких как гидрид натрия NaNH, реакция не идет ни в одном из двух направлений.

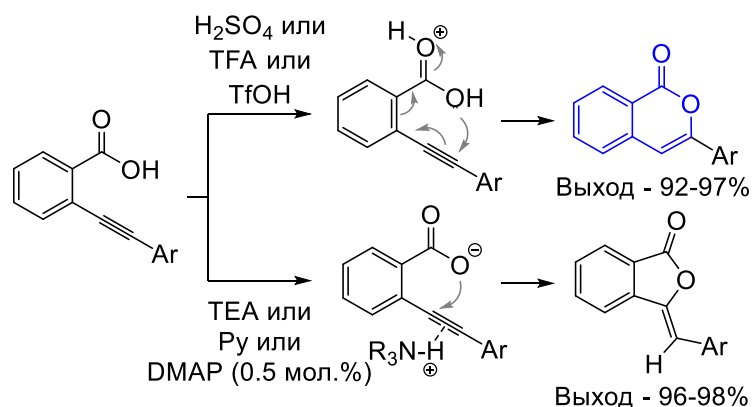


Схема 17. Реакция внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилзамещенных бензойных кислот под действием сильных кислот и слабых оснований

Авторы объясняют подобную селективность тем, что в присутствии сильноокислотных катализаторов карбонильная группа подвергается протонированию, как и следует ожидать, исходя из основности карбонильных атомов кислорода карбоксильной группы. Таким

образом, смещение электронной плотности на обоих атомах углерода тройной связи способствует циклизации по типу Михаэля (6-эндо). При этом в присутствии основных катализаторов карбоксилат-анион может быть получен путем депротонирования карбоновой кислоты, что обеспечивает получение исходного промежуточного продукта для циклизации по 5-экзо типу.

Модификация данной методики в работе М. Алами (Alami) и его коллег позволила значительно сократить время проведения реакции [81]. Авторы прибегли к использованию микроволнового облучения для реакции в присутствии *p*-TsOH (20 %) в качестве катализатора, что позволило им сократить время реакции с 24 часов до 30 минут. Стоит отметить, что в качестве исходных алкинильных соединений использовались не только ароматические кислоты, но и такие их производные как эфиры, амиды и цианиды.

Введение в циклизацию подобного типа ароматических альдегидов также возможно в присутствии кислотных окислителей, таких как реактив Джонса (раствор CrO_3 в H_2SO_4 (водн.)) [82]. Во избежание прохождения побочных реакций циклизации с образованием производных нафтола используется 3 эквивалента смеси окислителя (Схема 18).

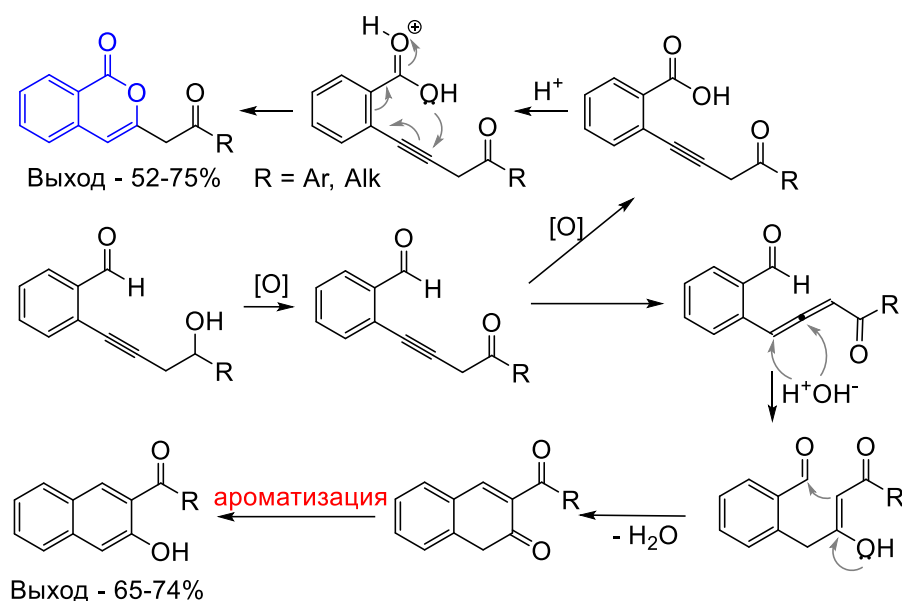


Схема 18. Реакция внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилзамещенных бензальдегидов под действием реагента Джонса

Интересно, что Дж. Товар (Tovar) и Т. Свэгер (Swager) в своей более ранней работе по кислотнo-промотируемой циклизации алкинил-замещенных эфиров бензойной кислоты, бензамидов, бензальдегидов, а также производных бензофенона предлагают иной механизм циклизации, имеющий сходство с механизмом электрофильной циклизации (см. Схема 15), где происходит изначальная активация тройной связи [83]. По их предположению реакция идет через образование пирилиевых солей, ряд из которых удалось выделить и

охарактеризовать спектроскопическими методами. Дальнейшая реакция в присутствии азотных оснований дает в качестве продукта замещенные изохинолины, в тоже время гидролиз таких пирилиевых солей приводит к образованию соответствующих производных изокумарина (Схема 19).

В данном случае трифторуксусная кислота вызывала лишь частичную циклизацию, и реакция протекала медленно. При этом использование более сильных кислот, таких как HBF_4 и TfOH , обеспечивает мгновенную и практически количественную циклизацию. В отсутствие следов воды во избежание дальнейшего гидролиза, а также отсутствии значительного межмолекулярного взаимодействия при достаточном разбавлении (0,005 M) удастся зафиксировать образование катионных продуктов, которые либо выпадают из раствора в индивидуальном виде, либо детектируются методом ЯМР *in situ*.

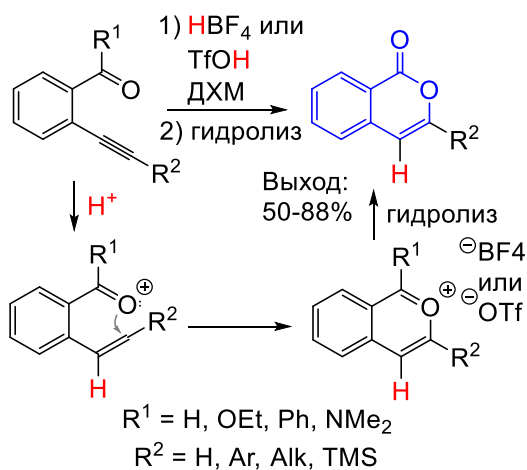


Схема 19. Реакция внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилзамещенных производных бензойной кислоты с промежуточным образованием пирилиевых солей

Хотелось бы также отметить еще одну интересную работу по внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилзамещенных бензоатов, выполненную В. Лисовски (*Lisowski*) с коллегами [84]. Особенность данной работы заключается в том, что для синтеза изокумаринов была применена двухстадийная методика, включающая в себе реакцию сочетания Соногаширы связанного с полимером 2-бромбензоата с терминальными алкинами и последующую внутримолекулярную циклизацию полученного *о*-алкинилбензоата как под действием электрофилов, так и катализируемую кислотами (заключительная стадия представлена на Схеме 20).

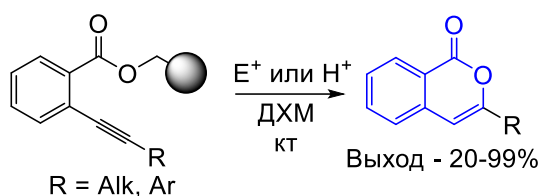


Схема 20. Реакция внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилзамещенных эфиров бензойных кислот, связанных с полимерной матрицей

В данном случае полимерная матрица несет в себе несколько функций. Основными преимуществами ее использования являются ее роль защитной группы для карбоксильного фрагмента и простота отделения от побочных продуктов реакции Соногаширы (диновых производных), остающихся в растворе и не связывающихся с твердым носителем на первой стадии, что позволяет легко получать только желаемый продукт циклизации на втором этапе.

Реакция в присутствии электрофильных агентов (I_2 и ICl) проявляет высокую селективность образования 3-арил- или алкилзамещенных производных 4-галогенизокумаринов. В случае, когда R – арил, и вовсе не наблюдалось образования пятичленных циклических продуктов – фталидов. Кислотно-катализируемая циклизация показала более низкую эффективность реакций в данном подходе, однако она позволяет селективно получать только 3-замещенные изокумарины, без внедрения атома галогена в положение 4. В то же время, электрофильная циклизация с использованием галогенидов меди (II) в смеси с $Cu_2NH \cdot HX$ в лучшем случае давала соотношение продуктов 2.6 к 1 (с примесью 4-галогензамещенного производного).

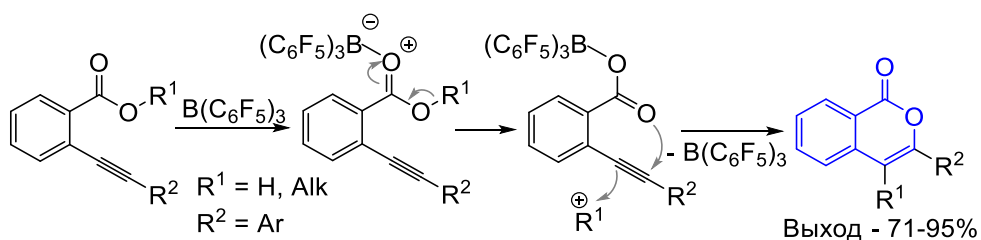


Схема 21. Реакция внутримолекулярной циклизации под действием $B(C_6F_5)_3$ в качестве кислоты Льюиса

Нужно отметить, что для прототипирования внутримолекулярной циклизации вместо кислот Бренстеда могут быть также использованы кислоты Льюиса [85, 86]. Интересным примером такой циклизации как *орто*-алкиниларилкарбоновых кислот, так и *орто*-алкиниларилкарбоксилатных эфиров в присутствии кислот Льюиса является работа Р. Мелен (*Melen*) и её коллег, опубликованная в 2017 году [86]. Им удалось разработать новый метод синтеза 3-замещенных ($R^1 = H$) и 3,4-дизамещенных изокумаринов с высокими выходами

под действием $B(C_6F_5)_3$ в качестве стерически-загруженной сильной кислоты Льюиса (Схема 21). В качестве электрофила при циклизации, по-видимому, в данном случае выступает сложноэфирный остаток, мигрирующий к тройной связи алкинильного фрагмента.

Ещё одну попытку использовать для синтеза изокумаринов *орто*-алкинилзамещенные бензальдегиды предприняли С. Юн (Youn) и его коллеги [87]. В качестве промотирующего внутримолекулярную циклизацию агента ими был использован *N*-гетероциклический карбен (10-20 мол.%) в сочетании с основанием DBU (20-40 мол.%) (Схема 22).

По одному из предполагаемых авторами механизму на первом этапе происходит депротонирование $NHC \cdot HCl$ под действием DBU. Далее высвобожденный карбен атакует карбонильную группу альдегида, при этом в то же время запротонированное основание выступает в качестве электрофила и переносит протон к тройной связи, что приводит к внутримолекулярной циклизации. Полученный катионный интермедиат теряет протон под действием основания, вслед за чем происходит внедрение молекулы кислорода по атому углерода, связанному с гетероциклическим карбеном. Дальнейший отрыв кислорода и высвобождение NHC приводят к образованию продукта.

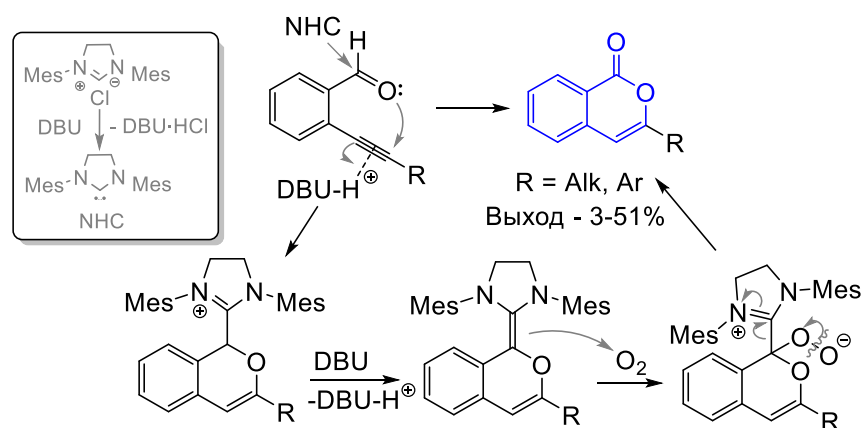


Схема 22. Реакция внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилзамещенных бензальдегидов, катализируемая *N*-гетероциклическим карбеном

Стоит отметить, что данная реакция не отличается высокой селективностью, и в большинстве случаев (за исключением тех, когда $R = ^nBu$) изокумарин оказывается минорным продуктом, в то время как основным продуктом реакции является фталид, образование которого происходит в результате нуклеофильной атаки по ближнему к ароматическому кольцу атому углерода тройной связи.

Другим, отличным от указанного выше, подходом к созданию изокумаринового каркаса является метод, основанный на генерации ариновой частицы *in situ* [88, 89]. В качестве аринового прекурсора используются *орто*-триметилсилилфенилтрифлаты в

присутствии CsF в качестве источника фторида, как акцептора триметилсилильной группы. Данный метод генерации арина характеризуется высокой скоростью даже при комнатной температуре и не требует наличия сильных оснований. Образование изокумарина протекает путем введения углерод-углеродной связи арина в трифторметилированный β -дикетон с последующей внутримолекулярной циклизацией (Схема 23). CF_3 -группа играет роль не только акцептора, но и применяется в качестве «хорошей» уходящей группы в присутствии фторид-иона, с выделением молекулы фтороформа.

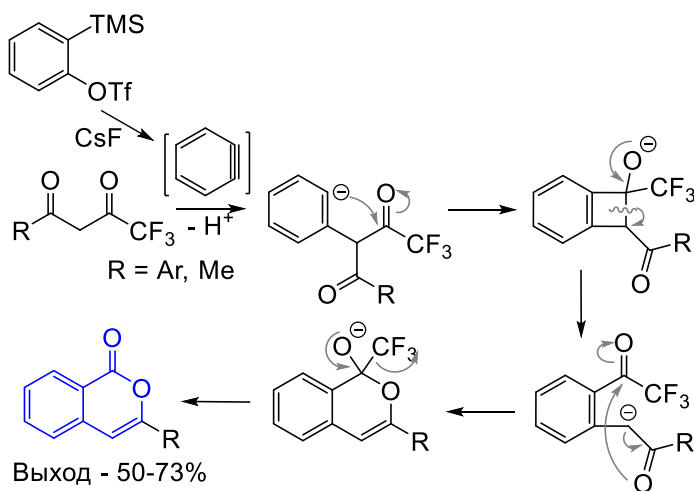


Схема 23. Реакция внутримолекулярной циклизации прекурсора арина с трифторметилированными β -дикетонами под действием CsF

В качестве партнера по циклизации для аринов вместо β -дикетонных могут также выступать 4-гидроксикумарины, которые подвергаются раскрытию под действием двух молекул арина (Схема 24) [89].

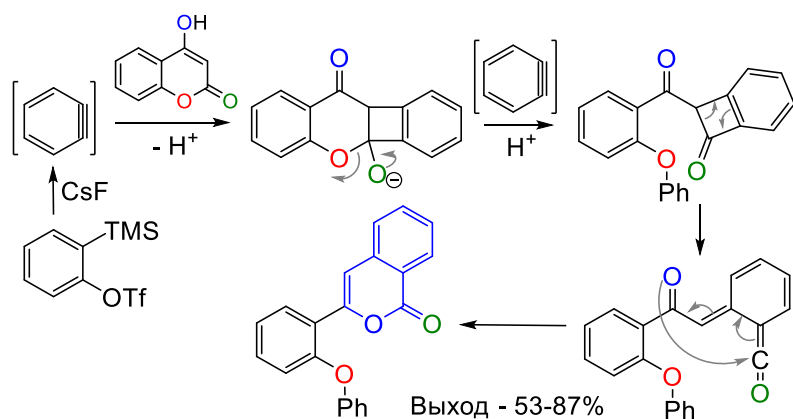


Схема 24. Реакция внутримолекулярной циклизации прекурсора арина с 4-гидроксикумарином под действием CsF

Таким образом, можно сделать небольшой промежуточный вывод о том, что электрофильная внутримолекулярная циклизация *орто*-алкинилбензойных кислот и их

производных, а также её различные кислотно-катализируемые вариации на данный момент является основным «органическим» методом синтеза производных изокумарина, однако нельзя и не отметить основные недостатки таких методик:

1. Во-первых, несмотря на то, что авторы зачастую делают акцент на отсутствии металлоорганических катализаторов в своих методиках циклизации, исходные алкинильные соединения не имеют широкой доступности, а наиболее распространенным методом их получения из *орто*-иод или *орто*-бром производных является Pd-катализируемая реакция Соногаширы. При этом необходимо также отметить, что и сами *орто*-галоген производные в большинстве случаев требуют дополнительных стадий их получения. Однако, тем не менее, такой подход получил бóльшую распространённость, чем использование *орто*-2-оксопропильных производных из-за еще меньшей доступности последних.

2. Вторым важным моментом стоит выделить тот факт, что циклизации алкинильных производных в большинстве случаев приводят к 3-замещенным изокумаринам. Получение же 3,4-дизамещенных изокумаринов, за исключением нескольких примеров (см. Схема 21, [86]), требует проведения еще одной дополнительной стадии (например, реакции кросс-сочетания изокумаринов, у которых в 4-ом положении находится иод, бром или B(OR)₂ группа).

Далее будут рассмотрены металл-катализируемые подходы к синтезу изокумаринов, и будет показано, что часть рассмотренных выше органических процессов на данный момент также могут быть катализированы солями или комплексами металлов, что позволяет, к примеру, использовать более мягкие условия или сократить число стадий.

4.2 Методы синтеза с использованием металлокомплексного катализа

Для удобства описания металл-катализируемых подходов к синтезу изокумаринов дальнейший материал обзора будет излагаться, начиная от поздних переходных металлов (11 группа) и заканчивая металлами середины переходных рядов (8 группа). Это связано как с относительным хронологическим порядком описываемых методов на основе тех или иных металлов, так и, в первую очередь, с тем, что поздние переходные металлы имеют заполненную d-оболочку, что ограничивает координационные возможности этих металлов, и зачастую их роль ограничивается ролью кислоты Льюиса, в то же время при движении по ряду влево происходит уменьшение d-электронов у атома металла, что делает более разнообразными каталитические процессы с их использованием.

4.2.1 Cu-катализируемые процессы

Ранее в литературном обзоре уже были описаны некаталитические реакции *орто*-алкилирования/циклизации *орто*-галогензамещенных ароматических кислот и β -дикетон (см. Схема 11). Данные реакции также могут протекать в присутствии солей Cu (I) (Схема 25). Несмотря на то, что методика катализируемых медью реакций арилирования активированных метиленовых соединений достаточно хорошо разработана [90-93], примеров ее применения в синтезе *орто*-2-оксопропильных производных ароматических кислот не так много. Так, в работах А. МакКиллопа (McKillop) по алкилированию *орто*-бромбензойной кислоты впервые упоминаются и примеры *in situ* образования изокумаринов [94, 95].

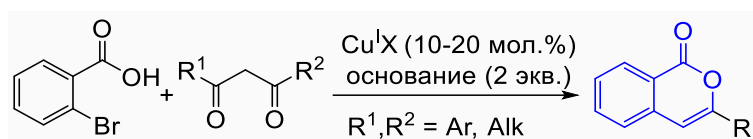


Схема 25. Общая схема Cu-катализируемой реакции *орто*-алкилирования/циклизации *орто*-галогензамещенных ароматических кислот и β -дикетон

Позднее было показано, что в данную реакцию α -арилирования β -дикетон вступают ароматические кислоты с Cl, Br и I в *орто*-положении [96, 97]. При этом контрольные эксперименты показали, что для образования изокумаринов реакция требует повышенной температуры, а также стадия циклизации не протекает в отсутствие солей меди (I), и реакция останавливается на продукте *орто*-алкилирования.

В дальнейшем использование медь-катализируемой циклизации подобного типа для создания изокумаринового каркаса было распространено на эфиры ароматических кислот [98] и даже на амиды [99, 100], изначально применявшиеся для синтеза производных изохинолона [92]. Более того, в некоторых случаях кислота специально сначала переводится в соответствующий амид и только потом проводится циклизация, где в качестве уходящей группы выступает *N*-фенилацетамид [23]. Был также разработан подход с использованием в качестве катализатора наночастиц меди [101].

Учитывая тот факт, что механизмы кросс-сочетания с участием каталитических систем на основе меди (I) изучены в куда меньшей степени, чем соответствующие палладий-катализируемые процессы, и на данный момент установлено несколько различных вариаций механизмов, представления о протекании процессов образования изокумаринов и, в частности, циклизации с образованием связи C-O, могут быть весьма различными. Так, авторами указанных в предыдущем абзаце работ постулируется несколько предполагаемых

путей прохождения реакции, которые можно свести к двум основным вариантам механизма (Схема 26). Одна из них (Направление А) основана на реакциях окислительного присоединения/восстановительного элиминирования медьорганических интермедиатов (по типу реакции Ульмана) с последующей циклизацией в результате атаки енолят-иона. Вторым вариантом (Направление В) предполагает образование бензоата меди (I) под действием основания и дальнейшее содействие меди в нуклеофильной атаке, которое по-видимому протекает за счет внедрения меди по связи C-Br, замены галогенид-иона в результате атаки нуклеофила по медному центру и восстановительного элиминирования приводящего к образованию продукта *орто*-алкилирования. Далее атака карбоксилат-иона по карбонильному атому углерода приводит к циклизации с образованием молекулы изокумарина.

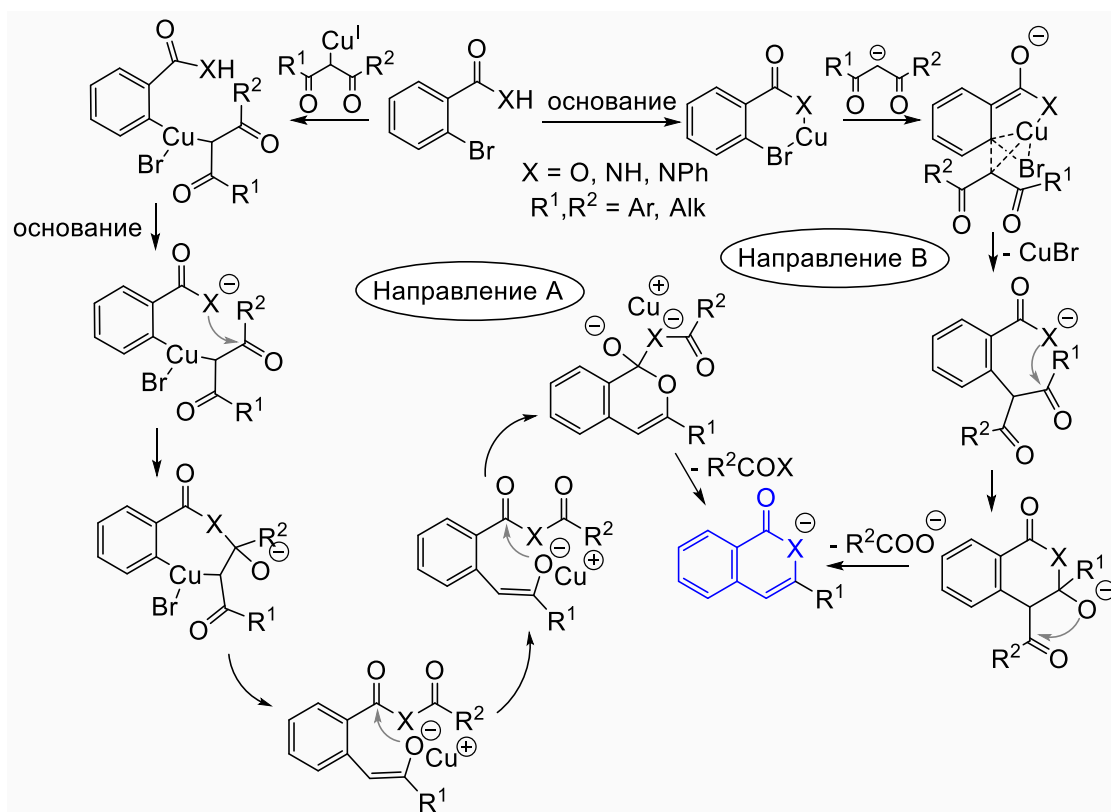


Схема 26. Предполагаемые механизмы Cu-катализируемой реакции *орто*-алкилирования/циклизации орто-галогензамещенных ароматических кислот и их производных с β-дикетонами

Интересный подход по применению Cu-катализируемого арилирования α-замещенных β-дикарбонильных соединений в синтезе изокумаринов с использованием в качестве растворителя воды, близкой к «критической» (NCW), которая представляет собой жидкую воду в диапазоне температур от 200°C до 350°C, был предложен Т. Брайсоном (Bryson) и его коллегами [102]. Реакции в такой воде постулируются как экологически-

чистый метод синтеза и проводятся в реакторах высокого давления из нержавеющей стали с подогревом либо в тефлоновых или стеклянных реакторах с микроволновым облучением.

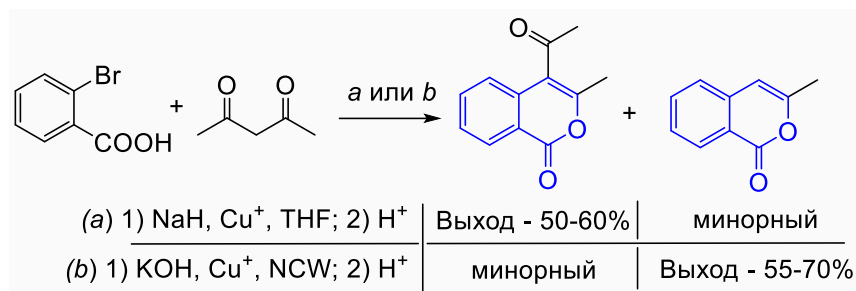


Схема 27. Сравнение селективности стандартной методики синтеза изокумарина из *o*-бромобензойной кислоты и ацетилаcetона с подходом на основе воды, близкой к «критической» (NCW)

При сравнении такого «зелёного» подхода с аналогичной реакцией в стандартном «органическом» растворителе (ТГФ) можно заметить разницу в их селективности. Так, например, 3,4-дизамещенный изокумарин является основным продуктом реакции с выходом в 50-60% при использовании стандартной методики синтеза в ТГФ [95], исходя из *o*-бромобензойной кислоты (Схема 27, *a*). В то же время использование воды, близкой к «критической» (NCW) и микроволнового подхода приводит к преимущественному образованию изокумарина с единственным метильным заместителем в положении 3 (Схема 27, *b*).

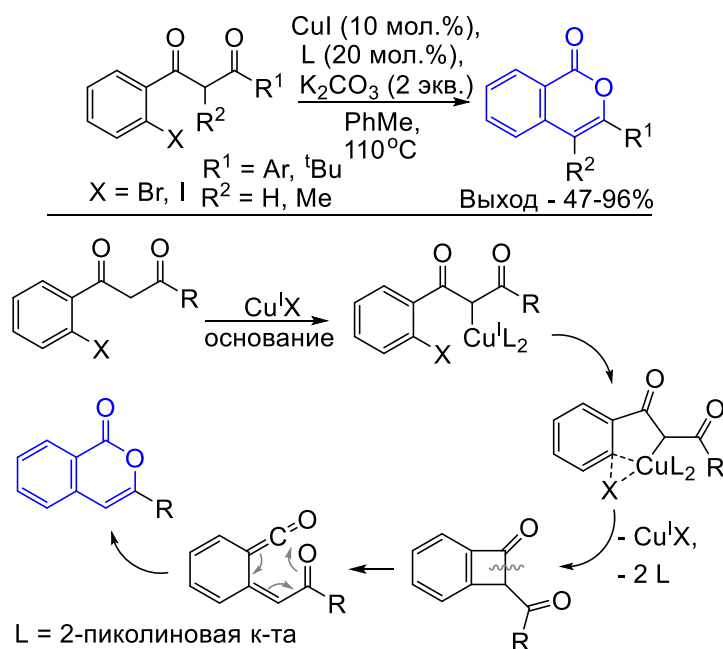


Схема 28. Cu (I) - катализируемая реакция внутримолекулярного C-арилирования с последующей перегруппировкой

Ещё один метод синтеза, основанный на медь-катализируемой реакции сочетания с образованием С-С связи был представлен группой Ц. Шень (*Shen*) [103]. Данный метод представляет собой каскадную последовательность катализируемого медью внутримолекулярного С-арилирования с последующей перегруппировкой (Схема 28).

Согласно предполагаемому механизму, первоначально под действием основания происходит образование металлоорганического комплекса меди (I) из CuI, который затем в результате окислительного присоединения/восстановительного элиминирования или иного механизма С-С сочетания, активируемого под действием меди (I), приводит к образованию четырехчленного кольцевого интермедиата. Далее перегруппировка приводит к образованию кетенового промежуточного соединения, циклизация которого дает желаемый изокумариновый продукт реакции.

Описанная ранее внутримолекулярная циклизация *орто*-алкинилбензойных кислот (Схемы 15-17, 20, 21) может быть также промотирована соединениями двухвалентной меди Cu (II). Как уже упоминалось ранее в работе по синтезу изокумаринов с использованием полимерной матрицы [84], авторы тестировали методику, разработанную ранее группой Ц. Ли (*Li*) [104]. Данная методика позволяет преимущественно получать 4-хлорзамещенные изокумарины с незначительным количеством примеси только 3-замещенных производных. Согласно предполагаемому механизму, сначала CuX_2 координируется по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ с образованием промежуточного алкинового комплекса. Далее происходит нуклеофильная атака карбоксильной группы по активированной тройной связи с последующей циклизацией. При этом CuX_2 выступает в качестве источника галогенид-иона в 4-ое положение изокумарина при циклизации, восстанавливаясь до одновалентной меди CuX. Авторы предполагают, что $\text{Cu}_2\text{NH}\cdot\text{HX}$ может играть две роли в реакции: (1) катализатор фазового перехода для фаз CuX_2 /растворитель/субстрат/продукт; (2) обеспечение свободного активного X^- для стимулирования протекания реакции. Однако данную методику нельзя относить к медь-катализируемым процессам, поскольку соль двухвалентной меди используется в двухкратном эквиваленте. Каталитический вариант был предложен чуть позже группой Ф. Бихеля (*Bihel*) [105]. Им удалось получить 3-замещенные изокумарины с высокой селективностью в присутствии солей меди (II) под действием микроволнового излучения. Cu^0 и Cu^{I} продемонстрировали более низкие выходы целевых продуктов.

Еще одним Cu (I) – каталитическим процессом можно назвать синтез изокумаринов напрямую из *орто*-галогензамещенных бензойных кислот и терминальных алкинов. Изначально соли одновалентной меди использовались в каталитической системе в смеси с Pd^0 [106]. Таким образом реализовывался каскадный процесс палладий-катализируемой

реакции Соногаширы/медь-катализируемой циклизации *орто*-алкинилзамещенных бензойных кислот.

Позднее была обнаружена возможность протекания реакции образования изокумариннов из *орто*-галобензойных кислот в отсутствии палладиевого со-катализатора. И если в первой работе [107] авторам не удалось достичь высоких выходов и достаточной селективности (большинство реакций давали смесь изокумарина и соответствующего фталида с общими выходами 24-70%), то дальнейшая оптимизация условий реакции позволила селективно получать как изокумарины, так и фталиды [108].

С. Ли (Lee) и его коллеги обнаружили, что селективность реакции может контролироваться температурой проводимого процесса. Так, нагревание реакционной смеси до 100°C приводило к селективному образованию изокумаринов, в то время как выдерживание при 25°C в течение 12 часов селективно давало соответствующие фталиды (Схема 29). При этом, дополнительные исследования механизма реакции указывают на то, что *орто*-алкинильное производное бензойной кислоты не образуется в ходе данного каталитического процесса. Это объясняет и тот факт, что реакция идет не только с терминальными алкинами, но и TMS-защищенными аналогами, а также алкинилкарбоновыми кислотами. Авторы предполагают, что реакция идет через атаку карбоксилат-иона по тройной связи алкина, которая происходит либо до, либо одновременно с реакцией сочетания типа Соногаширы. В этих реакциях Направление А может быть преобладающим при температуре 100°C, в то время как Направление В может быть преобладающим при температуре 25°C.

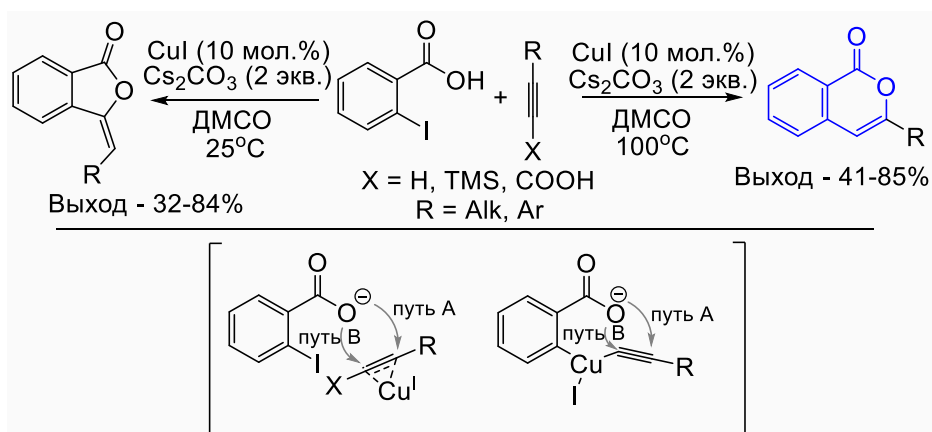


Схема 29. Cu (I) - катализируемая реакция *one-pot* синтеза изокумаринов и фталидов из *орто*-иодбензойной кислоты и терминальных алкинов

В том же году М. Пал (Pal) и коллеги предложили более усовершенствованный «зелёный» подход к синтезу изокумаринов по данной Cu (I) - катализируемой реакции *орто*-иодбензойных кислот с терминальными алкинами, но с использованием полиэтиленгликоля

(PEG-400) в качестве растворителя под действием ультразвукового излучения [109]. Им удалось достичь хороших выходов (65-85%) и полной селективности процесса. Параллельно этим работам С. Го (Guo) показал, что интернальные алкины также способны участвовать в таком Cu (I) – катализируемом подходе, что позволяет получать 3,4-дизамещенные изокумарины из *орто*-галобензойных кислот [110].

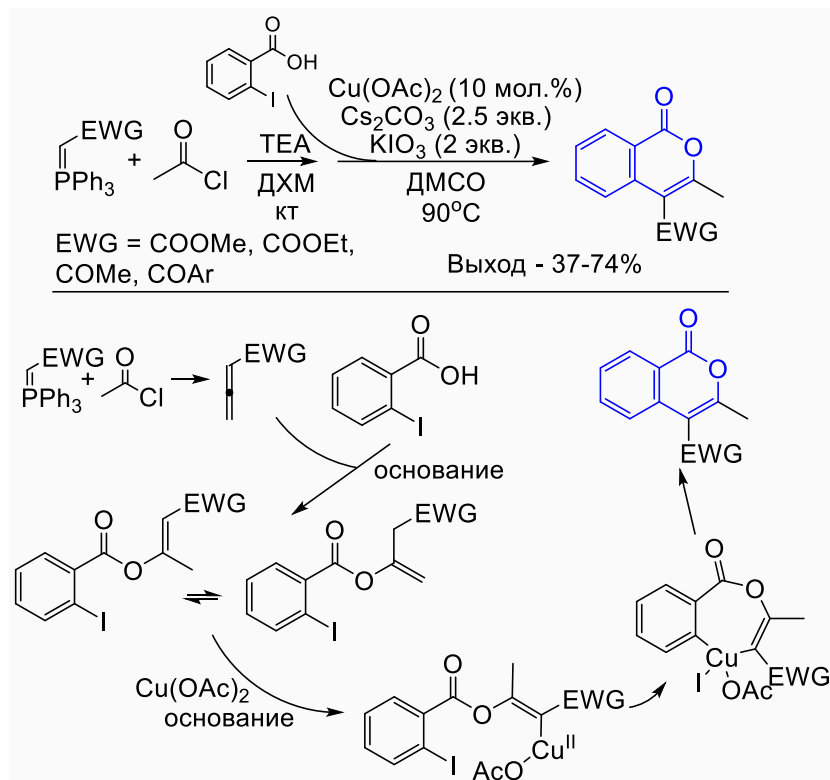


Схема 30. Cu (II) - катализируемая *one-pot* реакция ацетилхлорида, *о*-галогенбензойных кислот и реагентов Виттига в синтезе 3-метилизокумаринов

Ю. Лю (Liu) и С. Чэнь (Chen) предложили еще один интересный способ синтеза изокумаринов при помощи медного катализа из ацетилхлорида, *о*-галогенбензойных кислот и реагентов Виттига (Схема 30) [111]. На первой стадии ацетилхлорид вступает в реакцию с реагентом Виттига с *in situ* образованием соответствующего аллена, который далее вступает в реакцию окса-Михаэля с *орто*-иодбензоатом. Получившийся виниловый эфир может быть представлен в виде двух таутомеров. Под действием основания Cs₂CO₃ нуклеофильный углеродный атом в промежуточном продукте атакует Cu(OAc)₂ по формальной реакции нуклеофильного замещения ацетатного лиганда с образованием металлоорганического комплекса Cu (II). Далее происходит окислительное присоединение меди к связи Ar–X с образованием семичленного интермедиата. Каталитический цикл завершается восстановительным элиминированием с образованием желаемого изокумарина.

Необходимо также упомянуть синтез изокумаринов при помощи трехкомпонентной реакции сочетания предшественников аринов, терминальных алкинов и диоксида углерода, катализируемой комплексом меди (I) с NHC-лигандом (Схема 31) [112].

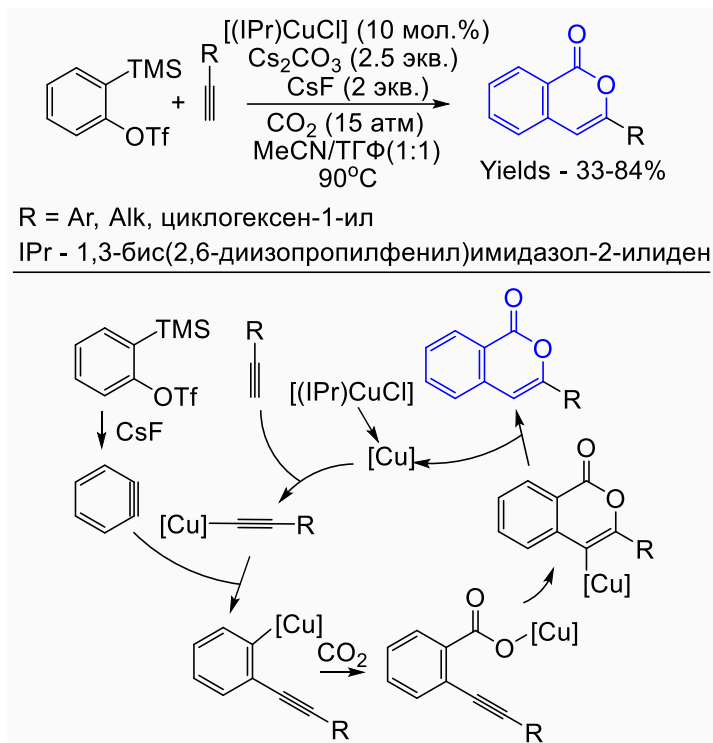


Схема 31. $[(\text{NHC})\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}]$ - катализируемая реакция сочетания ариновых соединений, терминальных алкинов и диоксида углерода

По предположению авторов о механизме данной реакции, первоначально образующийся *in situ* гидроксид или карбонат NHC-меди депротонирует концевой алкин с образованием ацетилида меди. Параллельно этому, под действием фторид иона происходит генерация арина, который выступает в качестве электрофила в реакции с ацетиленидом, образуя *орто*-алкинильный комплекс меди. Образование такого промежуточного продукта подтверждается тем, что в дополнительном эксперименте в условиях реакции в отсутствии CO_2 наблюдается образование дифенилацетилена. Далее, происходит внедрение CO_2 по связи Cu-C с образованием карбоксилата меди, который подвергается внутримолекулярной циклизация с образованием эндоциклического медьорганического промежуточного соединения. Каталитический цикл завершается регенерацией медного катализатора в результате трансметаллирования эндоциклического медьорганического интермедиата и солей цезия, содержащихся в реакционной смеси, с последующим их протонированием.

4.2.2 Ag-катализируемые процессы

Известно, что серебро также может охотно образовывать алкиновые комплексы за счет координации по тройной связи, следовательно, также способно катализировать реакции циклизации с участием *орто*-алкинильных ароматических кислот и их производных [113-121]. Еще в 1995 году в своих работах группа Т. Вакаматсу (*Wakamatsu*) опубликовала первые примеры таких циклизаций, катализируемых соединениями серебра [113, 114]. Было показано, что селективность реакции сильно зависит от условий и природы серебряной добавки. Так, при использовании Ag_2CO_3 (10 мол.%) в качестве катализатора в относительно неполярных растворителях, таких как бензол, 1,4-диоксан и хлористый метилен основным продуктом реакции является изокумарин, в то время как использование более полярных ацетонитрила, ацетона и ДМФА приводит к циклизации по ближнему к кольцу атому углерода тройной связи с образованием соответствующего фталида. Исследование поведения различных соединений серебра в ДМФА продемонстрировало, что оксид серебра (I) дает смесь продуктов, при этом перхлорат, трифлат и нитрат серебра (I) преимущественно приводят к образованию изокумарина, и наоборот использование сульфата, галогенидов и металлического серебра (0) способствует образованию фталидов, также, как и в случае карбоната.

Позднее было показано, что данная реакция может быть также использована для синтеза 3-замещенных изокумаринов из амидов, где в качестве побочных продуктов могут образовываться соответствующие изохинолоны или изоиндолиноны [116, 117], а также из сложных эфиров [118, 119]. В катализируемую серебром циклизацию могут вступать и ароматические альдегиды с алкинильным заместителем в *орто*-положении, однако для этого они *in situ* переводятся в соответствующие кислоты в присутствии кислорода воздуха, благодаря Ag-промотируемому (загрузка AgBF_4 – 10 мол.%) образованию ацильных радикалов (Схема 32) [120]. Наконец, наиболее «экзотичным» субстратом, вступающим в циклизацию такого типа, являются 2-(алкинонил)алкинилбензолы, алкинильный заместитель при карбонильной группе которых выступает в качестве уходящей группы на последней стадии циклизации по типу реакции ретро-Фаворского (Схема 33) [121].

Несколько иной тип превращения под действием солей серебра был опубликован в работе Н. Панды (*Panda*) и его коллег [122]. Так, в реакцию аннелирования вступают еноловые эфиры *орто*-иодзамещенных ароматических кислот или смесь *орто*-иодзамещенных ароматических кислот с еноловыми эфирами незамещенных производных (Схема 34).

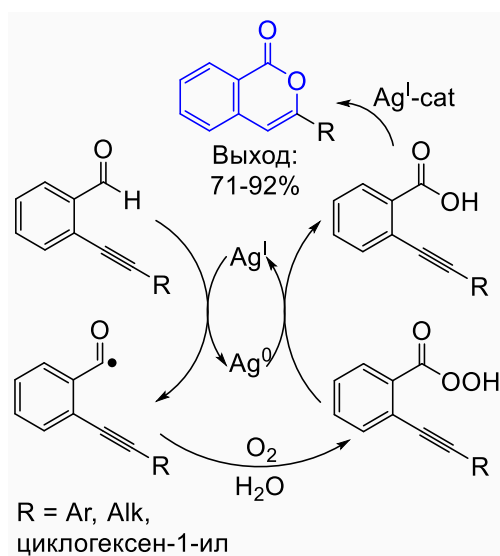


Схема 32. Синтез 3-замещенных изокумаринов из *орто*-алкинилбензальдегидов в присутствии AgBF_4 в качестве катализатора

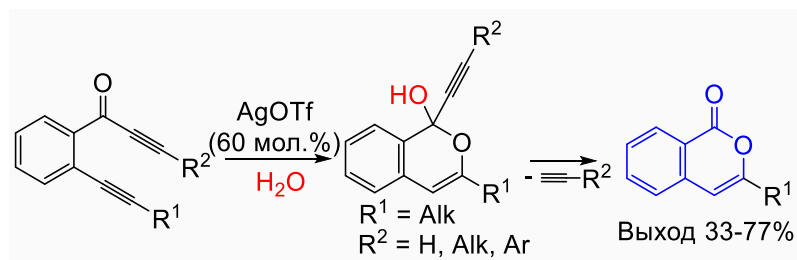


Схема 33. Синтез 3-замещенных изокумаринов из 2-(алкинонил)алкинилбензолов с помощью реакции расщепления по типу ретро-Фаворского

Авторы предполагают, что на первой стадии под действием основания DMAP происходит атака карбоксильной группы енолового эфира с отрывом енолята, после чего происходит внедрение серебра по связи C-I в *орто*-положение образовавшегося амида (либо *орто*-иодбензойной кислоты в том случае, если она используется в качестве отдельного субстрата). Дальнейшая замена галогенидного лиганда на енолят-анион приводит к его внедрению в *орто*-положение в результате восстановительного элиминирования AgOAc . Реакция завершается атакой енолята по карбонильной группе амида с отщеплением молекулы DMAP и образованием изокумаринового каркаса. Однако, учитывая то, что при снижении загрузки соли серебра с одного эквивалента до 50 мол.% выход реакции падает до 66%, данный подход навряд-ли можно считать каталитическим процессом, как заявляют авторы.

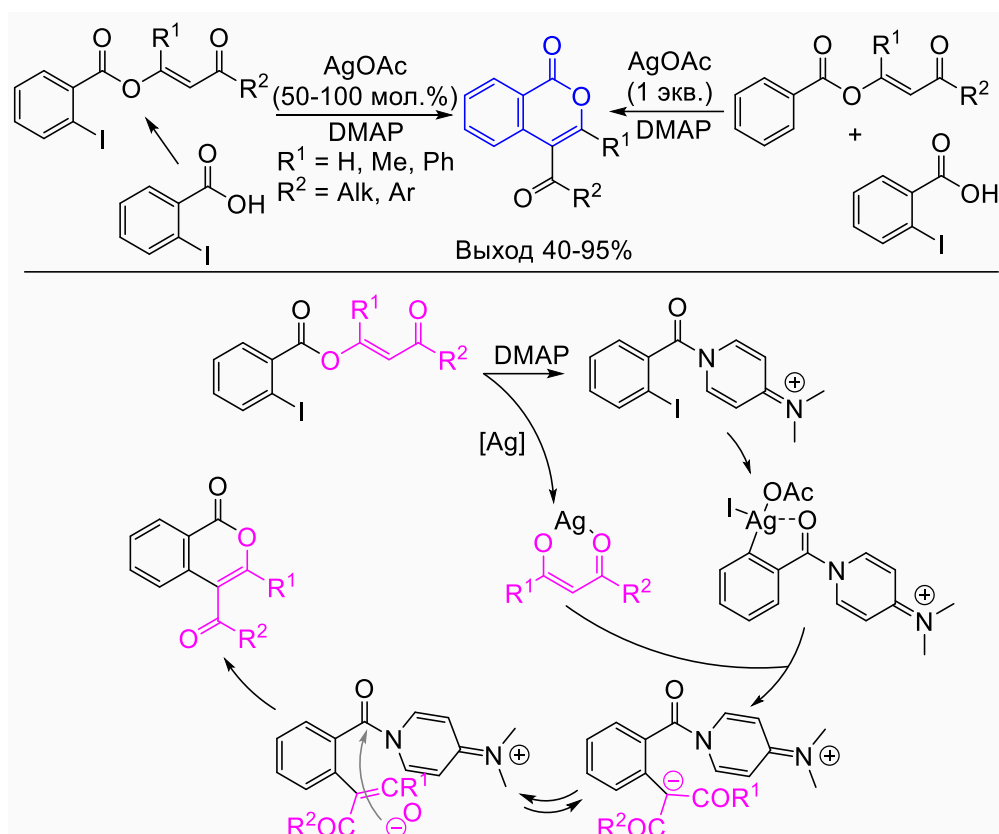


Схема 34. Синтез изокумаринов с помощью Ag (I) – катализируемой реакции аннелирования еноловых эфиров

4.2.3 Au-катализируемые процессы

Соединения золота, также, как и серебра, крайне часто участвуют в различные рода процессах циклизации с участием алкинов, благодаря их хорошей способности координировать ацетиленовые производные, активируя таким образом кратную связь для присоединения к ней нуклеофилов. В 2005 году В. Мишле (*Michelet*) и её коллеги продемонстрировали, что соединения золота (I) и золота (III) способны катализировать процессы циклизации ацетиленовых кислот, приводящие к образованию γ -лактонов [123]. Однако данная селективная методика характеризовалась исключительно образованием пятичленных лактонных циклов в результате *экзо*-циклизации.

Несколько лет спустя группа П. Ван де Веге (*van de Weghe*) предприняла попытку использования данного Au (I) и Au (III) – катализируемого подхода в циклизации *о*-алкинилзамещенных бензойных кислот [124]. Как и ожидалось, реакция в большинстве случаев приводила к преимущественному образованию пятичленных фталидов, однако в некоторых случаях получались смеси продуктов со значительным содержанием изокумарина. При этом, была обнаружена интересная деталь, что если в качестве исходного соединения вместо кислоты брать ее эфир, то циклизация проходит селективно по 6-*эндо*

типу с образованием исключительно производного изокумарина. В данном случае AuCl_3 продемонстрировал бóльшую каталитическую активность в сравнении с AuCl . Вовлечь в данную реакцию сами кислоты удастся в случае добавления к солям золота (I) различных фосфиновых лигандов [125]. Данный каталитический подход был позднее успешно использован в полном синтезе Цитреовиранола (*Citreoviranol*) [126] и Эксеролида F (*Exserolide F*) [127] – природных соединений, способных проявлять высокую биоактивность.

Группа С. Блум (*Blum*) показала возможность использования катализа на соединениях золота в тандеме с комплексами палладия [128, 129]. В присутствии дополнительного палладиевого катализатора после Au–катализируемой внутримолекулярной циклизации аллилового эфира *орто*-алкинилбензойной кислоты, приводящей к образованию изокумаринового каркаса, связанного с атомом металла в 4-ом положении, происходит переметаллирование на Pd и внедрение аллильного фрагмента, играющего роль уходящей группы, в 4-ое положение изокумарина по типу реакции Хека (Схема 35).

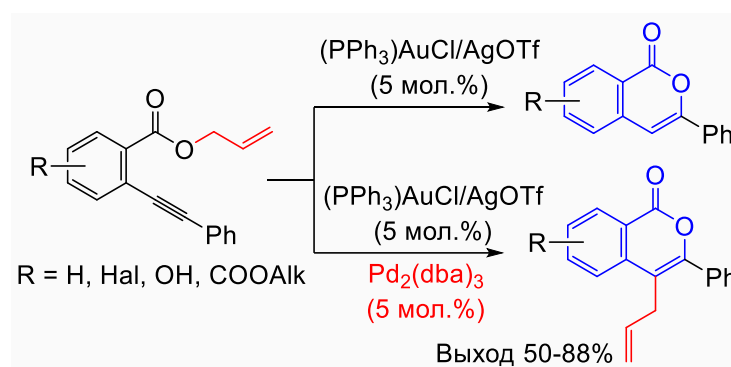


Схема 35. Синтез изокумаринов с помощью Au(I)/Pd(0) – катализируемой реакции аннелирования аллилового эфира *орто*-алкинилбензойной кислоты

Ш. Ванг (*Wang*) и его коллеги опубликовали синтез изокумаринов, сочлененных с инденовым фрагментом при помощи Au (I) - катализируемой циклизации (Схема 36) [130]. По одному из предполагаемых механизмов реакции активация терминального алкина координацией карбофильного фосфинового комплекса золота инициирует циклизацию, за которой следует внутримолекулярная нуклеофильная атака карбоксильной группы (Направление А). Иной путь предполагает активацию интернального алкина, карбоксильная группа атакует активированный алкин с образованием изокумарина, который может быть преобразован в продукт (Направление В). Однако, авторы предполагают, что в реальности по-видимому происходит совместное образование пятичленного карбоцикла и шестичленного гетероцикла. В отсутствие фосфинового лиганда каталитические процессы приводят к образованию только изокумаринового фрагмента.

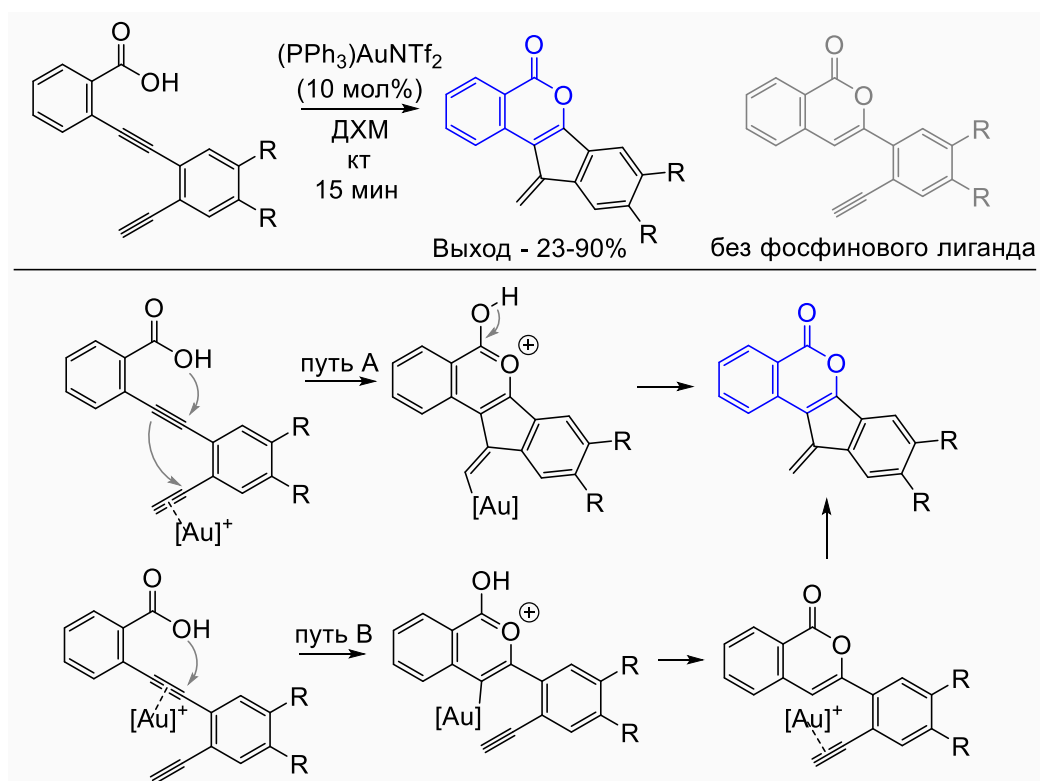


Схема 36. Синтез изокумаринов, сочленённых с инденовым фрагментом с помощью Au (I) – катализируемой тандемной реакции аннелирования

Синтез 3,4-арилзамещенных изокумаринов из эфиров *орто*-алкинилбензойных кислот под действием фосфинового комплекса Au (I) возможен в присутствии ароматических диазосоединений и в условиях фоторедокс катализа. В качестве фотокатализатора могут быть использованы как бипиридиновые комплексы рутения (II) (Схема 37А) [131], так и органический краситель Эозин (Eosin Y) (Схема 37В) [132].

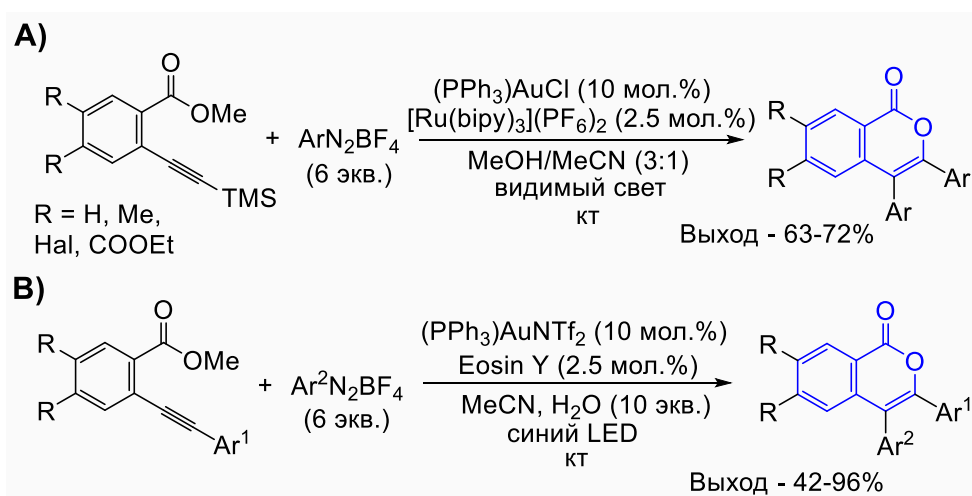


Схема 37. Au (I) – катализируемый синтез 3,4-арилзамещенных изокумаринов из эфиров *орто*-алкинилбензойных кислот и ароматических диазосоединений под действием фоторедокс катализа

4.2.4 Pd-катализируемые процессы

Подробно описанные в предыдущих разделах циклизации *орто*-алкинилбензойных кислот с образованием изокумаринов также могут проходить в присутствии палладиевых катализаторов [133, 134]. Так, в работе Х. Сашиды (*Sashida*) и А. Кавамукаи (*Kawamukai*) был впервые представлен синтез изокумаринов с использованием данного каталитического подхода (Схема 38) [133]. Примечательно, что бензойные кислоты, имеющие объемную группу на конце тройной связи, демонстрируют меньшую селективность при замыкании кольца из-за пространственных препятствий и подвергаются побочному процессу циклизации, приводящему к образованию значительного количества фталида. Более того, группы Кунду (*Kundu*) [135], а также Росси (*Rossi*) [136] показали, что даже в случае, когда R – линейный алкил, в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ или $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ с объемными фосфиновыми лигандами селективность реакции сдвигается в сторону образования фталида.

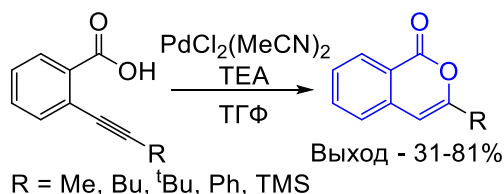


Схема 38. Pd-катализируемая реакция внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилбензойных кислот

В данный момент палладиевый катализ для циклизации *орто*-алкинилбензойных кислот и их эфиров используется в первую очередь при проведении как меж- [137-139], так и внутримолекулярных [140] tandemных процессов в присутствии олефинового фрагмента.

Координация тройной связи на атоме палладия с образованием алкинового комплекса приводит к её активации для внутримолекулярной циклизации, в результате которой формируется изокумариновый каркас, связанный с атомом палладия в 4-ом положении. Анионный лиганд депротонирует группу R¹, приводя к элиминированию соответствующего ненасыщенного углеводорода. Далее происходит координация активированного олефинового фрагмента в сферу металла и его внедрение по связи М-С с последующим β-элиминированием (реакция Хека). Регенерация каталитически активной частицы Pd^{II} из Pd⁰ осуществляется за счет внешнего окислителя (Схема 39).

Как отмечалось ранее, использование палладиевого катализа совместно с агентами, промотирующими внутримолекулярную циклизацию, к примеру кислотами Льюиса, позволяет проводить синтез 3-замещенных изокумаринов в одну стадию непосредственно из *орто*-галогенбензойных кислот (Схема 40) [141].

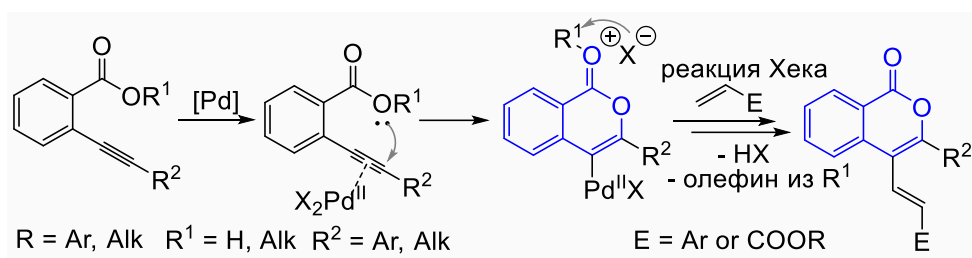


Схема 39. Тандемная Pd-катализируемая реакция внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилбензойных кислот с последующим внедрением олефинового фрагмента

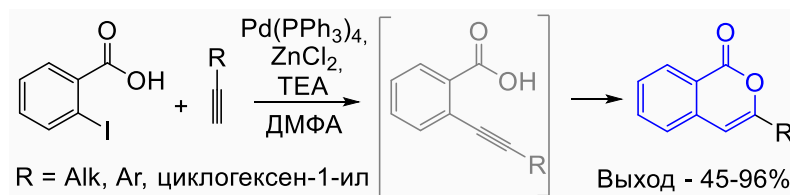


Схема 40. Тандемная Pd-катализируемая реакция Соногаширы/ внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинилбензойных кислот под действием кислоты Льюиса ZnCl_2

Ожидается, в случае незамещенного ацетилена реакция приводит к образованию фталида. При этом, в ряде случаев наблюдается образование 3,4-дизамещенных изокумаринов в результате внедрения молекулы 1,4-дизамещенного бута-1,3-диена, образующейся при гомосочетании терминальных алкинов в качестве побочного продукта реакции Соногаширы.

Образование подобных побочных продуктов говорит о принципиальной возможности внедрения интернальных алкинов в *орто*-галогенбензойные кислоты с образованием 3,4-дизамещенных изокумаринов. Именно это и было сделано в 1989 году под руководством нобелевского лауреата Р. Хека (*Heck*) в рамках работы по изучению реакций алкинов с арилпалладиевыми комплексами [142]. На примере диарилацетиленов была показана возможность их внедрения в реакцию с *орто*-иодметилбензоатом в присутствии ацетата натрия NaOAc и TEA в качестве основания (Схема 41). В дальнейшем данные результаты были подтверждены Р. Лароком (*Larock*) и его коллегами на диалкилацетиленах [143], а также *орто*-бром и *орто*-(OTf) производных [144]. Развитие данного палладий-катализируемого подхода к синтезу изокумаринов продолжилось и ещё позднее была разработана методика коллоидного катализа с использованием водного раствора наночастиц палладия, стабилизированного мицеллами сополимера полистирола и поли(этиленоксида) (PS-PEO) с хлоридом цетилпиридиния (CPC), для реакций, проводимых в диметилацетамиде (DMA) [145], а также методика проведения реакции в водной среде под действием микроволнового излучения [146].

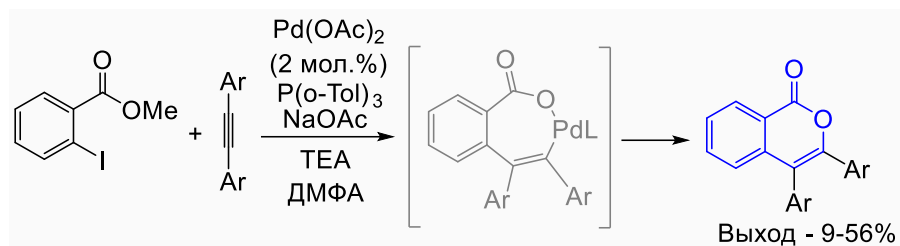


Схема 41. Pd-катализируемая реакция получения изокумаринов из *орто*-иодбензоатов и интернальных алкинов

Получение изокумаринов возможно также и из *орто*-алкенильных производных бензойной кислоты. М. Ханаока (*Hanaoka*) и его коллеги в 1994 году представили свой вариант синтеза 3-замещенных изокумаринов через ацилоксипалладирование *орто*-алкенилбензойных кислот (Схема 42) [147]. В качестве окислителя регенерирующего каталитически активную частицу после β -элиминирования используется бензохинон.

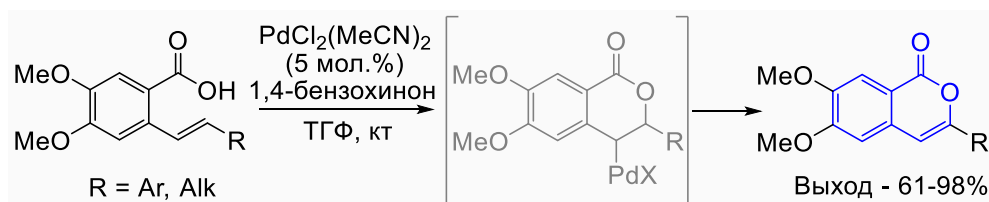


Схема 42. Pd-катализируемая реакция получения изокумаринов из *орто*-алкенилбензойных кислот

Примечательно, что, по-видимому, в синтезе изокумаринов роль алкинильного заместителя может играть алленовый фрагмент. Например, в результате тандемной реакции Стилле/гетероциклизации *орто*-иодобензойных кислот с различными производными алленилтрибутилолова в присутствии ацетата палладия, фосфинового лиганда и тетрабутиламмоний бромида могут быть получены 3-замещенные изокумарины (Схема 43) [148]. Несмотря на средние выходы реакции (59-65%), данный подход проявляет высокую селективность к образованию именно изокумаринового каркаса.

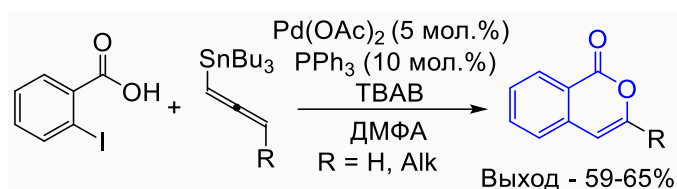


Схема 43. Тандемная Pd-катализируемая реакции Стилле/гетероциклизации *орто*-иодбензойных кислот с производными алленилтрибутилолова

Согласно механизму реакции, на первой стадии происходит окислительное присоединение *орто*-иодбензойной к-ты к палладиевому комплексу (Схема 44). Вслед за

этим комплекс подвергается переметаллированию и восстановительному элиминированию с образованием алленилзамещенной бензойной кислоты, которая далее вступает в Pd^{II} -прототируемую внутримолекулярную циклизацию. В результате образуется изокумарин с заместителем в 3-положении, длина которого увеличивается на один метиленовый фрагмент $-(\text{CH}_2)-$.

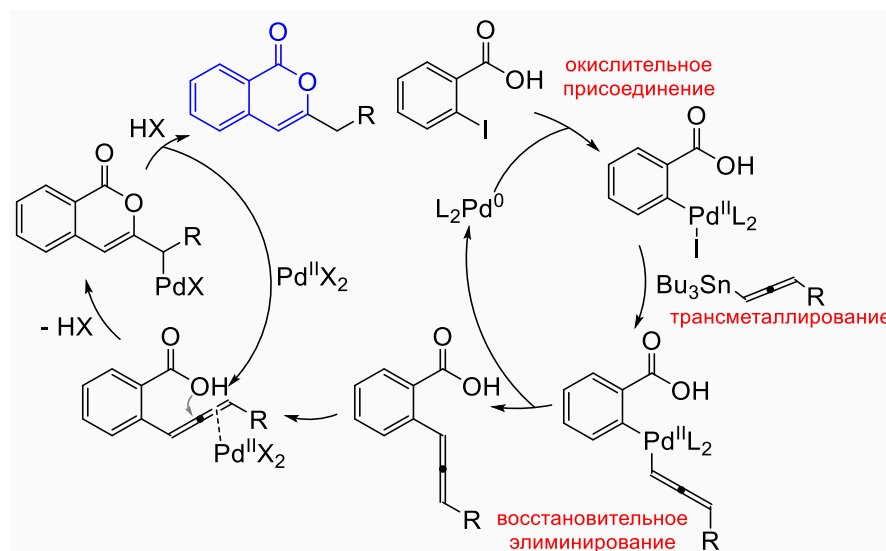


Схема 44. Механизм тандемной Pd -катализируемой реакции Стилле/гетероциклизации *орто*-иодбензойных кислот с производными алленилтрибутилолова

Годом позже появилась работа, в которой в синтезе изокумаринов вместо оловоорганических прекурсоров использовались свободные аллены [149]. Интересно при этом отметить, что в результате реакции незамещённых терминальных алленов образовывались либо исключительно 4-замещенный изокумарин (в случае, когда $\text{R} = \text{COOEt}$), либо продукт со смещенной двойной связью (в случае, когда $\text{R} = \text{Ph}$) (Схема 45).

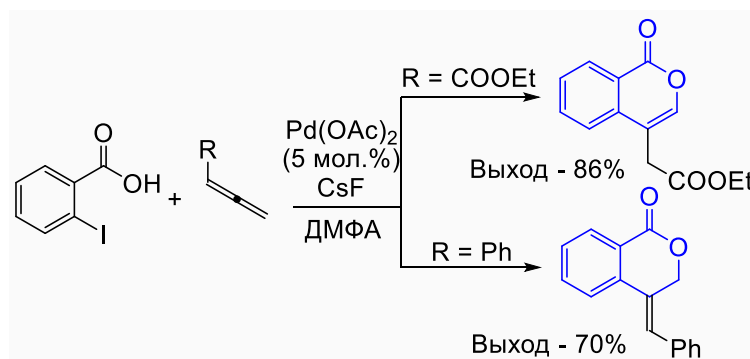


Схема 45. Pd -катализируемая реакция сочетания *орто*-иодбензойных кислот с монозамещенными производными аллена

Ранее было упомянуто о нескольких методах введения *орто*-2-оксопропильной группы (см. Схемы 9 и 10), основанных на реакциях с использованием эквимольных

количеств никелевых комплексов. На данный момент проведение таких процессов возможно *in situ* с использованием палладиевых катализаторов. Так, в работе С. Чжан (Zhang) и З. Ю (Yu) был продемонстрирован подход к синтезу изокумаринов по реакции ретро-альдольной конденсации/ α -арилирования (Схема 46) [150].

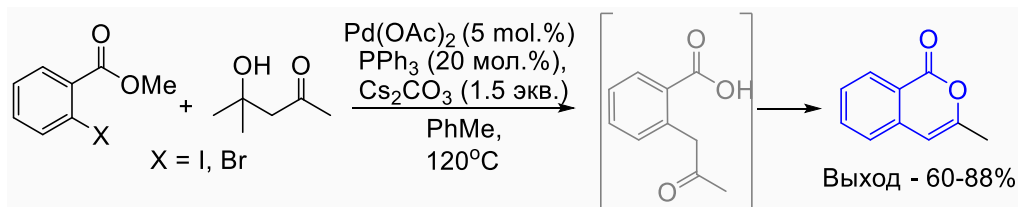


Схема 46. Pd-катализируемая реакция ретро-альдольной конденсации/ α -арилирования β -гидроксикарбонильных соединений

Предположительно, в результате ретро-альдольной реакции координированного на палладиевом комплексе β -гидроксикарбонильного соединения с высвобождением молекулы ацетона образуется частица енолята, кросс-сочетание которой с арильным фрагментом приводит к образованию *орто*-2-оксопропильного интермедиата. Его дальнейшая циклизация сопровождается образованием изокумарина.

Чуть позднее группа Е. Мотти (Motti) распространила данную методику на обычные кетоны, в первую очередь, имеющие в своем составе ацетильную группу (т.е., когда $\text{R}_1 = \text{H}$). Примеры кетонов с заместителем в α -положении ($\text{R}_1 \neq \text{H}$) дают 3,4-дизамещенные изокумарины с низкими выходами 10-40%. (Схема 47) [151].

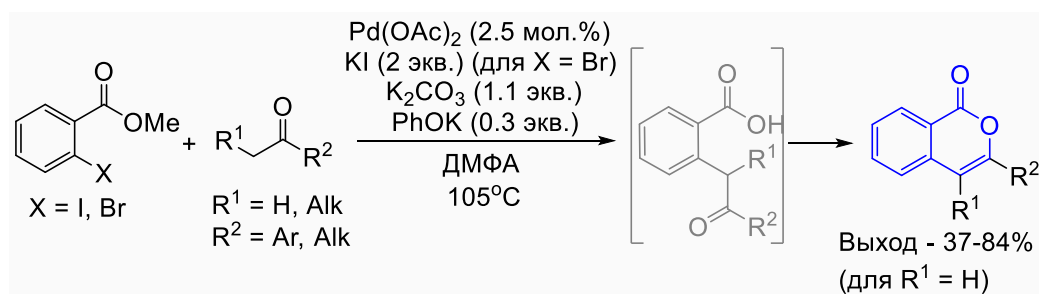


Схема 47. Pd-катализируемая реакция енолизации/ α -арилирования карбонильных соединений

Принципиально другим типом исходных соединений для синтеза изокумаринов являются *орто*-2-оксопропилзамещенные арилгалогениды. Ключевым отличием данного подхода является отсутствие карбоксильной группы и, следовательно, необходимость дополнительного введения карбонильного фрагмента в структуру молекулы извне.

Наиболее простым источником такого фрагмента является угарный газ из баллона [152, 153]. Так, синтез изокумаринов возможен по реакции карбонилирования арилгалогенида/внутримолекулярного ацилирования О-енолята (Схема 48).

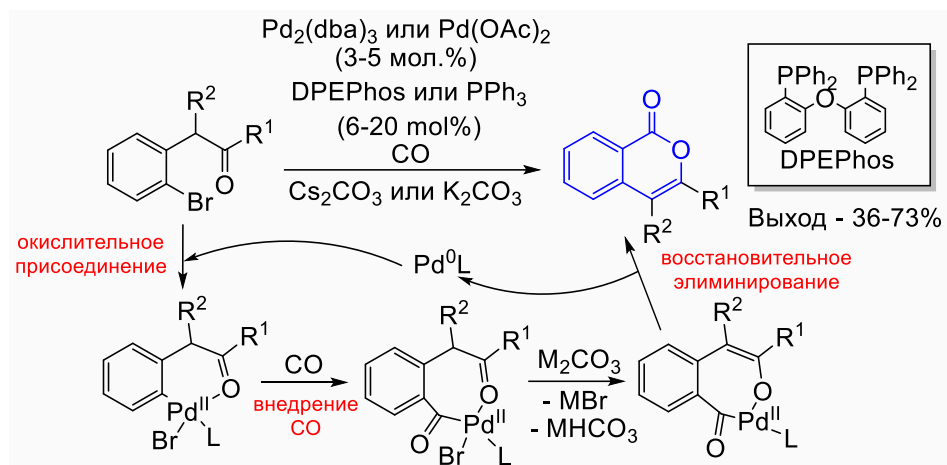


Схема 48. Pd-катализируемая реакция карбонилирования арилгалогенида/внутримолекулярного ацилирования О-енолята

На первой стадии происходит окислительное присоединение арилгалогенида к комплексу палладия, затем координация молекулы CO с её последующим внедрением по связи $\text{Pd}-\text{C}$. После этого под действием основания депротонируется α -положение карбонильного соединения с образованием соответствующего енолята, замещающего галогенидный лиганд в координационной сфере металла. На последней стадии каталитического цикла в результате восстановительного элиминирования образуется ожидаемый изокумарин.

В качестве «скрытого» источника CO могут также служить фенил формиат [154] или третбутилизотиоцианид, дающий в качестве промежуточного продукта соответствующий имин, кислотный гидролиз которого приводит к образованию желаемого изокумарина [155].

Наиболее эффективным и атом-экономичным методом функционализации ароматических соединений является их прямая $\text{C}-\text{H}$ активация под действием переходных металлов. Пример использования данного подхода для синтеза изокумаринов есть в том числе и с применением палладиевых комплексов.

В 1998 году группа М. Миуры (*Miura*) предложила использовать бензойные кислоты для палладий-катализируемой реакции окислительного кросс-сочетания с алкенами [156]. В качестве каталитической системы использовались 5-10% ацетата палладия (II) в смеси с таким же количеством окислителя $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в присутствии кислорода воздуха. К сожалению, данный подход продемонстрировал не самые высокие выходы изокумаринов, а также низкую селективность реакции, приводящую к побочному образованию фталидов. Позднее Х. Ли

(Lee) вместе с коллегами подтвердил данный результат и обнаружил закономерность, что образование изокумаринов происходит только в том случае, когда второе *орто*- положение в бензойной кислоте остается незамещенным. При наличии заместителя или отсутствии второго *орто*- положения из-за дополнительного аннелированного кольца единственным продуктом реакции является производное бензилиденфталида (Схема 49) [157].

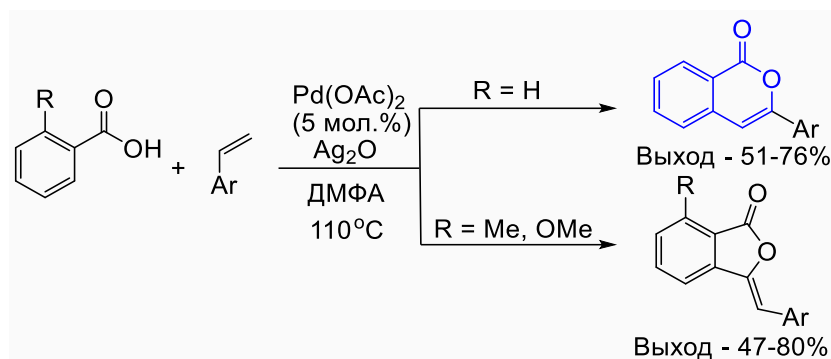


Схема 49. Pd-катализируемая реакция окислительного кросс-сочетания *орто*-иодбензойных кислот с алкенами

В следующем случае предложенный метод с использованием алкинов не является настолько же атом-экономичным, как в случае Rh, Ir или Ru (см. далее Разделы 4.2.6 и 4.2.7), из-за необходимости введения уходящего атома брома в алкин для реализации стадии окислительного присоединения. Так, в работе под руководством В. Ву (Wu) и Х. Цзянь (Jiang) авторы предложили подход, основанный на реакции нуклеофильного присоединения/окислительного аннелирования через C–H активацию *орто*- положения ароматических кислот (Схема 50) [158].

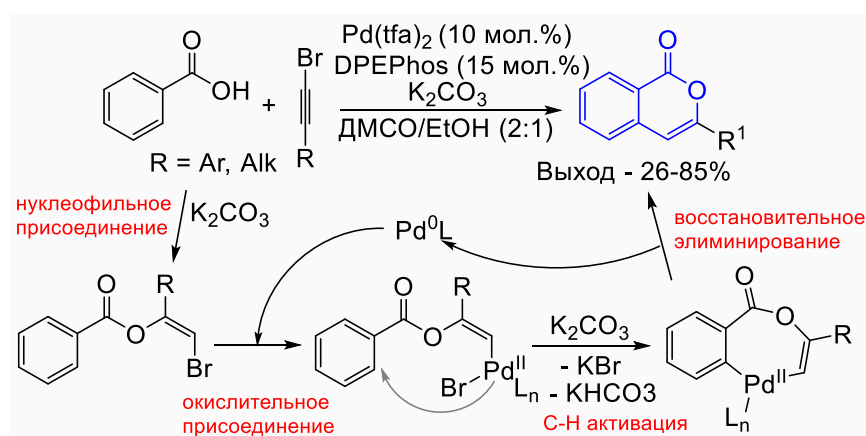


Схема 50. Pd-катализируемая реакция нуклеофильного присоединения/окислительного аннелирования через C–H активацию *орто*- положения ароматических кислот

Реакция начинается с депротонирования бензойной к-ты под действием основания и дальнейшей нуклеофильной атаки образовавшегося аниона по тройной связи, что приводит

к соответствующему бромалкenu, который далее подвергается окислительному присоединению к палладиевому комплексу. На следующем шаге каталитического цикла происходит активация C–H связи *орто*-положения ароматического кольца при содействии основания. Получившийся семичленный интермедиат подвергается восстановительному элиминированию с образованием 3-замещенного изокумарина.

Примером Pd-катализируемой реакции аннелирования, проходящей через ацильную C–H активацию, является работа группы Г. Чена (*Chen*) [159]. Авторы предполагают, что их подход основан на катализируемом палладием аннелировании *орто*-бромбензальдегида с арилдiazоэфирами, которое достигается за счет последовательности переноса карбена палладия с его дальнейшим внедрением по связи Pd–C, миграции палладия к атому кислорода и активации ацильной связи C–H, вслед за чем происходит восстановительное элиминирование семичленного промежуточного палладацикла (Схема 51). Вполне возможно, что в действительности образование семичленного интермедиата и не происходит, вместо этого имеет место быть синхронная атака енолят-иона по карбонильному атому углерода альдегидной группы и перенос гидроида на металл с последующим восстановительным элиминированием молекулы HBr. Так или иначе, данный метод позволяет получать только изокумарины, содержащие эфирную группу в 3-ем положении.

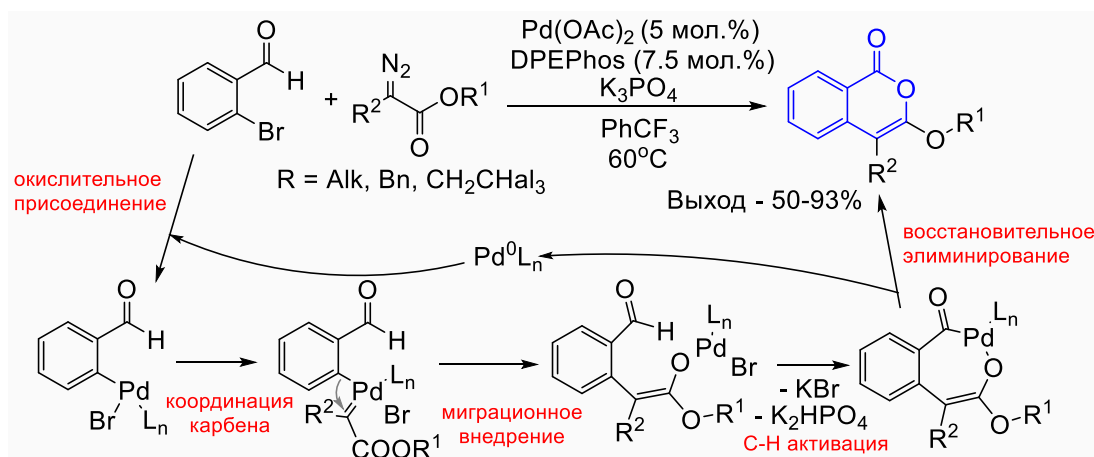


Схема 51. Pd-катализируемая реакция аннелирования орто-бромбензальдегида с арилдiazоэфирами

В заключении обсуждения реакций внутримолекулярной циклизации *орто*-алкинильных производных бензойных кислот, чтобы не выносить это в отдельные разделы, необходимо упомянуть, что существуют также единичные примеры таких реакций, катализируемых InBr_3 [160] и $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ [161].

4.2.5 Ni-катализируемые процессы

Получение изокумаринов при помощи никелевого катализа не носит общего характера и отражено лишь отдельными интересными работами. Так, первый пример Ni-катализируемого синтеза изокумаринов был опубликован в 2008 году группой японских исследователей [162]. Авторы предложили методику получения изокумаринов и α -пиронов по реакции присоединения алкинов к ангидридам через их декарбонилирование (Схема 52).

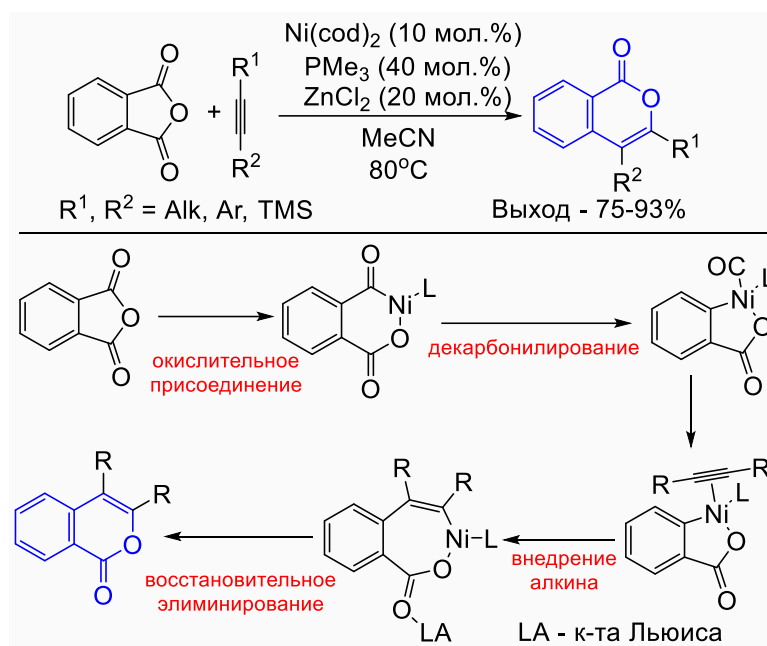


Схема 52. Ni (0) – катализируемая реакция присоединения алкинов к ангидридам через их декарбонилирование

Согласно предполагаемому механизму реакции на первой стадии происходит внедрение никеля по связи C-O в результате процесса окислительного присоединения. Дальнейшее декарбонилирование, замена CO лиганда на алкин и его внедрение по связи Ni-C приводят к образованию семичленного интермедиата. По мнению авторов роль кислоты Льюиса, в качестве которой могут выступать соли цинка (II), BPh_3 и т.п., заключается в координации с карбонильной группой семичленного цикла, которая снижает донорную способность карбоксильного лиганда и облегчает тем самым восстановительное элиминирование с образованием изокумарина. Ограничение методики заключается в использовании интернальных алкинов.

Более классический вариант синтеза изокумаринов при помощи никелевого катализа основан на внедрении атома металла по связи C-Hal в *орто*-положении от направляющей группы. Так, при использовании в качестве исходных соединений амидов ароматических кислот, в качестве продуктов реакции образуются изохромен-1-имины, кислотный гидролиз

которых приводит к образованию изокумаринов [163]. Ключевым моментом при образовании изокумаринового, а не изохинолонового каркаса в данной реакции является изомеризация пятичленного никелотрицикла перед стадией внедрения алкина, контролируемая природой фосфинового лиганда (Схема 53). Схожий процесс, основанный на активации связи C-F *орто*-фторзамещенных бензойных кислот был недавно представлен Н. Чатани (Chatani) и А. Матсуурой (Matsuura) [164].

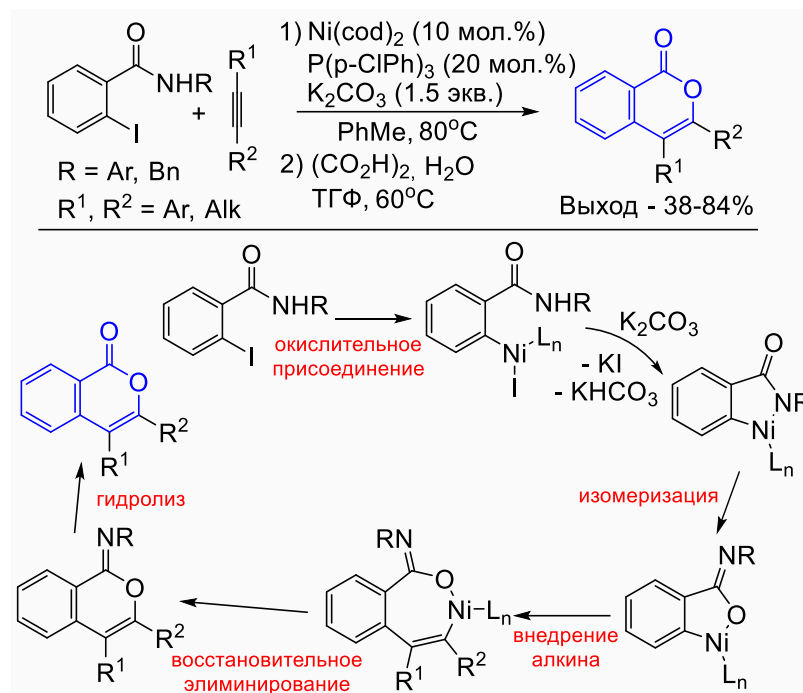


Схема 53. Ni (0) – катализируемая реакция синтеза 3,4-замещенных изокумаринов из 2-йодобензамидов и интернальных алкинов

Кроме того, в литературе есть также пример $\text{NiCl}_2/\text{dppe}$ – катализируемого синтеза изокумаринов из *орто*-2-оксипропилзамещенных арилгалогенидов [165], аналогичного палладий – катализируемому подходу (см. Схема 35, [112]). В данной методике в качестве «скрытого» источника CO используются третбутилизотиоцианид.

4.2.6 Процессы, катализируемые металлами 9-ой группы

Несмотря на то, что соединения кобальта, родия и иридия также могут быть способны к катализу уже описанных ранее реакций (к примеру, комплекс $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ катализирует процесс циклизации *орто*-алкинильных кислот с низкой селективностью [166]), данный раздел будет посвящен исключительно реакциям, проходящим через активацию C-H связи *орто*-положения ароматических субстратов. Катализируемая переходными металлами C-H активация за последние два десятилетия стала одним из наиболее широко применяемых методов синтеза благодаря своей эффективности, селективности и атомэкономичности. Эта

методика позволяет создавать разнообразные гетероциклические структуры из простых и легкодоступных исходных соединений всего за одну стадию. Основным преимуществом такого подхода является отсутствие необходимости в дополнительной модификации субстратов путем предварительного введения атомов галогена, кратных связей и т.п.

Стремительный прогресс в синтезе изокумаринов был инициирован работой японских ученых Сато (Sato) и Миуры (Miura), обнаруживших, что пентаметилциклопентадиенильный комплекс трехвалентного родия $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ при 120°C в *o*-ксилоле способен при достаточно низкой загрузке (1 мол.% комплекса / 2 мол.% Rh) аннелировать ацетилены с бензойными кислотами с образованием изокумаринов через процесс прямой C-H активации *орто*-положения без дополнительных стадий префункционализации субстратов (Схема 54) [167].

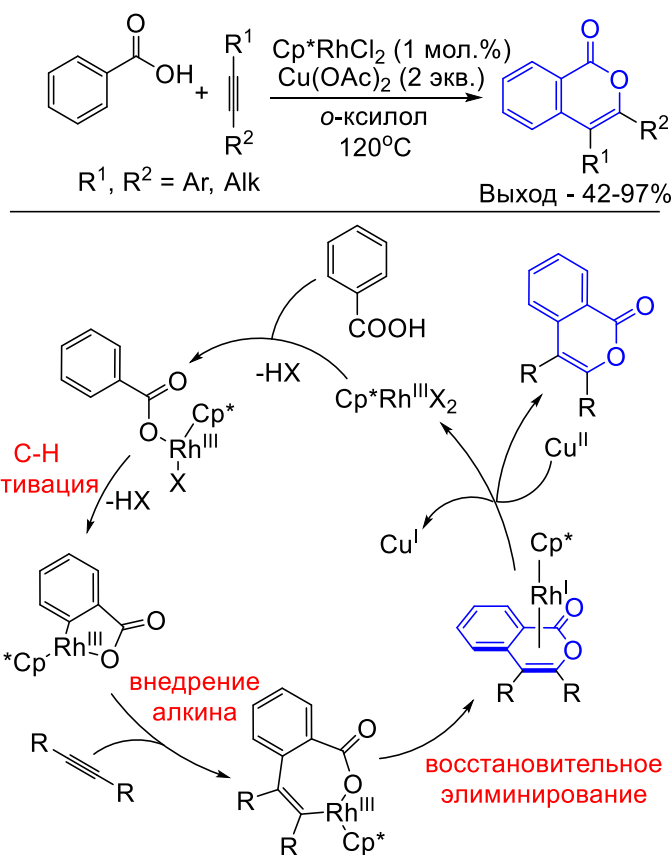


Схема 54. Rh (III) – катализируемая реакция C-H активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами

Согласно предполагаемому механизму реакции карбоксильный заместитель выполняет роль направляющей группы, определяя селективность C-H активации в *орто*-положение бензольного кольца. На первой стадии происходит координация родия по карбоксильной группе с образованием соответствующего карбоксилата. Дальнейшая C-H активация, происходящая при содействии ацетат-иона, координирующегося на родии в

результате обмена галогенидного лиганда, приводит к пятичленному родациклу. Последующее внедрение молекулы алкина дает ключевой семичленный циклический интермедиат, от природы заместителей и лигандов в котором зависит дальнейшее протекание реакции. В частности, если окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ будет достаточно, чтобы окислить промежуточный комплекс родия (I), то происходит образование изокумарина с одновременной регенерацией катализатора. Наличие пяти донорных метильных групп в циклопентадиенильном лиганде значительно облегчает этот процесс.

Интересно, что в случае использования иридиевого аналога $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ основным продуктом реакции является не изокумарин, а тетразамещенное производное нафталина (Схема 55). Образование такого продукта реакции становится возможным, если редокс потенциала окислителя оказывается недостаточно и более предпочтительным становится декарбоксилирование семичленного иридацикла с последующим внедрением второй молекулы алкина в структуру промежуточного комплекса, дальнейшее окисление которого приводит к нафталиновому продукту. Последний окислительно-восстановительный процесс во всех случаях протекает легче, поскольку в результате декарбоксилирования система теряет электронодефицитную карбоксильную группу. При этом стоит отметить, что декарбоксилирование само по себе требует повышенных температур и такой процесс был проведен авторами уже при 160°C .

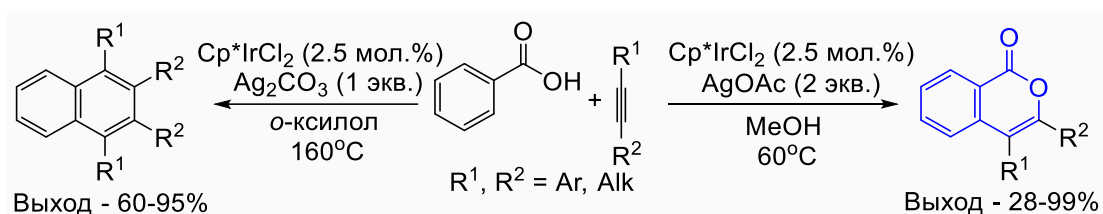


Схема 55. Ir (III) – катализируемая реакция C-H активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами

Тем не менее, при более низких температурах $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ также способен приводить к образованию изокумаринов с высокими выходами [168]. В данном случае в качестве окислителя используется ацетат серебра, в качестве растворителя – метанол, а реакция протекает уже при 60°C (Схема 55). Наилучшим образом данная методика подходит для диалкилацетиленов, в то время как диарилацетилены реагируют с более низкими выходами.

Привлекательным вариантом является использование вместо дорогостоящих комплексов родия и иридия аналогичных кобальтовых соединений. Применение комплексов Co (III) в качестве катализаторов для синтеза изокумаринов действительно возможно (Схема 56) [169], однако такой подход требует больших загрузок катализатора (10 мол.%). Механизм

реакции по своей сути не отличается от того, что описан для родия (III) и иридия (III). В качестве окислителя карбонат и ацетат серебра, а также ацетат меди демонстрируют низкую эффективность в сравнении с оксидом меди. При этом для облегчения стадии C-H активации используется добавка NaOAc в качестве источника ацетат-иона.

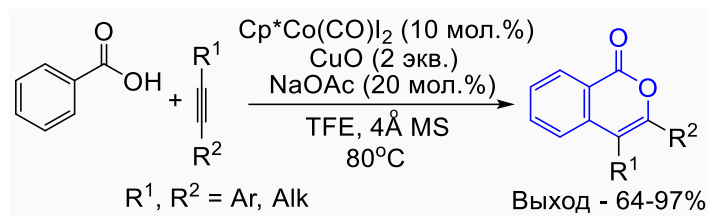


Схема 56. Co (III) – катализируемая реакция C-H активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами

Позднее Танака (*Tanaka*) с коллегами обнаружили, что введение двух электроноакцепторных групп –COOEt в циклопентадиенильный лиганд родиевого комплекса позволяет снизить температуру реакции синтеза изокумаринов до комнатной за счет облегчения стадии C-H активации вследствие повышения электрофильности родия [170].

Не смотря на все достоинства такого подхода его основным недостатком является невозможность введения в реакцию терминальных алкинов. Причиной такого ограничения служит использование в качестве окислителей солей меди и серебра, способных к образованию ацетиленидов, что приводит к дезактивации алкина и его возможной димеризации с образованием диинового производного. В связи с этим различными исследовательскими группами был произведен поиск возможности использования других внешних окислителей.

В качестве более экологичного окислителя может быть использован кислород воздуха. Первое его применение в тандеме с каталитическим количеством ацетата меди было также изучено группой Сато (*Sato*) и Миуры (*Miura*) [171]. Несмотря на высокую эффективность такого подхода для синтеза 3,4-замещенных изокумаринов, к сожалению, попытка снизить загрузку ацетата меди (II) не позволила вовлечь в реакцию терминальные ацетилены.

Совсем недавно С. Лу (*Lu*) вместе с коллегами опубликовали работу, в которой для синтеза изокумаринов из карбоновых кислот и терминальных алкинов использовали в качестве окислителя $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [172]. Однако выходы целевых продуктов оказались достаточно низкими (17-39%).

Наиболее эффективным вариантом внешнего окислителя оказались соли церия (IV). Так, в работе по Co (III) – катализируемой реакции C-H активации авторам удалось получить

3-замещенные изокумарины из терминальных алкинов с достаточно высокими выходами (Схема 57) [173]. Примечательно, что продукт образуется, но с более низким выходом, когда кислород используется в качестве единственного окислителя. В инертной атмосфере реакция протекает медленнее, что свидетельствует о том, что для получения высоких выходов продукта требуются как Ce^{IV} , так и кислород.

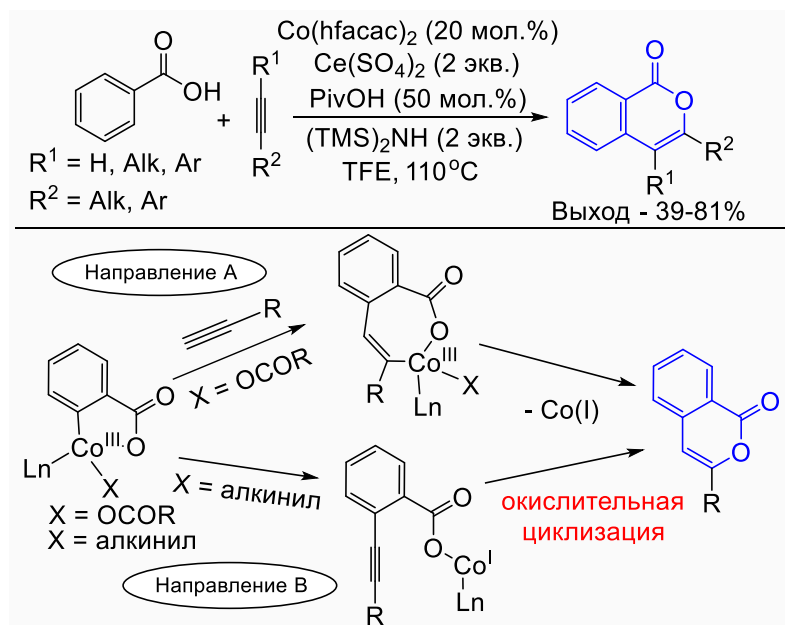


Схема 57. Co (III) – катализируемая реакция C-H активации ароматических кислот с терминальными алкинами

Авторы предполагают, что реакция протекает через промежуточный комплекс Co^{III} , образующийся в результате окисления Co(hfacac)_2 (hfacac – гексафторацетилацетонат анион) в присутствии бензойной кислоты. Далее возможны два варианта протекания реакции. Первый путь подразумевает классическое миграционное внедрение алкина с дальнейшим восстановительным элиминированием (Направление А). Второй путь возможен при образовании промежуточного алкинильного комплекса кобальта и его восстановительного элиминирования с образованием *орто*-алкинилзамещенного бензоата кобальта, подвергающегося дальнейшей внутримолекулярной окислительной циклизации (Направление В).

Кардинально другой подход к регенерации катализатора для последующих каталитических циклов в реакции получения изокумаринов через C-H активацию основан на использовании в качестве окислителя электрического тока [174]. Данный подход был также с успехом использован и в случае комплексов иридия [175]. Однако авторы не приводят информации о возможности использования терминальных алкинов в таком процессе. Тем не менее, было показано, что при использовании электрического тока удастся использовать

терминальные алкины в аннелировании амидов с образованием соответствующих 3-замещенных изохинолонов [176], что может говорить о потенциальной возможности получения и 3-замещенных изокумаринов.

Помимо разнообразных внешних источников в качестве окислителя могут выступать также пары электронов N-N, N-O и O-O связей внутри самой молекулы. Подход направляющих групп, содержащих в себе внутренний окислитель, получил широкое применение в реакциях C-H активации, и в том числе может быть применен для синтеза изокумаринов (Схема 58) [177-179].

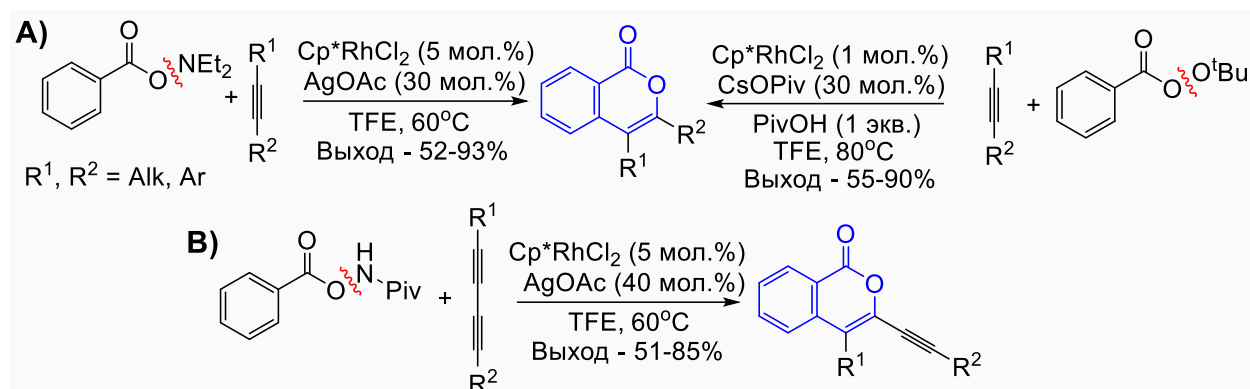


Схема 58. Rh (III) – катализируемая реакция C-H активации/аннелирования с использованием направляющих групп, играющих роль внутреннего окислителя

К сожалению, авторы данных работ также не приводят информации о возможности использования терминальных алкинов в своих условиях. При этом добавка серебра в данном случае (Схема 58А (левая часть) и Схема 58В), по-видимому, играет двойную роль – акцептора галогенид-иона для активации катализатора и источника ацетат-иона для облегчения стадии C-H активации и реокисления металлического центра. Все стадии реакции идентичны классическому механизму реакции окислительного сочетания ароматических кислот с алкинами, за исключением того, что на последнем этапе происходит разрыв связи O-O или O-N с миграцией родиевого центра на направляющую группу либо в результате процессов восстановительного элиминирования/окислительного присоединения, либо согласованно без формального изменения степени окисления металла (Схема 59).

Кроме того, связь N–O может потенциально служить общим внешним окислителем в катализируемых Cr^*M (III) реакциях окислительного сочетания, проходящих через C-H активацию. Так Х. Ванг (Wang) и его коллеги на примере реакции получения изокумаринов продемонстрировали, что органические соединения, в которых карбоксильный атом кислорода связан с NR_2 группой, могут успешно выступать в качестве внешнего окислителя

в присутствии цикlopентадиенильных комплексов металлов 9-ой группы в качестве катализаторов [180].

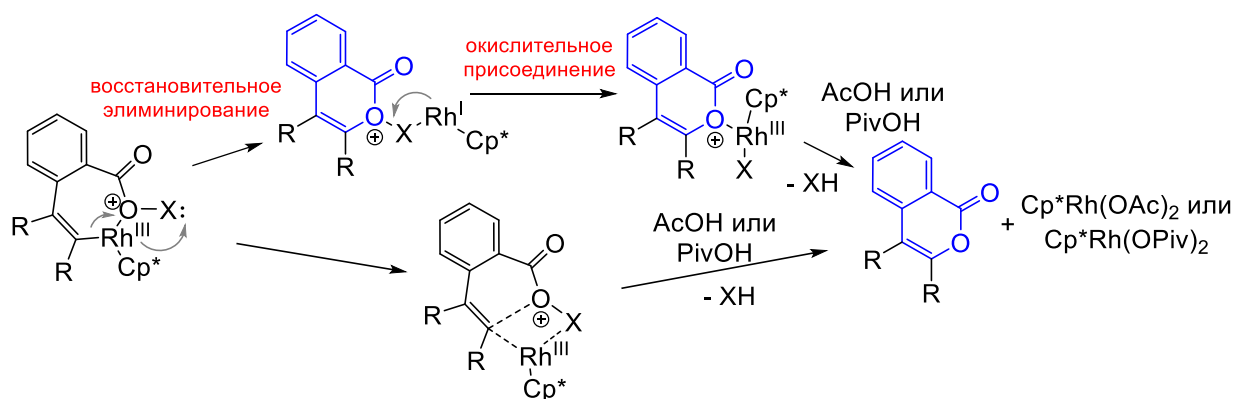


Схема 59. Предполагаемые механизмы регенерации активной каталитической частицы $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ в реакции C-H активации/аннелирования с использованием внутреннего окислителя

Вместо алкина в роли одного из партнеров по сочетанию могут выступать также геминально замещенные винилацетаты [181], диазосоединения [182-187], сульфоксоний илиды [188], а также циклические алкенилкарбонаты [189]. Многие из этих подходов могут быть использованы и для синтеза 3-замещенных изокумаринов. В последнем примере $\text{Cp}^*\text{M(III)}$ – катализируемый процесс приводит к введению 2-оксopропильного фрагмента в *орто*-положение ароматического субстрата (кислоты или амида), а дальнейшая циклизация происходит в присутствии кислотной добавки.

Наконец, несколько лет назад все та же группа Миуры (*Miura*) предложила для синтеза незамещенных в 3-ем и 4-ом положениях изокумаринов использовать винилкарбонат, который служит одновременно как источником ацетилена, так и выполняет роль внутреннего окислителя [190].

4.2.7 Процессы, катализируемые металлами 8-ой группы

Если соединения железа в синтезе изокумаринов выступают в первую очередь в качестве кислот Льюиса [191], то комплексные соединения рутения и осмия также способны катализировать реакции, проходящие через C-H активацию, аналогично комплексам металлов 9-ой группы. Большой вклад в развитие рутениевого и осмиевого катализа, в том числе в рамках синтеза изокумаринов, внесла группа Л. Аккерманна (*Ackermann*). Ими было показано, что классический рутениевый катализатор $[(p\text{-Cym})\text{RuCl}_2]_2$, способен вступать как в стандартные реакции окислительного сочетания с получением изокумаринов [192], так и, к примеру, в методики с электрохимическим окислением [193] или кислородом в качестве

единственного окислителя [194]. Кроме того, Л. Аккерманном (*Ackermann*) и коллегами была опубликована работа по синтезу изокумаринов на комплексах осмия (II) [195]. Принципиальный подход таких реакций окислительного сочетания, основанных на C-H активации, схож с процессами катализируемыми металлами 9-ой группы, вследствие чего в данном разделе будет упомянут лишь значительно отличающийся от этой идеологии пример синтеза незамещенного изокумарина.

И таковым необычным подходом к получению изокумарина можно назвать реакцию метатезиса, классическими катализаторами которой являются карбеновые комплексы рутения, также широко известные как катализаторы Граббса. Так, группа Р. Осташевски (*Ostaszewski*) в рамках своей работы по каскадной реакции трансвинилирования карбоновых кислот/метатезиса с замыканием цикла (RCM) среди прочих субстратов опубликовала также пример получения изокумарина по этой реакции (Схема 60) [196].

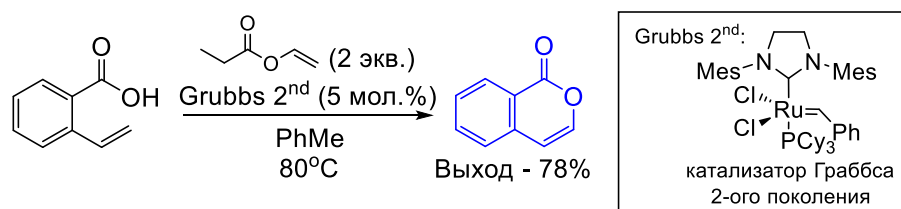


Схема 60. Каскадная реакция трансвинилирования карбоновых кислот/метатезиса с замыканием цикла (RCM)

5. Выводы из литературного обзора

Как следует из представленного литературного обзора, изокумарины, являющиеся изомерами широко изученного класса органических соединений – кумаринов, так же, как и последние обладают хорошим потенциалом в качестве структурного блока функциональных соединений для органической фотоники, демонстрирующих богатые фотофизические свойства в зависимости от природы вводимых заместителей. На данный момент наблюдается значительный рост интереса со стороны ученых в использовании производных изокумарина в создании различных компонент OLED-устройств, в том числе повышенной эффективности. Кроме того, из обзора литературы по синтетическим подходам к получению изокумаринового каркаса можно сделать вывод о том, что развитие металлокомплексного катализа за последние десятилетия спровоцировало значительный прогресс в развитии и синтетических подходов к получению изокумаринов. Так, наиболее современные и эффективные «органические» методы синтеза основаны в большинстве своем на префункционализации доступных субстратов за счет реакций, катализируемых комплексами переходных металлов. При этом самым современным, атомэкономичным и эффективным

подходом к получению производных изокумарина является реакция окислительного сочетания непосредственно ароматических кислот и интернальных ацетиленов или аналогичных им партнеров по аннелированию, проходящая через прямую C-H активацию *орто*-положения ароматических кислот.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целями настоящей работы являлись синтез и исследование фотофизических свойств органических люминофоров на основе изокумаринов. Согласно литературным данным, наиболее эффективным методом синтеза изокумаринов является Rh (III) – катализируемая реакция C-H активации ароматических кислот с алкинами. Первый и второй разделы обсуждения результатов будут посвящены изучению влияния природы поддерживающего циклопентадиенильного лиганда в структуре катализатора, а также условий реакции и природы субстратов на селективность и эффективность данной реакции в синтезе производных изокумарина. Далее будут представлены результаты изучения фотофизических свойств полученных соединений. В четвертом разделе будет рассмотрена возможность получения таких полициклических органических соединений как антрацены и пираноноизокумарины при помощи реакций C-H активации доступной терефталевой кислоты. Пятый раздел описывает возможные пути модификации изокумаринов с низкими квантовыми выходами люминесценции, способные приводить к улучшению их фотофизических свойств. В заключительном разделе обсуждения результатов приведены результаты работы по получению соединений типа донор-акцептор (Д-А) с изокумарином в качестве донорного фрагмента, потенциально способных к проявлению TADF-эффекта.

6.1 Влияние природы циклопентадиенильного лиганда в комплексах $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ и $[\text{CpRhI}_2]_n$ на селективность реакции C-H активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами

Как следует из литературного обзора, органические реакции, катализируемые переходными металлами, являются ключевым инструментом в синтезе различных гетероциклических соединений и, в частности, изокумаринов. При этом реакции окислительного сочетания ароматических кислот с алкинами, проходящие через стадию прямой C-H активации *орто*-положения ароматического субстрата являются наиболее перспективным подходом благодаря своей высокой атом-экономичности и эффективности.

Реакция протекает через координацию карбоксильной группы с атомом металла, что обеспечивает селективность дальнейшей C-H активации исключительно в *орто*-положение относительно направляющей (карбоксильной) группы. Как было упомянуто выше, впервые данный подход был предложен группой японских исследователей под руководством Т. Сато (Sato) и М. Миуры (Miura), которые показали, что пентаметилциклопентадиенильный комплекс родия (III) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ может выступать в качестве эффективного катализатора для такого рода процессов в присутствии ацетата меди (II) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в качестве окислителя, приводя к преимущественному образованию изокумаринов с незначительным количеством

побочных продуктов – тетра-замещенных нафталинов (3-14%) [167] (Схема 61А). Кроме того, ранее в нашей лаборатории А.Р. Кудиновым и Д.А. Логиновым было продемонстрировано на одном примере с использованием толана в качестве алкина, что родиевый комплекс с незамещенным циклопентадиенильным лигандом $[\text{CpRhI}_2]_n$ в той же реакции в аналогичных условиях селективно дает только 1,2,3,4-тетрафенилнафталин [197] (Схема 61В).

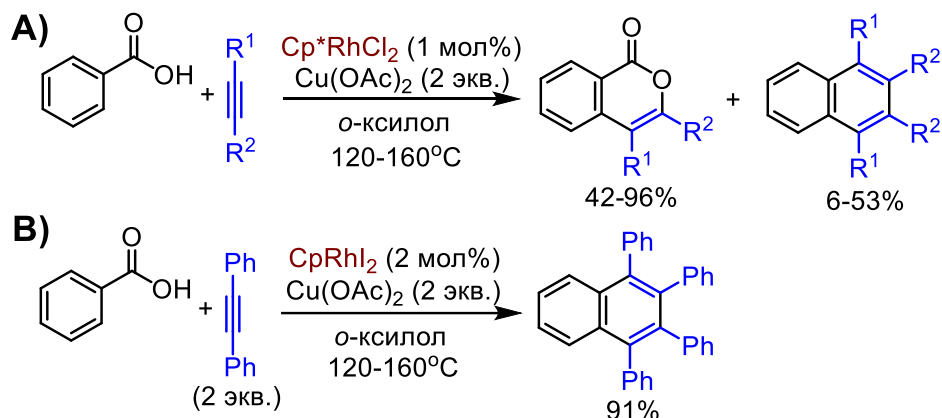


Схема 61. Реакции окислительного сочетания бензойной кислоты с алкинами в присутствии Cp^*RhCl_2 (А) и CpRhI_2 (В)

В рамках данной диссертационной работы такой подход с использованием Rh (III) – катализируемой C–H активации планировалось использовать в синтезе органических флуорофоров, в первую очередь содержащих изокумариновый фрагмент.

С целью установления факторов, влияющих на селективность реакции, было проведено сравнительное исследование каталитического поведения 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 *o*-ксилоле в присутствии ацетата меди (II) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в качестве окислителя – *Условия А*) (Схема 62).

Каталитические реакции проводились в инертной атмосфере при кипячении в соответствующем растворителе в присутствии двух эквивалентов $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, наличие которого необходимо в реакционной смеси для реокисления Rh^{I} в Rh^{III} , принимая во внимание, что $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ является одноэлектронным окислителем. Однако по мере прохождения каталитического процесса реакционная смесь претерпевает заметное изменение цвета, вызванное образованием металлической меди Cu^0 . Предположительно это происходит в результате диспропорционирования образующейся в результате восстановления Cu^{I} до Cu^{II} и Cu^0 . Таким образом, успешное протекание каталитического процесса в большинстве случаев можно контролировать визуально по изменении цвета

реакционной смеси с сине-зелёного на оранжево-красный. Также хорошим инструментом для мониторинга протекания реакции с образованием изокумарина является ЯМР-спектроскопия, поскольку изокумарины обладают характерным сигналом в области 8.0 м.д., соответствующим протону в 8-ом положении изокумаринового каркаса.

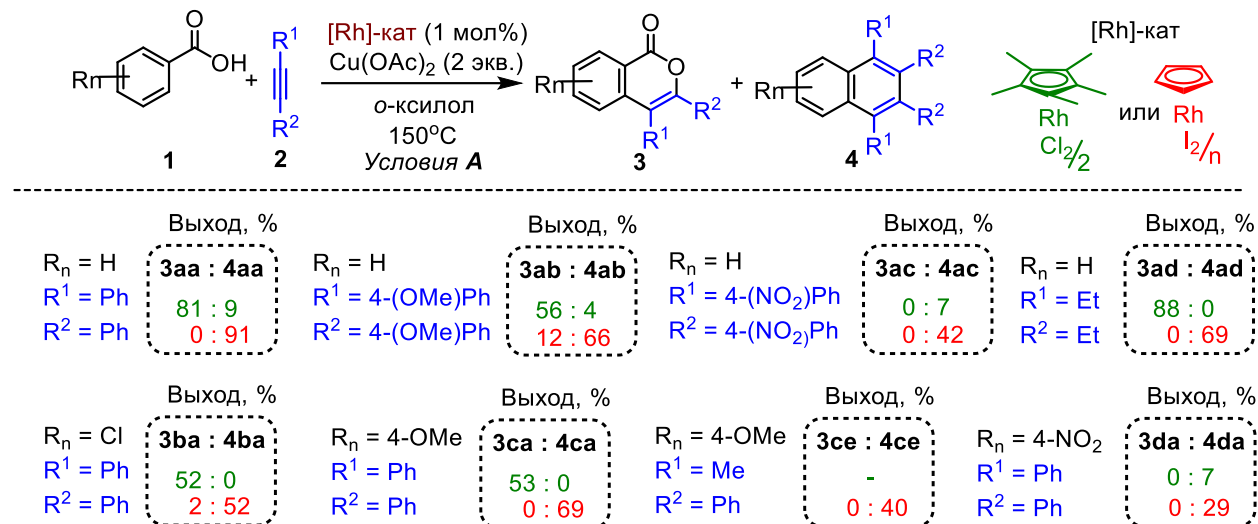


Схема 62. Реакция окислительного сочетания производных бензойной кислоты **1a-d** с алкинами **2a-e** в присутствии Cp^*RhCl_2 (выходы указаны зелёным цветом) или $CpRhI_2$ (выходы указаны красным цветом) в стандартных условиях (Условия А)

В ходе исследования на широком круге субстратов было установлено, что в соответствии с пионерскими работами [167, 197] в случае обычной бензойной кислоты, а также ее производных с различными заместителями в ароматическом кольце хемоселективность реакции сильно зависит от природы циклопентадиенильного лиганда в комплексе родия (Схема 62). Так, в случае с обладающим ярко выраженными донорными свойствами пентаметилированным лигандом преимущественным продуктом реакции оказываются производные изокумарина, а в случае незамещенного Cp -лиганда основным продуктом являются нафталины, образующиеся в результате декарбоксилирования и дальнейшего внедрения второй молекулы алкина. Нельзя не отметить, что во многих случаях выходы целевых соединений достаточно низкие, особенно в случае наличия в субстратах акцепторной NO_2 -группы. К примеру, в реакции **1d** с **2a** при использовании $[CpRhI_2]_n$ в качестве катализатора выход нафталина **4da** составил 29%, а аналогичная реакция с $[Cp^*RhCl_2]_2$ и вовсе не приводит к образованию изокумарина **3da**. Схожая картина наблюдалась и для содержащего акцепторные NO_2 -группы в *para*-положениях дифенилацетилена **2c** (при использовании $[CpRhI_2]_n$ выход соответствующего нафталина **4ac** – 42%, при использовании $[Cp^*RhCl_2]_2$ образование изокумарина **3ac** не наблюдалось).

В рамках изучения области применимости данной реакции в качестве субстратов были также исследованы полиароматические карбоновые кислоты, такие как 1-нафтольная **1e**, дибензофуран-4-карбоновая **1f**, флуорен-1-карбоновая **1g** и 1-пиренкарбоновая **1h** кислоты (Схема 63). Неожиданным оказалось то, что, хотя комплекс $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ должен способствовать образованию изокумаринов, реакция дибензофуран-4-карбоновой кислоты **1f** с дифенилацетиленом **2a** приводит к образованию нафталина **4fa** в качестве единственного продукта (выход – 57%).

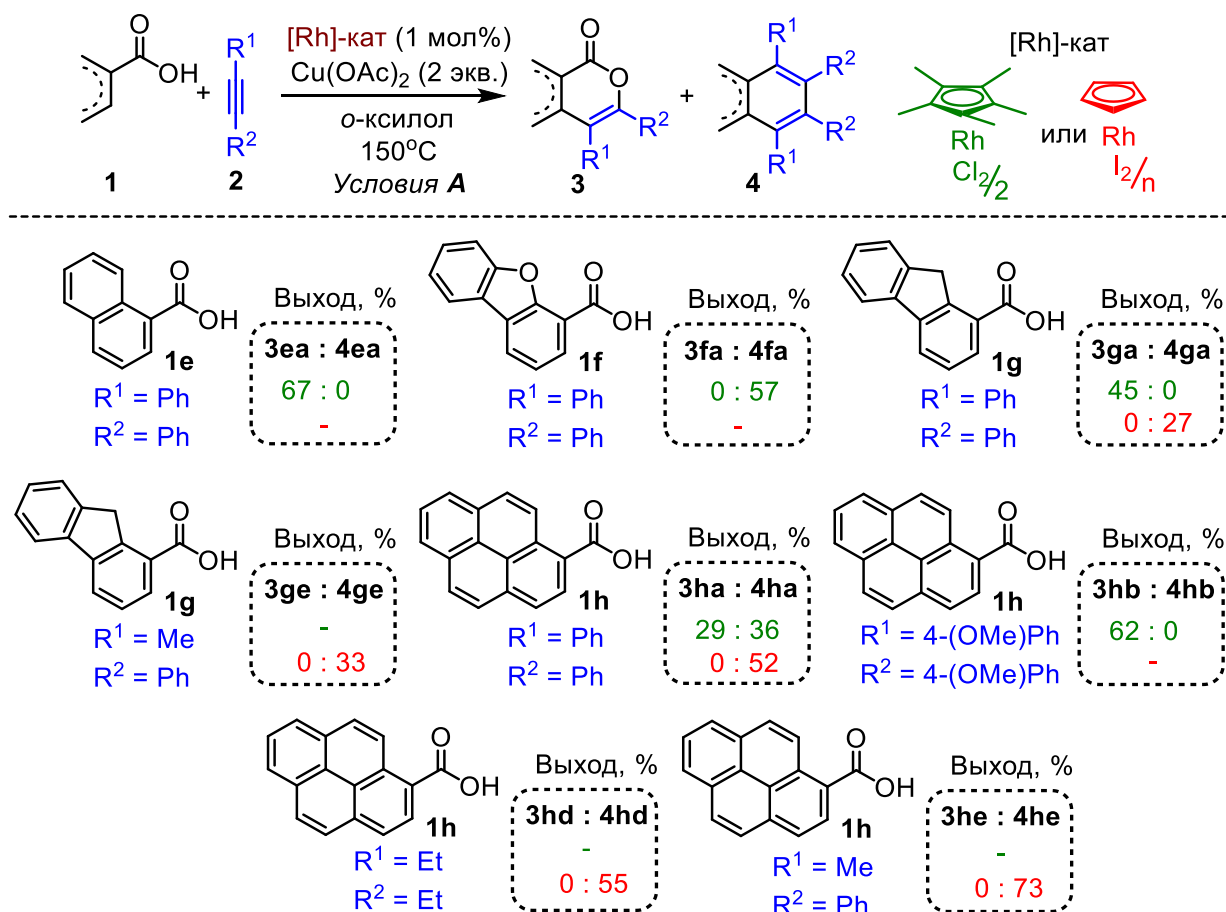


Схема 63. Реакция окислительного сочетания полиароматических карбоновых кислот **1e-h** с алкинами **2a,b,d,e** в присутствии Cr^*RhCl_2 (выходы указаны зелёным цветом) или CrRhI_2 (выходы указаны красным цветом) в стандартных условиях (Условия А)

В то же время $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ -катализируемая реакция 1-пиренкарбоновой кислоты **1h** с дифенилацетиленом **2a** проявляет крайне низкую селективность, приводя к смеси двух соединений с преимущественным образованием продукта внедрения двух молекул алкина (выход **3ha** – 29%, выход **4ha** – 36%). Однако использование более донорного алкина **2b** приводит к селективному образованию изокумарина **3hb** с выходом 62%. При использовании $[\text{CrRhI}_2]_n$ в реакциях **1h** со всеми протестированными алкинами **2a, 2d** и **2e** происходит

исключительно образование продуктов внедрения двух молекул ацетилена с выходом 52-73%.

Строение продуктов **3ga** и **4he** было установлено при помощи метода рентгеноструктурного анализа (РСА) (Рисунок 21). Оба соединения представляют собой плоские полиароматические структуры, в которых фенильные заместители находятся в скрученном состоянии относительно плоскости молекулы (двугранные углы равны 27.5° и 80.2° для **3ga**, а также 70.5° и 77.6° для **4he**, соответственно).

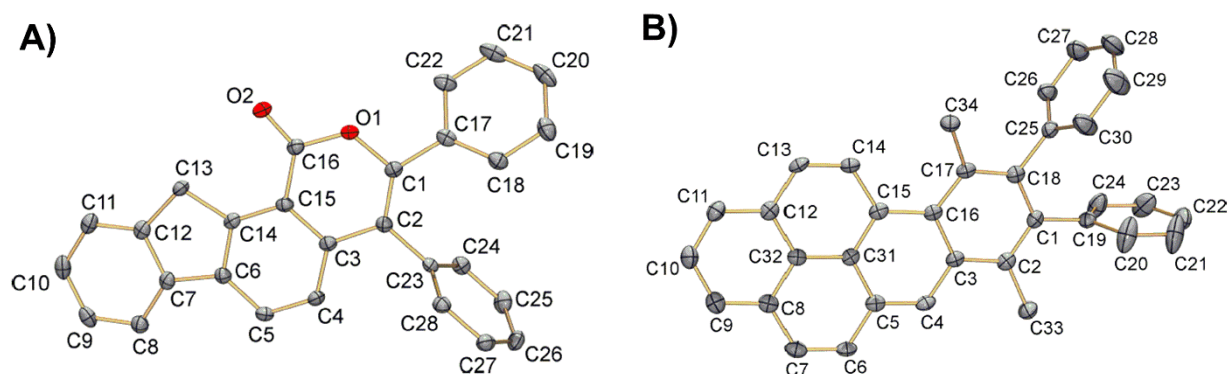


Рисунок 21. (А): Структура **3ga**. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å) и двугранные углы (°): O1-C16 1.369(2), O1-C1 1.389(2), O2-C16 1.210(2), C23-C2 1.496(2), C17-C1 1.479(2), $\angle$ O1-C1-C17-C22 27.5°, $\angle$ C1-C2-C23-C24 80.2°. (В): Структура **4he**. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å) и двугранные углы (°): C1-C2 1.374(3), C1-C18 1.422(3), C17-C18 1.385(3), C2-C3 1.432(3), C16-C17 1.432(3), C3-C16 1.430(3), C2-C33 1.506(3), C17-C34 1.511(3), $\angle$ C1-C18-C25-C26 70.5°, $\angle$ C18-C1-C19-C20 77.6°

6.2 Оптимизация условий реакции для электронодефицитных субстратов

Стоит отметить, что результаты, полученные на первом этапе, подтверждают следующую из литературных данных [162] тенденцию о том, что данная каталитическая реакция С-Н активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами в *Условиях А* хорошо работает в случае электронодонорных субстратов и соединений с заместителями, проявляющими промежуточные донорно-акцепторные свойства. В то же время введение сильных электроноакцепторных заместителей, таких как NO₂-группа, приводит к резкому снижению эффективности использованного подхода, как в случае синтеза производных изокумарина, так и при получении полиароматических углеводородов путем внедрения в молекулу продукта двух эквивалентов алкина.

В связи с этим на следующем этапе работы была поставлена задача произвести оптимизацию условий реакции для электронодефицитных субстратов. Исходя из представлений о механизме реакции, опубликованных ранее в литературе, а также полученных на первом этапе работы данных можно сделать предположение о том, что резкое снижение выходов в реакциях с электронодефицитными исходными соединениями связано с затруднением стадий восстановительного элиминирования и окисления промежуточного комплекса Rh^I за счет наличия акцепторных групп, стягивающих электронную плотность с атома металла. Подобным образом можно объяснить и изменение хемоселективности реакции при переходе от пентаметилированного поддерживающего Cr^* лиганда к незамещенному Cr (Схема 64). Наличие пяти донорных метильных групп в циклопентадиенильном лиганде значительно облегчает окисление внешним окислителем, в роли которого выступает соль двухвалентной меди $Cu(OAc)_2$. Напротив, в случае незамещенного циклопентадиенильного лиганда окисление на данной стадии не происходит; вместо этого предпочтительным становится процесс декарбоксилирования промежуточного интермедиата **IM-1** с образованием промежуточного продукта **IM-2**. Введение второй молекулы алкина и последующее окисление приводят к образованию нафталина. Во всех случаях последний окислительно-восстановительный процесс должен протекать легче, чем первый, поскольку в результате декарбоксилирования система теряет электронодефицитную карбоксильную группу. Тем не менее, важно отметить, что сам по себе процесс декарбоксилирования, по-видимому, требует более высоких температур.

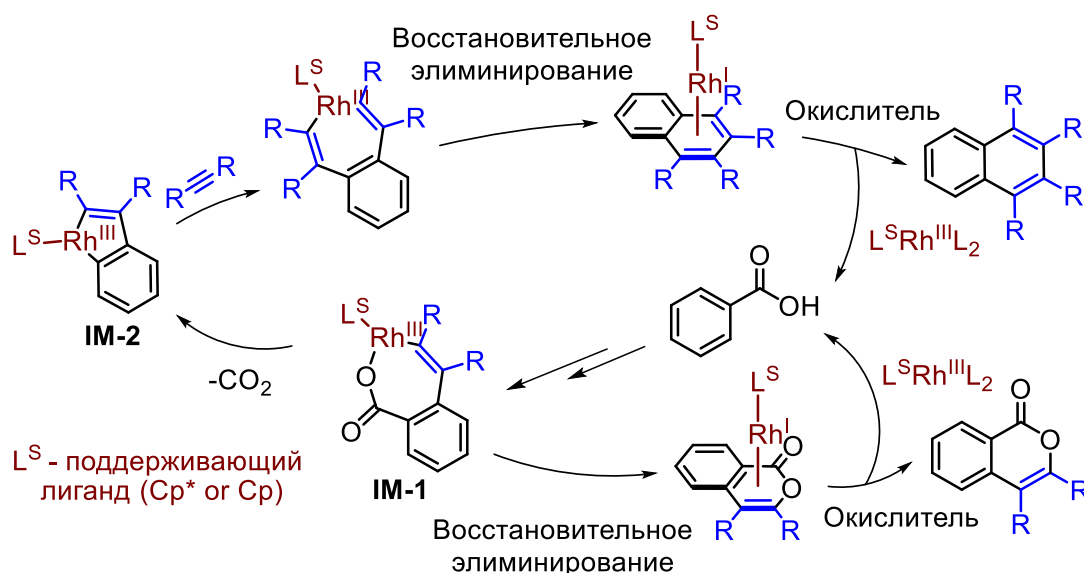


Схема 64. Предполагаемый механизм $Rh(III)$ — катализируемой реакции C-H активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами в присутствии поддерживающего лиганда различной природы

На основе данного предположения о ключевой роли окислительно-восстановительных процессов с участием родациклических интермедиатов **IM-1** и **IM-2**, зависящих как от донорно-акцепторных свойств субстратов и поддерживающего лиганда, так и внешнего окислителя было принято решение о проведении оптимизации условий реакции путем изменения природы растворителя и окислителя.

Поиск оптимальных условий мы начали с замены *o*-ксилола на более полярный ДМФА в качестве растворителя (*Условия А* и *В* соответственно). В качестве первого электронодефицитного субстрата для тестирования была выбрана изоникотиновая кислота **1i**. Было обнаружено, что использование ДМФА для реакции **1i** с толаном **2a** значительно повышает эффективность и селективность каталитического процесса (Схема 65). Если в *Условиях А* нами была получена смесь двух продуктов **3ia** и **4ia** с выходами 27% и 12% соответственно, то использование *Условий В* позволило селективно получить изокумарин **3ia** в качестве единственного продукта реакции. Выход при этом составил 74%. Вероятно, положительный эффект использования ДМФА обусловлен более высокой растворимостью ацетата меди (II) Cu(OAc)₂ в этом растворителе по сравнению с *o*-ксилолом, а также возможным увеличением его окислительного потенциала, связанным с различием в сольватационных эффектах [199].

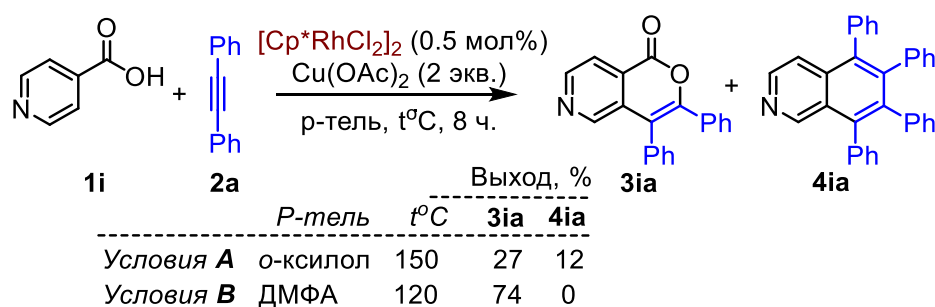


Схема 65. Влияние природы растворителя на реакцию С-Н активации/аннелирования изоникотиновой кислоты **1i** с алкином **2a** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$

При этом стоит отметить, что введение в данную реакцию пиколиновой кислоты **1j**, являющейся изомером **1i** с атомом азота в *орто*-положении, а также ее N-оксида или пиазин-2-карбоновой кислоты **1k**, не привело к ожидаемым продуктам. Это связано со способностью таких субстратов к образованию стабильных 18-ти электронных *N,O*- или *O,O*-хелатных комплексов родия, что приводит к деактивации катализатора. На примере пиколиновой кислоты **1j** нами был выделен комплекс состава $\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{N},\text{O-picolinic acid})$ в результате замены галогенидного лиганда по реакции с эквимольным количеством $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в дихлорэтано при комнатной температуре (Схема 66). Строение данного комплекса было установлено при помощи метода рентгеноструктурного анализа (РСА).

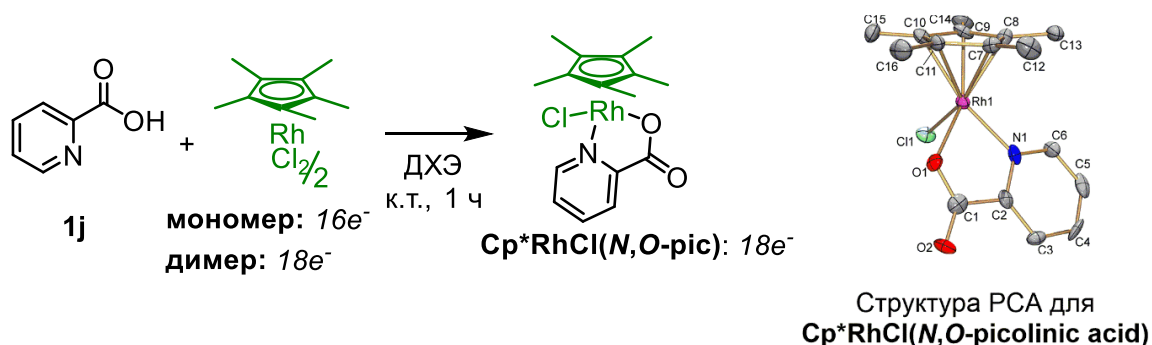


Схема 66. Образование стабильного комплекса $\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{O},\text{N-picolinic acid})$ из пикколиновой кислоты **1j** и эквивалентного количества $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, а также структура данного комплекса, полученная методом PCA. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1–Cl1 2.405(2), Rh1–O1 2.107(6), Rh1–N1 2.099(8), Rh1–C7 2.155(9), Rh1–C8 2.130(9), Rh1–C9 2.142(9), Rh1–C10 2.136(10), Rh1–C11 2.168(9), C1–O1 1.273(10), C1–O2 1.221(11), C1–C2 1.520(12), C2–N1 1.372(11).

В *Условиях В* также были протестированы реакции с участием 1-пиренкарбоновой кислоты **1h** (Схема 67). Селективный синтез продуктов её аннелирования для дальнейшего изучения их фотофизических свойств был крайне важной задачей ввиду богатых люминесцентных свойств подобных полиароматических соединений.

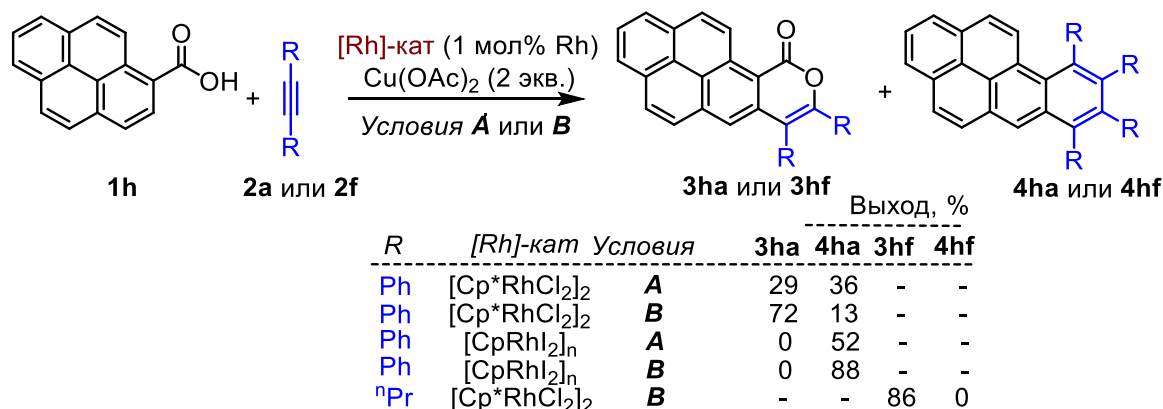


Схема 67. Реакция C-H активации/аннелирования 1-пиренкарбоновой кислоты **1h** с алкинами **2a** и **2f** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ или $[\text{CpRhI}_2]_n$ в зависимости от условий проведения

Так, использование *Условий В* в сравнении с *Условиями А* позволило значительно увеличить селективность и эффективность процесса образования изокумаринового производного **3ha** из **1h** и **2a** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (выход **3ha** составил 72%), а также увеличить выход продукта присоединения двух молекул алкина **4ha** до 88% в присутствии $[\text{CpRhI}_2]_n$ (Схема 67). При переходе к октину-4 **2f** реакция, катализируемая родиевым

комплексом с пентаметилированным лигандом, и вовсе приводит к образованию изокумарина **3hf** в качестве единственного продукта реакции с выходом 86%.

Несмотря на достигнутый положительный эффект, оказалось, что в случае с электронодефицитными субстратами с сильными акцепторными заместителями (NO_2 и др.) простая замена растворителя не приводит к достижению достаточной эффективности изучаемой каталитической реакции. Поэтому в последующих примерах нам пришлось провести дальнейшую оптимизацию условий проведения реакции и перейти от ацетата меди (II) к солям серебра в качестве окислителя, поскольку пара $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^0$ имеет более высокий окислительный потенциал, чем $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$.

В ходе исследования было обнаружено, что, хотя проведение окислительного сочетания толана **2a** с 4-нитробензойной кислотой **1d**, проявившей крайне низкую реакционную способность в *Условиях А*, в *Условиях В* приводит к изменению хемоселективности процесса в сторону преимущественного образования изокумарина **3da** с выходом 24%, общая конверсия в реакции остается достаточно низкой (Схема 68). При этом замена $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ на более сильный окислитель Ag_2CO_3 (*Условия С*) приводит к значительному увеличению общего выхода продуктов реакции. Однако стоит отметить, что селективность реакции остается низкой: выходы изокумарина **3da** и нафталина **4da** составили 56% и 33%, соответственно.

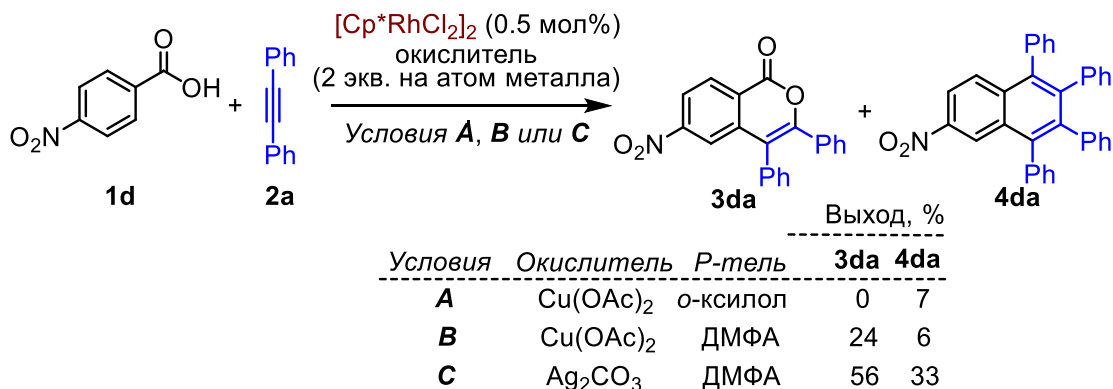


Схема 68. Реакция С-Н активации/аннелирования 4-нитробензойной кислоты **1d** с толаном **2a** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в зависимости от условий проведения

В случае бензойной кислоты **1l** с таким акцепторным заместителем в *пара*-положении, как трифторметильная группа, протекание реакции в *Условиях А* приводит к образованию смеси продуктов **3la** и **4la** в соотношении 2.5 к 1 и высоким общим выходом 88% (Схема 69). Простая замена растворителя (*Условия В*) не оказывает положительного влияния на селективность процесса, однако переход к использованию Ag_2CO_3 в качестве окислителя (*Условия С*) приводит к увеличению доли изокумаринового продукта (соотношение **3la** и **4la** составило 8 к 1). Увеличение селективности можно объяснить более

высоким окислительным потенциалом Ag_2CO_3 , что благоприятствует протеканию стадии восстановительного элиминирования и дальнейшего реокисления катализатора.

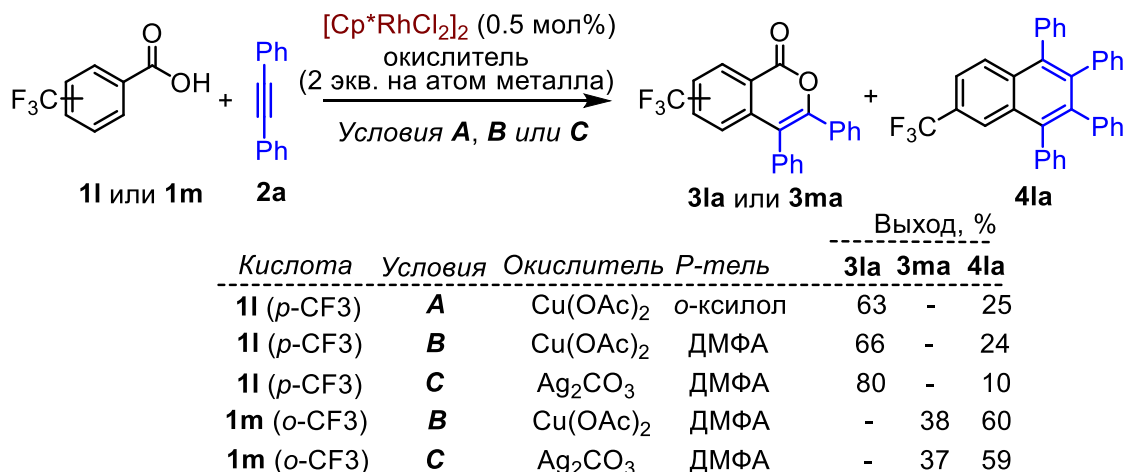


Схема 69. Реакция C-H активации/аннелирования CF₃-замещенных кислот **1l** и **1m** с толаном **2a** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в зависимости от условий проведения

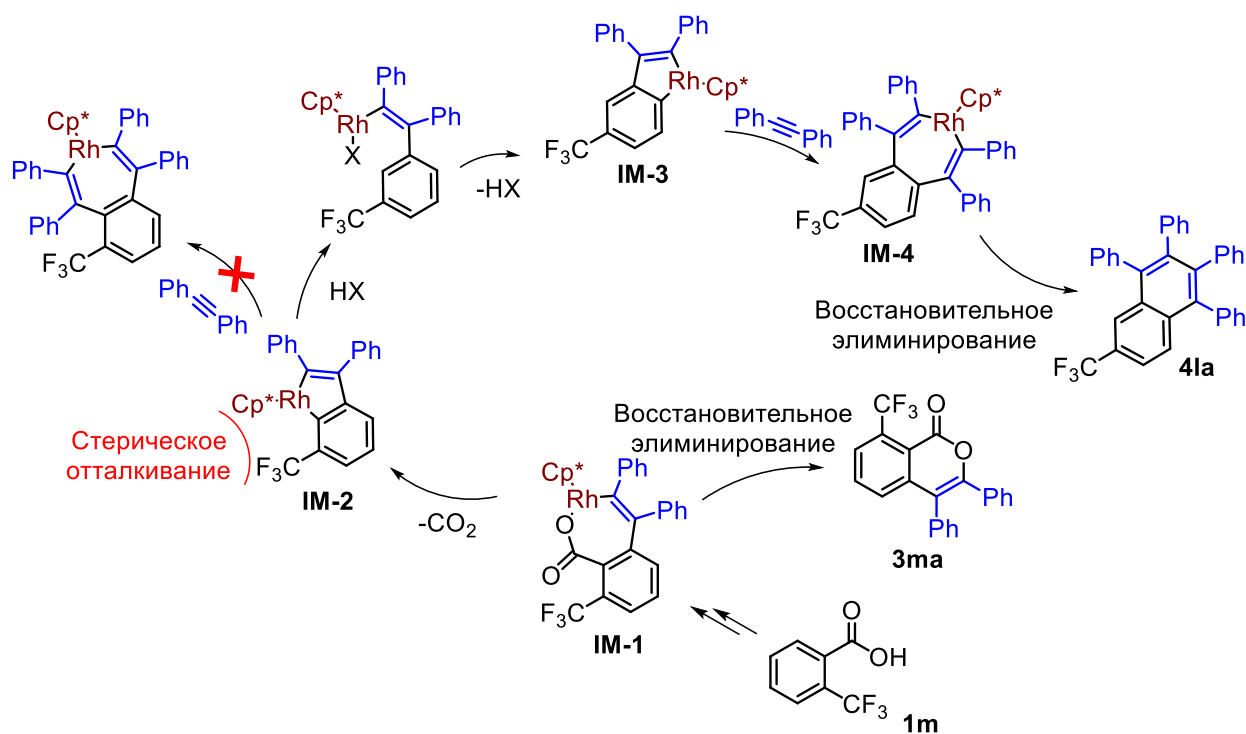
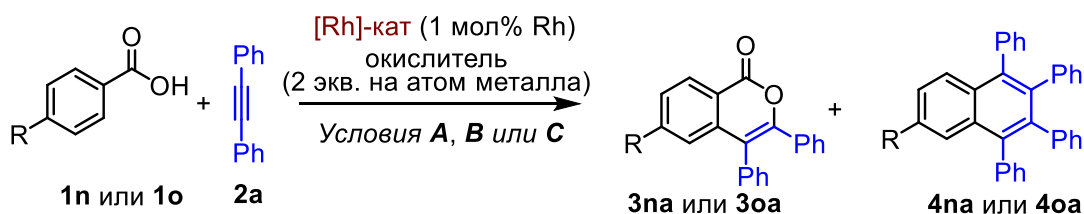


Схема 70. Предполагаемый механизм Rh (III) – катализируемой реакции C-H активации/аннелирования **1m** и **2a** с преимущественным образованием 6-(CF₃)-замещенного нафталина **4la**

Интересно, что при этом другой региоизомер – 2-(трифторметил)бензойная кислота **2m** реагирует с **2a** как в *Условиях B*, так и *Условиях C* без изменения селективности процесса (выход **3ma** – 38%, выход **4la** – 60%). Надо отметить, что основным продуктом реакции в данном случае является производное нафталина **4la** с CF₃-группой в 6-ом положении, образование которого в качестве термодинамически более стабильного изомера по

сравнению с 5-замещенным производным происходит в результате перегруппировки, происходящей перед стадией внедрения второй молекулы алкина (Схема 70).

При сравнении эффективности и селективности реакции окислительного сочетания электронодефицитных 4-цианобензойной **1n** и 4-(этоксикарбонил)бензойной кислот **1o** с дифенилацетиленом **2a** было обнаружено, что изменение силы окислителя оказывает влияние в бóльшей степени на реакции, катализируемые комплексом $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, в сравнении с $[\text{CpRhI}_2]_n$ (Схема 71). Так, в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и катализатора $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ образуется смесь изокумарина **3na** и нафталина **4na** в соотношении близком к 1 : 1 с общим выходом 71%, а также смесь изокумарина **3oa** и нафталина **4oa** в соотношении 1.5 : 1 с общим выходом всего 35%. При переходе к Условиям **С** в случае комплекса $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ происходит заметное увеличение доли изокумаринов в образующихся смесях. В то же время реакции, катализируемые $[\text{CpRhI}_2]_n$, оказались малочувствительны к силе окислителя и продемонстрировали ту же региоселективность и низкие выходы продуктов в Условиях **С**. Примечательно также, что реакция 4-цианобензойной кислоты **1n** в Условиях **А** сопровождается побочным образованием 6,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенилнафталина, образующегося в результате двукратной прямой С-Н активации растворителя *о*-ксилола, а также образованием малых количеств 5-(циано)-1,2,3,4-тетрафенилнафталина, что может быть связано с координирующей способностью циано- группы, благоприятствующей перегруппировке, обратной той, что наблюдалась в случае **1m** (см. Схему 69).



Кислота	[Rh]-кат	Условия	Окислитель	Р-тель	Выход, %			
					3na	4na	3oa	4oa
1n (R = CN)	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	A	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	<i>о</i> -ксилол	36	35	-	-
1n (R = CN)	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	C	Ag_2CO_3	ДМФА	62	15	-	-
1n (R = CN)	$[\text{CpRhI}_2]_n$	A	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	<i>о</i> -ксилол	43	3	-	-
1n (R = CN)	$[\text{CpRhI}_2]_n$	C	Ag_2CO_3	ДМФА	40	16	-	-
1o (R = COOEt)	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	B	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	ДМФА	-	-	22	13
1o (R = COOEt)	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	C	Ag_2CO_3	ДМФА	-	-	78	17
1o (R = COOEt)	$[\text{CpRhI}_2]_n$	B	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	ДМФА	-	-	0	13
1o (R = COOEt)	$[\text{CpRhI}_2]_n$	C	Ag_2CO_3	ДМФА	-	-	0	23

Схема 71. Реакция С-Н активации/аннелирования ароматических кислот **1n** и **1o** с толаном **2a** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ или $[\text{CpRhI}_2]_n$ в зависимости от условий проведения

Интересным субстратом для реакции окислительного сочетания с алкинами являются многоосновные ароматические кислоты, способные претерпевать аннелирование по нескольким направляющим карбоксильным группам. Так, ранее в нашей лаборатории в качестве модельной реакции было изучено сочетание терефталевой кислоты **1p** с толаном **2a** [198]. При использовании *Условий А* оказалось, что реакция в присутствии $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ проходит с образованием полиароматического изокумарина **4pa** в результате внедрения трех молекул алкина (выход – 15%). При этом использование карбоната серебра (I) в качестве окислителя в *о*-ксилоле не меняет селективности реакции (выход **4pa** – 19%). В рамках настоящей диссертационной работы нами было обнаружено, что замена растворителя на ДМФА (*Условия В*) в данной реакции приводит к появлению незначительного количества ненаблюдавшегося ранее продукта внедрения двух молекул толана – пираноноизокумарина **3pa** (выход **3pa** – 8%, выход **4pa** – 25%) (Схема 72). Использование *Условий С* позволило достичь высокой конверсии с образованием смеси **3pa** и **4pa** в соотношении 1 к 2 с общим выходом 96%.

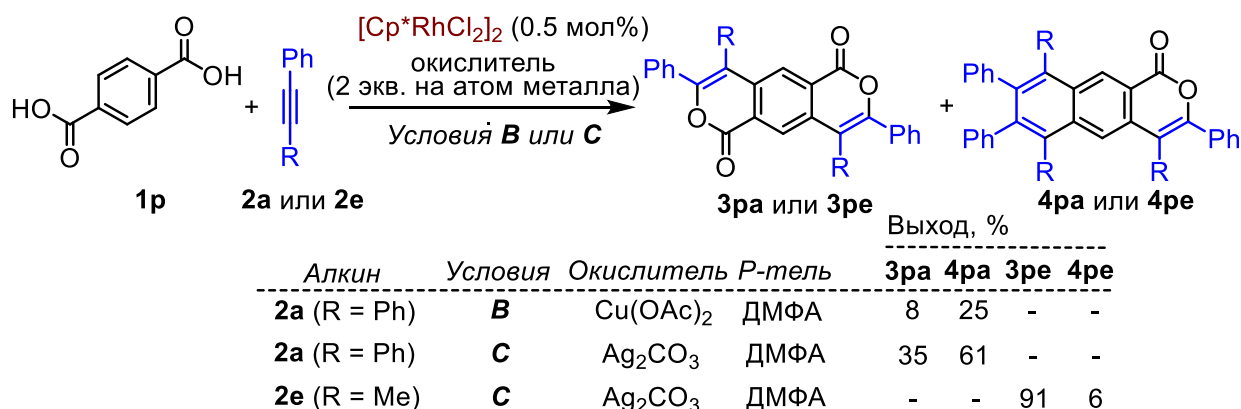


Схема 72. Реакция C-H активации/аннелирования терефталевой кислоты **1p** с алкинами **2a** и **2e** в присутствии $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ в зависимости от условий проведения

Стоит при этом отметить, что реакция оказалась нечувствительна к концентрации алкина в реакционной смеси. Так, при варьировании соотношения **1p/2a** в диапазоне от 1:1 до 1:4, каждый раз образовывалась смесь продуктов в соотношении 1 к 2 с выходом близком к количественному в расчете на субстрат, находящийся в недостатке (Таблица 1). При этом также интересно отметить, что даже при добавлении четырех эквивалентов алкина не наблюдалось образование окта-замещенного антрацена, как продукта аннелирования четырех молекул алкина с терефталевой кислотой (даже в присутствии $[\text{CrRhI}_2]_n$ в качестве катализатора). В то же время в результате аналогичной реакции с более донорным алкином – фенилпропином **1e** основным продуктом реакции является уже пираноноизокумарин **3pe** (выход 91%), а полиароматический изокумарин **4pe** образуется лишь в малых количествах

(6%) (Схема 72). К сожалению, оказалось, что такие многоосновные кислоты как бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота не вступают в данную реакцию С-Н активации/аннелирования.

Таблица 1. Соотношение продуктов реакции С-Н активации/аннелирования терефталевой кислоты **1p** с толаном **2a** в зависимости от концентрации алкина

Катализатор	Соотношение 1p/2a	Общий выход, %	Соотношение продуктов 3pa/4pa
$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	1 : 1	90	1 : 2
$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	1 : 2	96	1 : 1.8
$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	1 : 3	91	1 : 2
$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	1 : 4	86	1 : 1.9
$[\text{CpRhI}_2]_n$	1 : 4	15	только 4pa

В отличие от производных бензойной кислоты с акцепторными заместителями, оптимизация условий (переход к *Условиям С*) для которых в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ приводила к увеличению селективности образования изокумаринового производного в качестве основного продукта каталитической реакции, в случае таких гетероциклических кислот как кумалевая **1r** и кумарин-3-карбоновая **1s** добиться преимущественного образования изокумарина не удастся. Так в результате $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ -катализируемой реакции кумалевой кислоты **1r** с **2a** в *Условиях В* образуется изокумарин **3ra** с выходом 20% и кумарин **4ra** с выходом 14% (Схема 73).

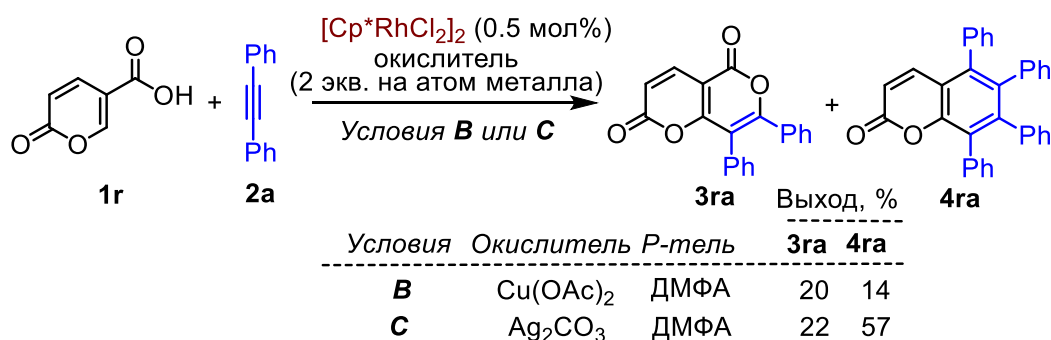


Схема 73. Реакция С-Н активации/аннелирования кумалевой кислоты **1r** с толаном **2a** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в зависимости от условий проведения

Переход к *Условиям С* приводит к увеличению степени образования именно последнего (выход **4ra** – 57%). В то же время в $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ -катализируемой реакции кумарин-3-карбоновой кислоты **1s** с **2a** в *Условиях А* или *С* не происходит образования ни продукта **3sa**, ни продукта **4sa** (Схема 74). Вместо этого в *Условиях А* было обнаружено протекания процесса аннелирования растворителя – *о*-ксилола с дифенилацетиленом **2a** с

выходом 17% (продукт - 6,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенилнафталин), а в *Условиях С* был выделен только незамещенный кумарин, образовавшийся в результате декарбоксилирования исходной кислоты. Однако замена катализатора на $[\text{CpRhI}_2]_n$ позволила получить **4sa** с хорошим выходом (62%).

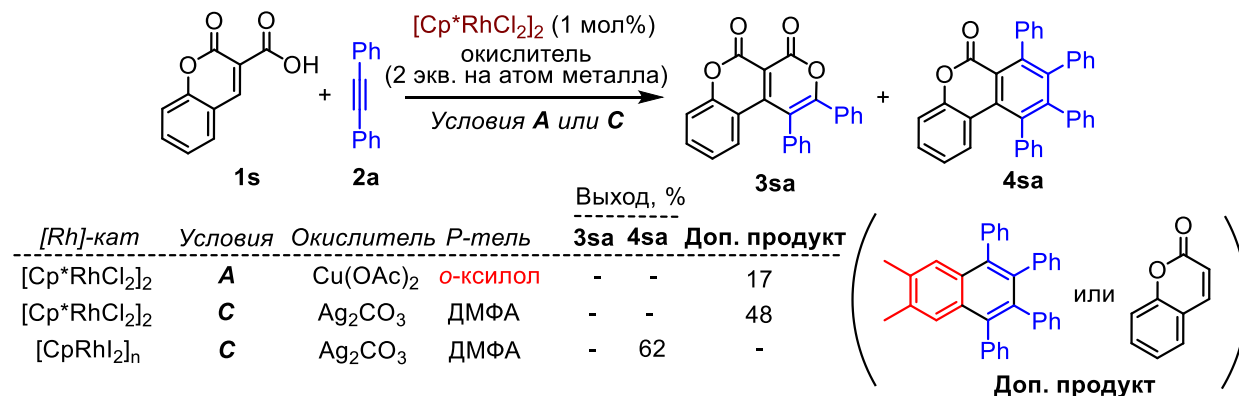


Схема 74. Реакция C-H активации/аннелирования кумарин-3-карбоновой кислоты **1s** с толаном **2a** в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ или $[\text{CpRhI}_2]_n$ в зависимости от условий проведения

Строение продуктов **3ia**, **3da** и **4ra** было установлено при помощи метода рентгеноструктурного анализа (РСА) (Рисунки 22-24). Также, как и для **3ga**, плоскость изокумаринового каркаса (кумаринового для **4ra**) в данных структурах планарная, в то время как фенильные заместители находятся в скрученном положении. При этом во всех структурах двугранные углы для фенилов в 3-ем положении значительно ниже, чем для заместителя в 4-ом положении. Наименьшее значение у NO_2 -замещенного изокумарина **3da**, для которого двугранный угол для фенила в 3-ем положении составляет 19.0° . Это связано с тем, что в кристаллической упаковке изокумарины склонны к образованию бесконечных цепочек за счет межмолекулярных контактов, имеющих природу водородных связей или π - π -стекинг-взаимодействий. Изокумарин **3da** образует цепочки "голова к хвосту" за счет таких π - π -взаимодействий между изокумариновым остовом и фенильным заместителем в 3-ем положении (Рисунок 23). Соединения **3ia** и **4ra** в то же время упакованы в цепочки димеров, образованных $\text{CH}\cdots\text{O}$ и $\text{CH}\cdots\pi$ взаимодействиями (Рисунки 22 и 24).

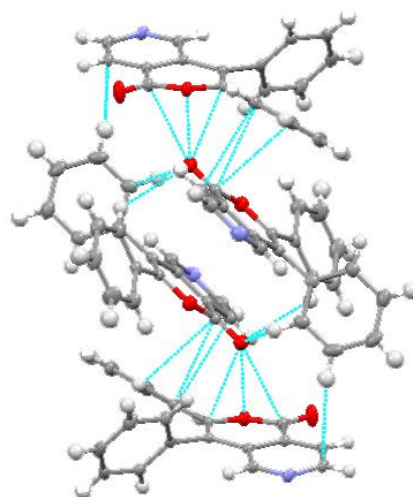
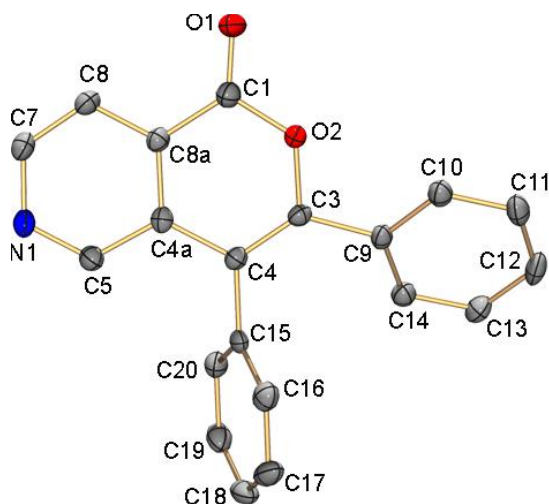


Рисунок 22. Структура **3ia**. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å) и двугранные углы (°): C1–O1 1.203(2), C1–O2 1.370(2), O2–C3 1.392(2), C3–C4 1.352(2), C4–C4a 1.458(2), C4a–C5 1.413(2), C5–N1 1.329(2), N1–C7 1.350(2), C7–C8 1.368(3), C8–C8a 1.392(2), C4a–C8a 1.403(2), C8a–C1 1.461(3), $\angle$ O2–C3–C9–C10 27.1°, $\angle$ C3–C4–C15–C16 66.5°. Справа: Часть цепочки димеров, связанных $\text{CH}\cdots\text{O}$ и $\text{CH}\cdots\pi$ взаимодействиями.

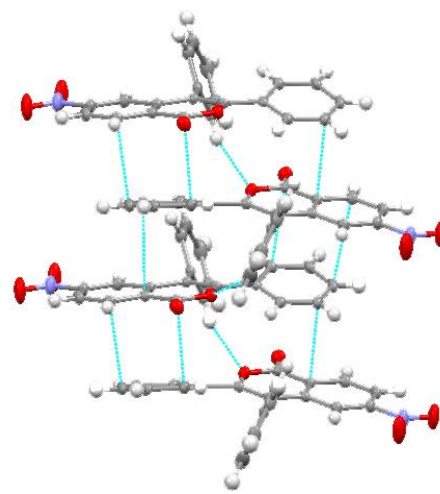
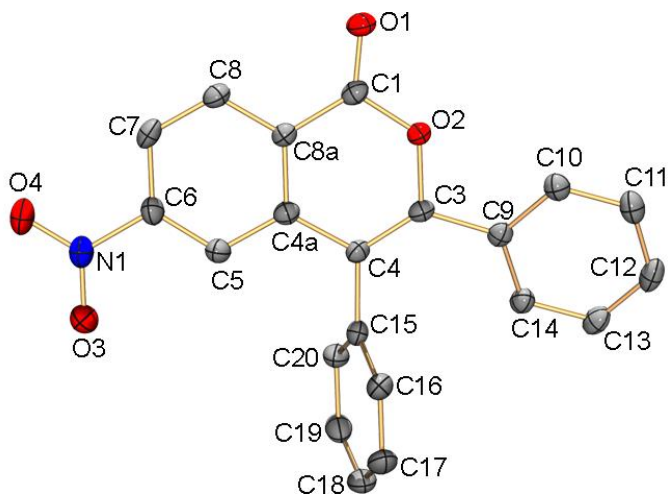


Рисунок 23. Структура **3da**. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å) и двугранные углы (°): C1–O1 1.213(3), C1–O2 1.362(3), O2–C3 1.397(2), C3–C4 1.355(3), C4–C4a 1.456(3), C4a–C5 1.406(3), C5–C6 1.373(3), C6–C7 1.387(3), C7–C8 1.376(3), C8–C8a 1.394(3), C4a–C8a 1.407(3), C8a–C1 1.463(3), C6–N1 1.476(3), $\angle$ O2–C3–C9–C10 19.0°, $\angle$ C3–C4–C15–C16 71.7°. Справа: Часть цепочки "голова к хвосту", образованной за счет π - π стекинг и $\text{CH}\cdots\text{O}$ взаимодействий.

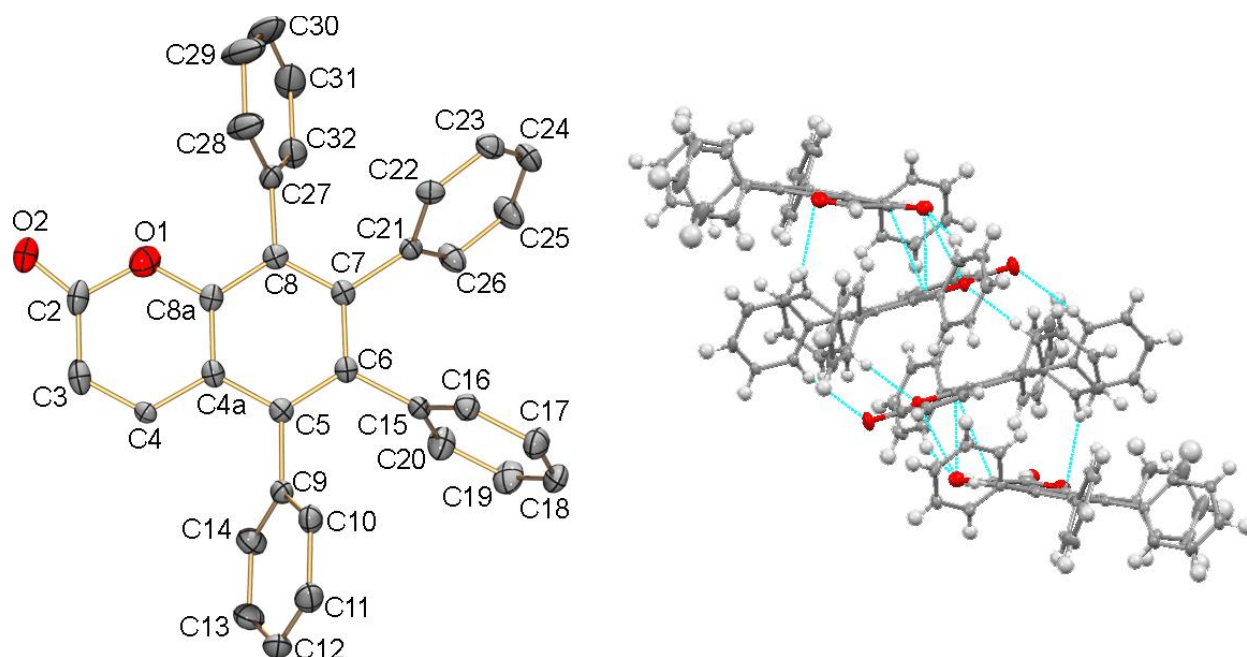


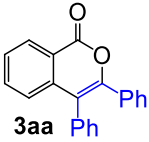
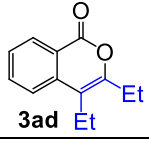
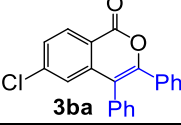
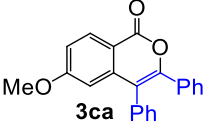
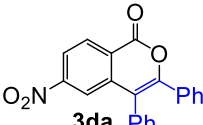
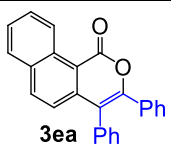
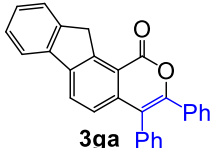
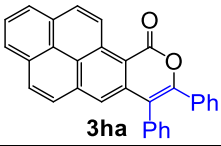
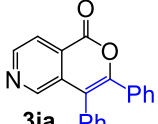
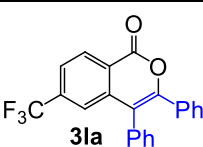
Рисунок 24. Структура **4ra**·0.5CH₂Cl₂. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): C2–O1 1.384(2), C2–O2 1.208(2), O1–C8a 1.383(2), C2–C3 1.449(3), C3–C4 1.342(3), C4–C4a 1.442(2), C4a–C5 1.419(2), C5–C6 1.398(2), C6–C7 1.419(2), C7–C8 1.401(2), C8–C8a 1.402(2), C4a–C8a 1.398(2). Справа: Часть цепочки димеров, связанных CН···О и CН···π взаимодействиями.

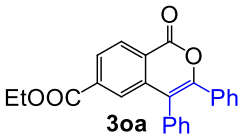
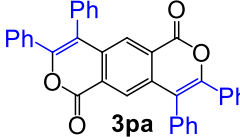
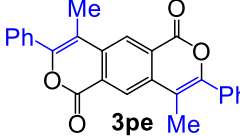
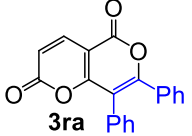
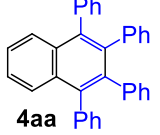
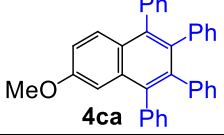
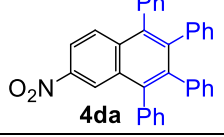
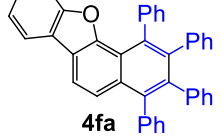
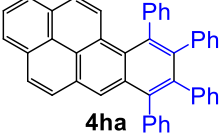
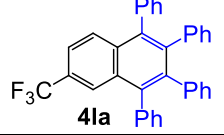
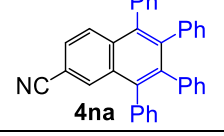
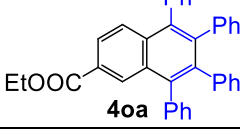
Таким образом на первом этапе работы нами было установлено влияние природы поддерживающего лиганда в структуре катализатора, а также условий реакции С–Н активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами на ее селективность и эффективность. Кроме того, было показано, что в случае электронодефицитных субстратов для успешного протекания реакции требуется увеличение полярности растворителя и силы внешнего окислителя.

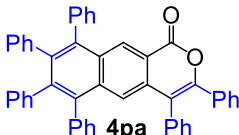
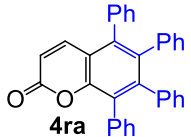
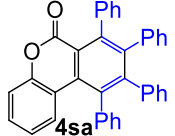
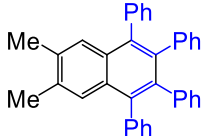
6.3 Фотофизические свойства изокумаринов и других полиароматических соединений

Для исследования фотофизических свойств, полученных в разделах 6.1 и 6.2 соединений были зарегистрированы их спектры поглощения и флуоресценции в растворах (Таблица 2).

Таблица 2. Основные максимумы поглощения и испускания, а также квантовые выходы для соединений, полученных на первом этапе работы

№	Соединение	Основные максимумы поглощения, экстинкции ϵ (λ_{max} , [нм]), $[\text{L} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$	Максимумы испускания, [нм]	Квантовый выход ϕ (λ_{ex} , [нм])
1 ^a	 3aa	$\epsilon_{295} = 14\,865$, $\epsilon_{334} = 7\,261$, $\epsilon_{227} = 25\,455$	481 ^b	<1% (330)
2 ^a	 3ad	$\epsilon_{269} = 7\,290$, $\epsilon_{279} = 6\,160$, $\epsilon_{260} = 5\,950$, $\epsilon_{328} = 2\,830$	403	<1% (328)
3 ^a	 3ba	$\epsilon_{300} = 13\,462$, $\epsilon_{338} = 6\,025$, $\epsilon_{239} = 26\,676$	468 ^b	<1% (327)
4 ^a	 3ca	$\epsilon_{259} = 34\,358$, $\epsilon_{304} = 11\,548$	406 ^b	<1% (315)
5 ^a	 3da	$\epsilon_{388} = 1\,162$, $\epsilon_{301} = 6\,783$, $\epsilon_{269} = 7\,931$, $\epsilon_{247} = 7\,993$	598 ^b	<1% (355)
6 ^a	 3ea	$\epsilon_{285} = 30\,885$, $\epsilon_{242} = 25\,197$, $\epsilon_{369} = 10\,846$, $\epsilon_{385} = 7\,544$	440 ^b	<1% (330)
7 ^c	 3ga	$\epsilon_{315} = 18\,468$, $\epsilon_{363} = 12\,433$, $\epsilon_{253} = 13\,290$	451, 420, 399 ^b	<1% (315)
8 ^c	 3ha	$\epsilon_{437} = 10\,190$, $\epsilon_{415} = 8\,946$, $\epsilon_{376} = 22\,758$, $\epsilon_{358} = 14\,154$, $\epsilon_{314} = 42\,215$, $\epsilon_{248} = 19\,034$	452, 478, 506	16% (355)
9 ^c	 3ia	$\epsilon_{362} = 476$, $\epsilon_{295} = 1\,295$	455	<1% (355)
10 ^c	 3la	$\epsilon_{342} = 4\,601$, $\epsilon_{300} = 10\,908$, $\epsilon_{250} = 8\,985$, $\epsilon_{229} = 15\,830$	448 ^b	<1% (355)

11 ^c		$\epsilon_{357} = 5\,102$, $\epsilon_{301} = 14\,354$, $\epsilon_{239} = 25\,865$	465	6% (325)
12 ^c		$\epsilon_{437} = 4\,894$, $\epsilon_{415} = 7\,248$, $\epsilon_{399} = 6\,609$, $\epsilon_{345} = 37\,813$, $\epsilon_{247} = 30\,447$	471, 495, 525	13% (355)
13 ^c		$\epsilon_{410} = 2\,574$, $\epsilon_{332} = 17\,346$, $\epsilon_{264} = 10\,478$, $\epsilon_{250} = 10\,922$	462, 485, 515	10% (355)
14 ^c		$\epsilon_{369} = 13\,953$, $\epsilon_{248} = 11\,548$	465 ^b	<1% (314)
15 ^c		$\epsilon_{294} = 11\,514$, $\epsilon_{242} = 49\,034$	365	13% (314)
16 ^c		$\epsilon_{337} = 4\,121$, $\epsilon_{300} = 10\,694$, $\epsilon_{249} = 51\,098$	378	24% (314)
17 ^c		$\epsilon_{383} = 444$, $\epsilon_{327} = 968$, $\epsilon_{279} = 3\,139$	545	4% (325)
18 ^a		$\epsilon_{269} = 65\,642$; $\epsilon_{292} = 31\,559$; $\epsilon_{333} = 7\,872$; $\epsilon_{351} = 6\,234$	360, 375, 390	26% (335)
19 ^c		$\epsilon_{405} = 14\,718$, $\epsilon_{386} = 14\,160$, $\epsilon_{313} = 31\,480$, $\epsilon_{285} = 23\,031$, $\epsilon_{241} = 22\,927$	431, 453	63% (355)
20 ^c		$\epsilon_{305} = 7\,233$, $\epsilon_{277} = 10\,439$, $\epsilon_{244} = 36\,599$	366	28% (325)
21 ^c		$\epsilon_{343} = 2\,589$, $\epsilon_{311} = 7\,658$, $\epsilon_{282} = 12\,745$, $\epsilon_{253} = 50\,065$	379	50% (314)
22 ^c		$\epsilon_{347} = 2\,169$, $\epsilon_{298} = 6\,768$, $\epsilon_{281} = 10\,767$, $\epsilon_{255} = 35\,236$	385	55% (325)

23 ^c		$\epsilon_{416} = 1\,426$, $\epsilon_{395} = 2\,077$, $\epsilon_{355} = 8\,690$, $\epsilon_{309} = 26\,835$, $\epsilon_{267} = 16\,739$	445, 468	15% (355)
24 ^c		$\epsilon_{339} = 5\,790$, $\epsilon_{303} = 13\,610$, $\epsilon_{236} = 32\,648$	405	4% (325)
25 ^c		$\epsilon_{334} = 645$, $\epsilon_{280} = 2\,078$, $\epsilon_{257} = 2\,718$, $\epsilon_{235} = 3\,246$	395 ^b	3% (325)
26 ^c		$\epsilon_{298} = 10\,043$, $\epsilon_{247} = 49\,320$	372	17% (314)

^a Измерения проводились в CH₃CN. ^b Максимумы испускания четко не определены из-за низкой интенсивности.

^c Измерения проводились в CH₂Cl₂

Было показано, что простые изокумарины **3aa**, **3ad**, **3ba**, **3ca**, **3da**, **3ea**, **3ga**, **3ia** и **3oa**, содержащие в своем составе лишь одно ароматическое бензольное кольцо, имеют полосу интенсивного поглощения при 285-305 нм и полосу низкой интенсивности при 340-390 нм (например, см. Рисунок 25).

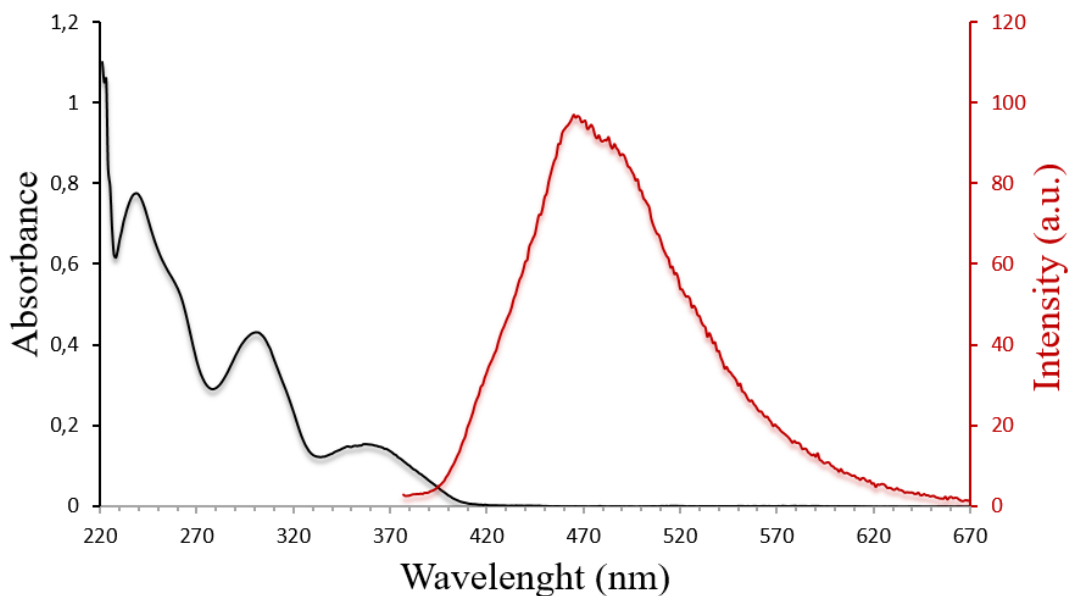


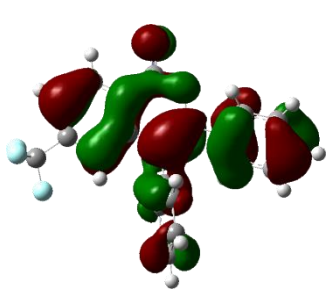
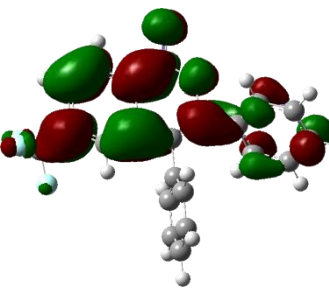
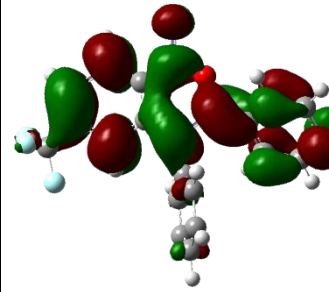
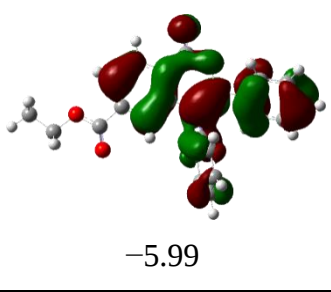
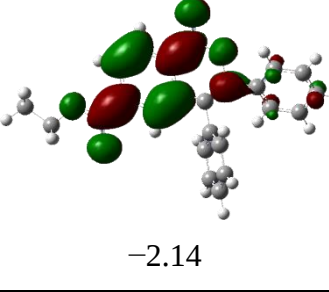
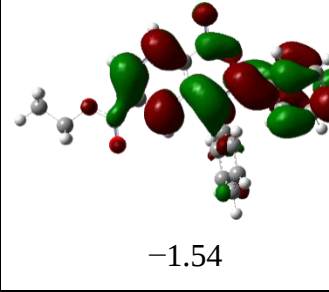
Рисунок 25. Спектр поглощения ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ М) и флуоресценции ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{\text{ex}} = 357$ нм) изокумарина **3oa** в CH₂Cl₂.

Таблица 3. Общий анализ полос поглощения и испускания выбранных для примера соединений **3la**, **3oa** и **3da** с помощью TD-DFT расчетов на уровне B3LYP/6-31G(d) с поправкой на сольватацию в дихлорметане (модель PCM).

Соединение	Расчетный максимум поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) / сила осциллятора / Основные орбитали, участвующие в переходе ^a	Расчетный максимум поглощения ($S_0 \rightarrow S_2$) / сила осциллятора / Основные орбитали, участвующие в переходе ^a	Расчетный максимум испускания ($S_1 \rightarrow S_0$) / сила осциллятора
3la	348 nm / 0.2413 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (96%)	310 nm / 0.4061 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (2%), ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1 (93%)	516 нм / 0.2102
3oa	373 nm / 0.1442 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (98%)	311 nm / 0.5017 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1 (95%)	482 нм / 0.1185
3da	464 nm / 0.0472 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (99%)	355 nm / 0.0097 / ВЗМО–1 $\rightarrow$ НСМО (91%), ВЗМО–3 $\rightarrow$ НСМО (8%)	678 нм / 0.0354

^a Значения в круглых скобках указывают процентный вклад соответствующих орбиталей в общий переход.

Таблица 4. Избранные граничные молекулярные орбитали изокумаринов **3la** и **3oa** на уровне B3LYP/6-31G(d) (isovalue = 0.02 a.e.). Энергии орбиталей приведены снизу в эВ

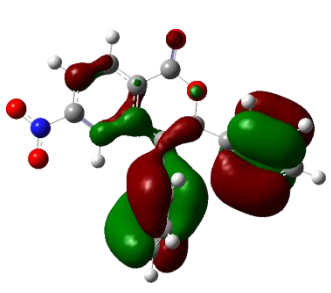
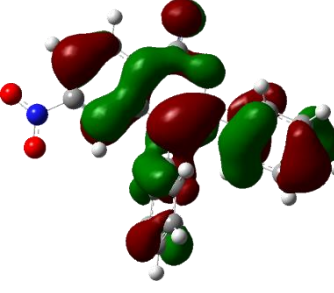
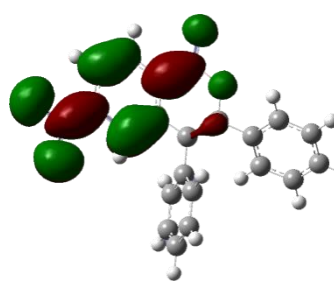
Соединение	ВЗМО	НСМО	НСМО+1
3la	 –6.05	 –1.95	 –1.57
3oa	 –5.99	 –2.14	 –1.54

В соответствии с TD-DFT расчетами на уровне B3LYP/6-31G(d) для изокумаринов с акцепторными заместителями, длинноволновая полоса поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) имеет $\pi \rightarrow \pi^*$ характер с частичным переносом заряда (СТ), и в первую очередь образована переходом

между орбиталями ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (Таблица 3). ВЗМО в данном случае делокализована на фенильных заместителях и изокумариновой части молекулы, в то время как НСМО преимущественно расположена на электроноакцепторном заместителе (NO_2 , CF_3 , CO_2Et и т.д.) и изокумариновой части (Таблица 4). Коротковолновая наиболее интенсивная полоса поглощения ($S_0 \rightarrow S_2$) соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, который в основном образован орбиталями ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1. Единственным исключением является NO_2 -замещенный изокумарин **3da**, для которого данная полоса образована орбиталями ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО и соответствует чистому СТ, поскольку ВЗМО-1 расположен на фенильных заместителях, а НСМО на акцепторной группе и изокумариновом фрагменте (Таблица 5).

Что касается спектров испускания, то оказалось, что большинство изокумаринов демонстрирует крайне низкие квантовые выходы люминесценции (менее 4%) в растворе с максимумами испускания в районе 400-450 нм. В то же время ряд полиароматических изокумаринов (**3ha** и **4pa**), пираноноизокумарины (**3pa** и **3pe**), а также изокумарин **3oa** со сложноэфирной группой в 6-ом положении проявляют более интенсивную люминесценцию (квантовые выходы – 6-16%) с максимумами испускания в диапазоне 450-490 нм (например, см. Рисунок 25). Для NO_2 -содержащих соединений **3da** и **4da** характерен заметный батохромный сдвиг (598 нм и 545 нм соответственно) из-за значительного уменьшения энергии НСМО и, следовательно, разницы между НСМО и ВЗМО.

Таблица 5. Избранные граничные молекулярные орбитали изокумарина **3da** на уровне ВЗLYP/6-31G(d) (isovalue = 0.02 а.е.). Энергии орбиталей приведены снизу в эВ

Соединение	ВЗМО-1	ВЗМО	НСМО
3da	 -6.96	 -6.15	 -2.97

Для изокумарина **3oa** были изучены спектры поглощения и испускания в различных растворителях (пентан, циклогексан, толуол, дихлорметан, метанол и диметилсульфоксид) на предмет проявления сольватохромизма (Рисунок 26).

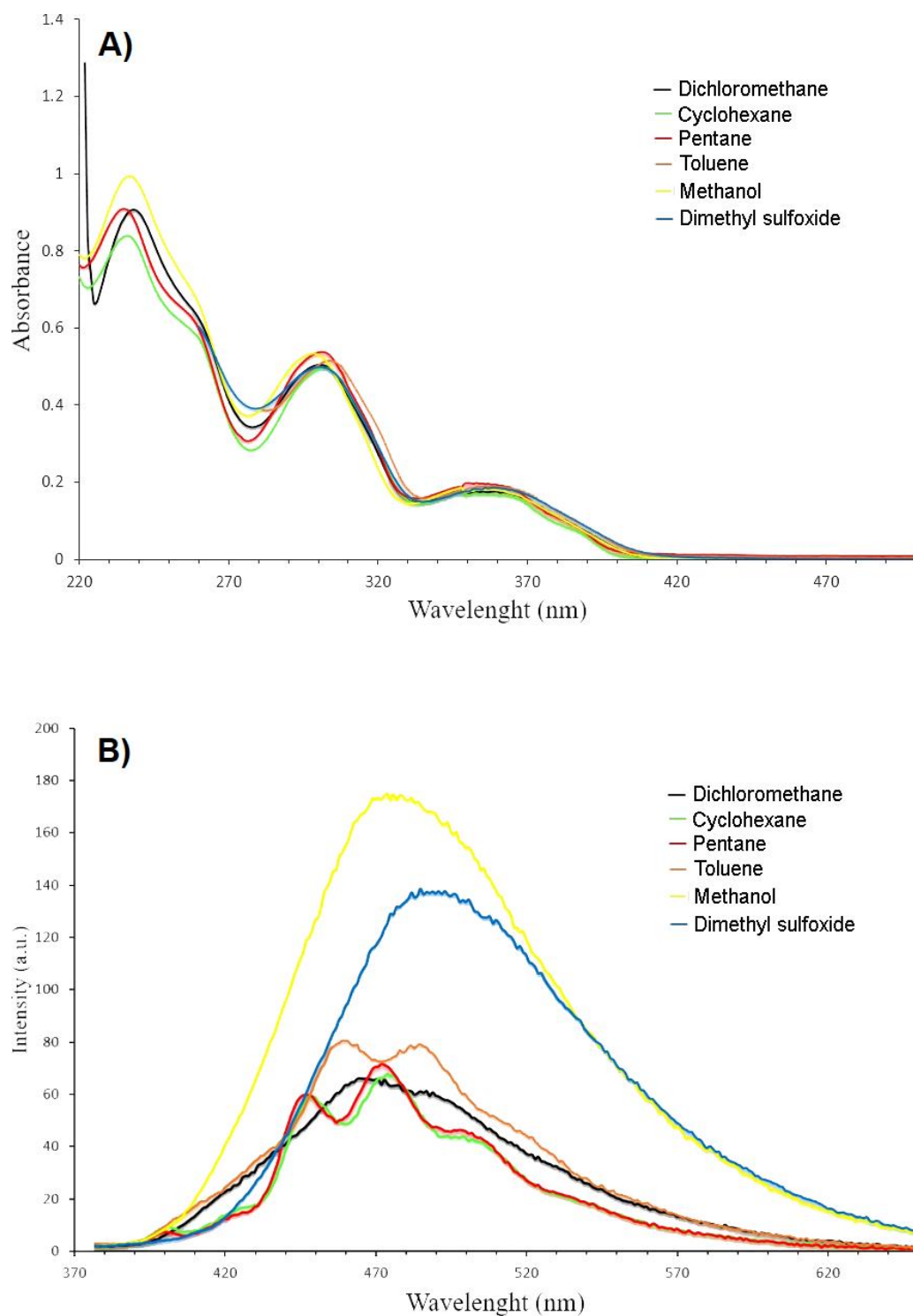


Рисунок 26. Спектр поглощения ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ M) (A) и флуоресценции ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 357$ nm) (B) изокумарина **30a** в различных растворителях

Оказалось, что спектр поглощения практически не зависит от природы растворителя, в то время как для спектра флуоресценции при увеличении полярности растворителя происходит небольшой батохромный сдвиг (около 20 nm при переходе от пентана к ДМСО). Эти данные могут говорить о наличии небольшого вклада переноса заряда (СТ) в S_1 состояние, однако наличие тонкой колебательной структуры в спектре испускания в

неполярных растворителях (пентан, толуол, циклогексан) свидетельствует о преобладании локально возбужденного состояния (LE). При этом следует отметить, что при переходе от пентана к ДМСО и метанолу происходит увеличение интенсивности люминесценции в 3-4 раза. Разгорание флуоресценции для изокумарина **3оа** было также зафиксировано в смесях ТГФ/Н₂О. Данная система в классическом варианте используется для обнаружения эффекта агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE). Раствор исследуемого соединения в тетрагидрофуране (растворитель, в котором исследуемое соединение хорошо растворимо) постепенно разбавляют водой (растворитель, в котором исследуемое соединение не растворимо) до момента возникновения агрегации молекул исследуемого соединения в малом количестве органического растворителя (менее 1 %). Так, при увеличении содержания воды (f_w) с 90 до 99 об.% в спектре флуоресценции **3оа** наблюдалось увеличение эмиссии в 2.5 раза (Рисунок 27), что может быть связано с образованием димеров или более протяженных агрегатов. Появление второго максимума излучения при 490 нм также может указывать на образование агрегатов.

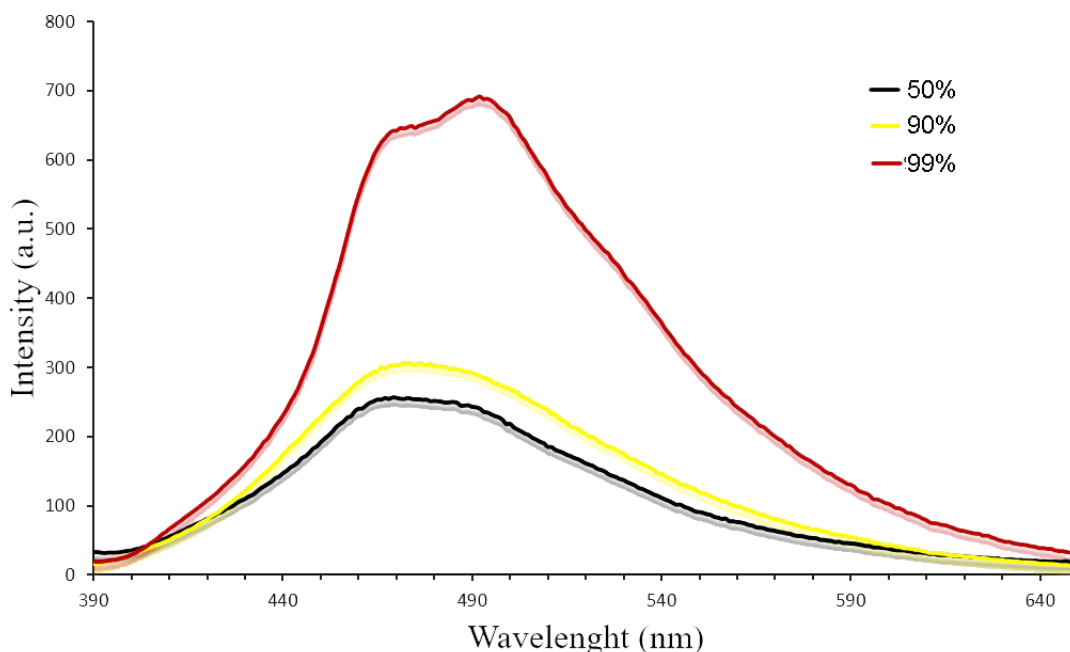


Рисунок 27. Спектр испускания ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{\text{ex}} = 357$ нм) изокумарина **3оа** в смесях ТГФ/Н₂О с различным содержанием воды (f_w)

Что касается синтезированных нафталинов, то тетрафенилнафталин **4аа**, а также его производные с донорными заместителями (**4са** и 6,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенилнафталин) демонстрируют спектры поглощения с максимумами в районе 320-350 нм, а также слабую люминесценцию в области 360-390 нм (квантовые выходы – 13-24%, Таблица 2). В то же время было обнаружено, что тетрафенилнафталины **4la**, **4na** и **4оа**, содержащие в себе акцепторную группу (CF₃, CN и COOEt соответственно), проявляют более сильную

люминесценцию в этой же области с квантовыми выходами 28-55%. Наибольший квантовый выход люминесценции был зафиксирован для полиароматического продукта **4ha** (63%) с максимумами испускания в желтой области 430-450 нм. При этом для всех типов нафталинов самая длинная полоса поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) имеет $\pi \rightarrow \pi^*$ характер, который в основном образован ВЗМО $\rightarrow$ НСМО-орбиталями.

Подобно изокумарину **30a**, нафталин **40a** также проявляет сольватохромный эффект с небольшим bathochromным сдвигом флуоресценции при увеличении полярности растворителя (около 20 нм при переходе от пентана к метанолу), а также характеризуется наличием тонкой колебательной структуры в растворителях низкой полярности (Рисунок 28).

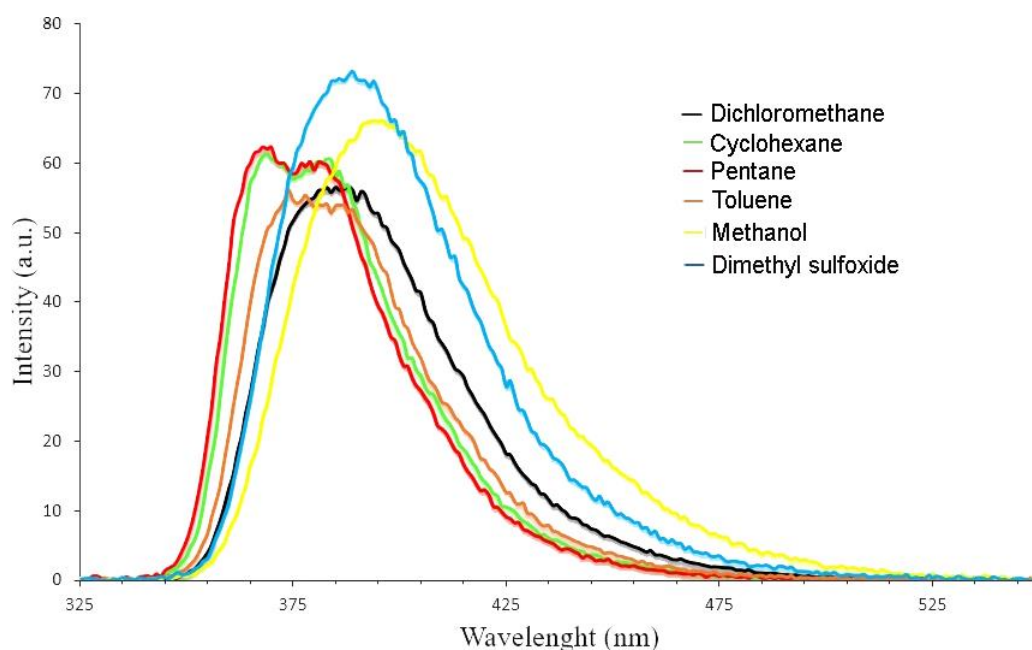


Рисунок 28. Спектр испускания ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{\text{ex}} = 315$ нм) нафталина **40a** в различных растворителях

Однако увеличение содержания воды f_w с 90 до 99 об.% в смесях ТГФ/ H_2O для **40a** приводит к значительному тушению флуоресценции (в 3.5 раза), что может быть вызвано образованием димеров с межмолекулярной π - π укладкой между нафталиновыми каркасами (Рисунок 29).

Для некоторых из полученных соединений нашими коллегами из ИФХЭ им. Фрумкина РАН (Д. А. Лыпенко, А. В. Дмитриев, А. Е. Александров, Е. И. Мальцев) было проведено исследование транспортных свойств (подвижности электронов и дырок) в тонких пленках, полученных вакуумным напылением (Таблица 6).

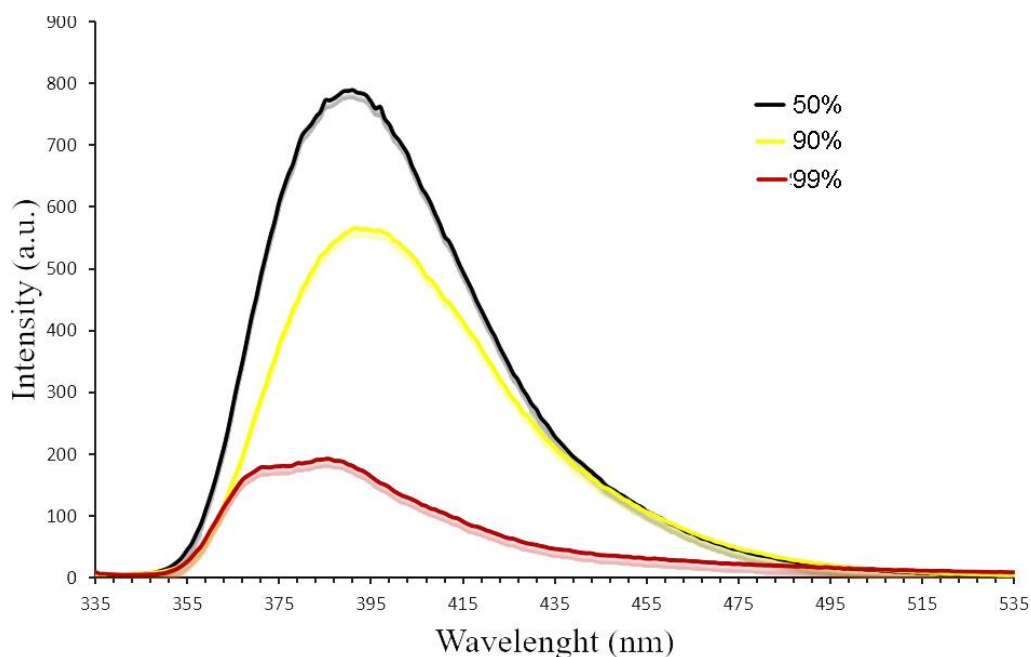


Рисунок 29. Спектр испускания ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{\text{ex}} = 315$ нм) нафталиина **40a** в смесях ТГФ/ H_2O с различным содержанием воды (f_w)

Таблица 6. Значения подвижности электронов и дырок, а также условия получения пленок для **3ba**, **3ea**, **3ha** и **4fa**

Соединение	Подвижность электронов, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Подвижность дырок, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Температура вакуумного напыления, $^{\circ}\text{C}$	Скорость вакуумного напыления, $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$	Качество пленки
3ba	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	110	0.10	матовая
3ea	$5.75 \cdot 10^{-6}$	$5.84 \cdot 10^{-6}$	120	0.20	матовая
3ha	$1.31 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$	160	0.26	прозрачная
4fa	$2.26 \cdot 10^{-6}$	$7.63 \cdot 10^{-6}$	144	0.15	прозрачная

Сначала была определена возможность получения пленок надлежащего качества на стеклянной подложке с использованием метода термовакuumного испарения для **3aa**, **3ba**, **3ca**, **3ea**, **3ha** и **4fa**. Для изокумаринов **3aa** и **3ca** не удалось получить пленки требуемого качества из-за кристаллизации во время осаждения или полного/частичного разложения веществ при нагревании. Для **3ha** и **4fa** были получены прозрачные пленки на стеклянных подложках без видимых признаков кристаллизации и обесцвечивания для соединений. Для **3ba** и **3ea** пленки получились матовыми, но получить для них значения подвижностей заряда тем не менее также удалось. Было обнаружено, что значения подвижности для исследованных структур: стекло/ ITO/ SiO_2 (70 нм)/ **3ba**, **3ea**, **3ha** или **4fa** (100 нм)/ Al (100

нм) находятся в диапазоне 10^{-6} - 10^{-5} $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что значительно ниже требований для материалов транспортных слоев (10^{-4} - 10^{-2} $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) (Рисунок 30А).

Тем не менее, изокумарин **3ha** удалось использовать в качестве излучающего слоя в OLED-ячейке структуры: ITO/ TAPC (80 нм)/ **3ha** (10 нм)/ 3TRYMB (30 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (100 нм), где ITO - анод, TAPC - слой переноса дырок, 3TRYMB - слой переноса электронов, LiF/Al – катод (Рисунок 30В). OLED-ячейка испускала желто-зеленый свет с максимальной яркостью 1740 $\text{кд} \cdot \text{м}^2$ при напряжении 15 В.

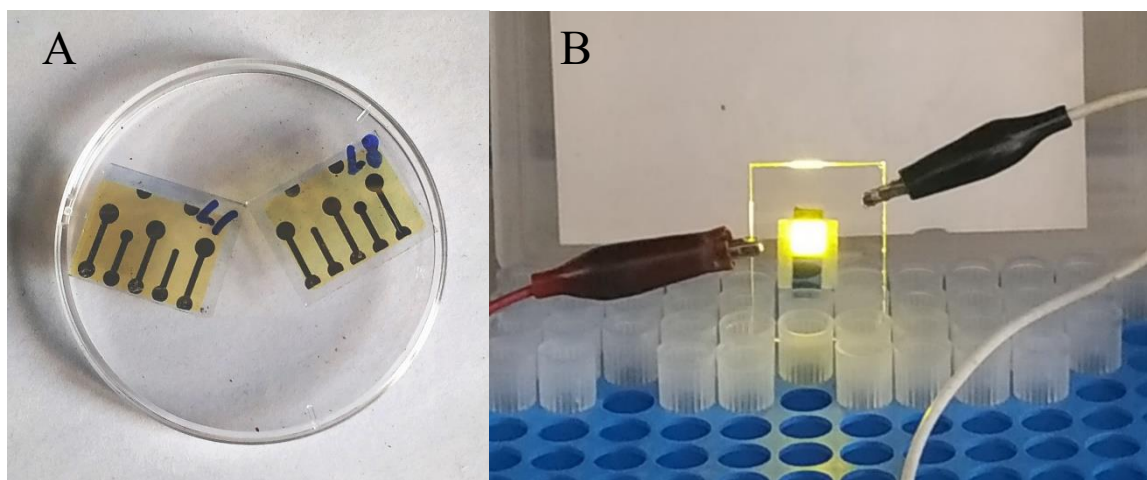


Рисунок 30. (А): Изготовленные образцы для измерения подвижности носителей заряда: стекло/ ITO/ SiO_2 (70 нм)/ **3ba**, **3ea**, **3ha** или **4fa** (100 нм)/ Al (100 нм); (В): работающая OLED-ячейка: ITO/ TAPC (80 нм)/ **3ha** (10 нм)/ 3TRYMB (30 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (100 нм) (15 В).

Таким образом, было обнаружено, что большинство полученных на первом этапе работы изокумаринов проявляют слабую флуоресценцию в растворе. Тем не менее, ряд производных демонстрируют АИЕ-эффект, что позволило использовать изокумарин **3ha**, полученный из пиренкарбоновой кислоты, для построения OLED-ячейки.

6.4 Последовательные реакции С-Н активации терефталевой кислоты в синтезе несимметричных антраценов и пираноноизокумаринов

Как уже было упомянуто выше использование четырехкратного избытка алкина в реакции С-Н активации терефталевой кислоты **1p** с толаном **2a** даже в присутствии CrRhI_2 в качестве катализатора не приводит к образованию антрацена в результате внедрения четырех молекул ацетилена (см. Таблица 1). Еще одним ограничением данной реакции является возможность получения только симметричных производных пираноноизокумаринов, поскольку одновременное присутствие в реакции двух различных по своей природе алкинов приводит к образованию смеси продуктов.

В связи с этим в рамках данной диссертационной работы был предложен подход, основанный на предварительной защите одной из карбоксильных групп терефталевой кислоты, внедрении первого алкина, дальнейшем удалении защитной группы и дополнительном аннелировании с участием второго алкина (Схема 75).

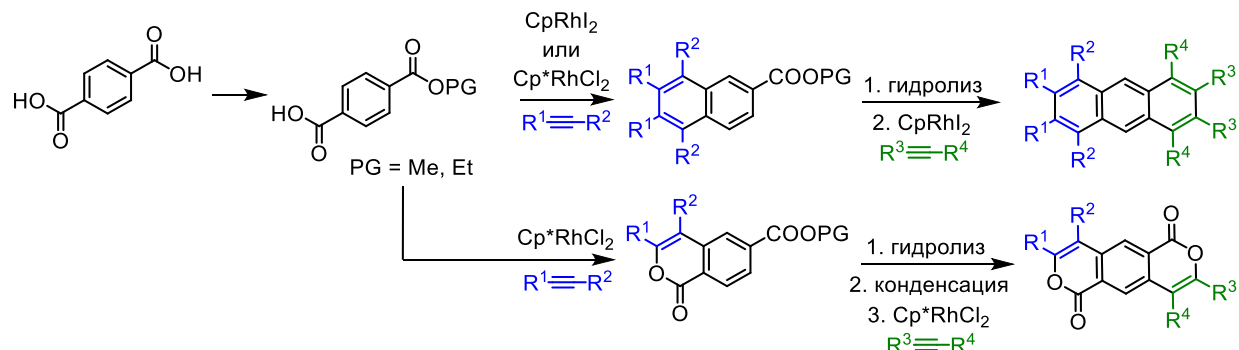


Схема 75. Подход к синтезу несимметричных антраценов и пираноизокумаринов с использованием двух последовательных реакций С-Н активации терефталевой кислоты

Для реализации такого подхода на первом этапе терефталевая кислота была переведена в соответствующий моноалкиловый эфир через стадию гидролиза диалкилтерефталата (Схема 76) [200]. В результате были получены метил- **1o-Me** и этилтерефталат **1o**. Для дальнейших реакций природа алкильного заместителя не играет какого-либо значения, поскольку обе группы легко подвергаются щелочному гидролизу на стадии снятия защиты и не оказывают влияния на селективность Rh-катализируемой реакции С-Н активации.

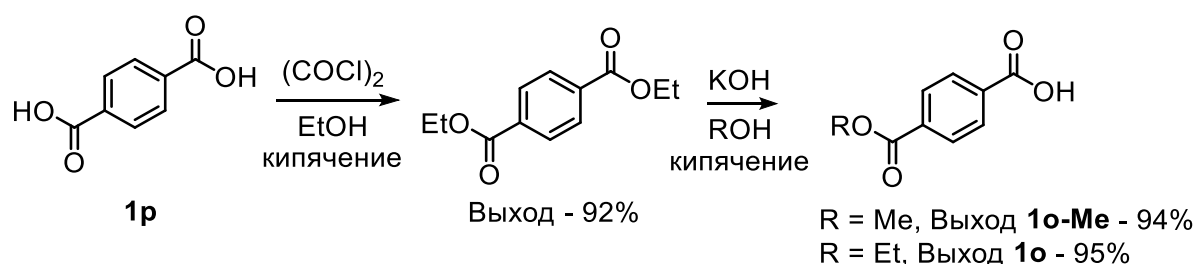
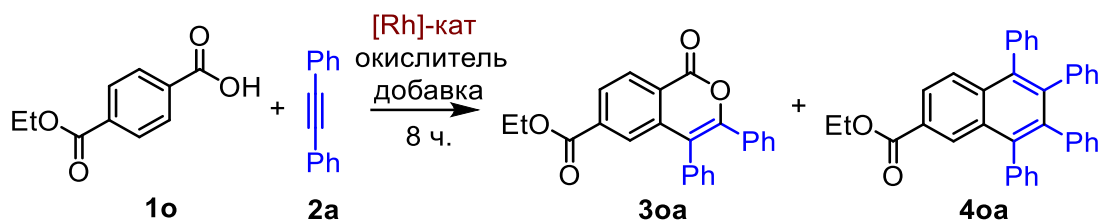


Схема 76. Синтез моноалкилтерефталатов **1o-Me** и **1o** из терефталевой кислоты

Оптимизация условий для первой каталитической стадии с целью синтеза тетра-замещенного нафталинового производного со сложноэфирной группой в 6-ом положении была начата с тестирования литературных методик (Таблица 7).

Таблица 7. Оптимизация условий реакции этилтерeftалата **1o** с толаном **2a**

№	Катализатор	Окислитель	Добавка	Условия	Выход 3oa	Выход 4oa
1	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	—	о-ксилол, 160°C	4	35
2	[Cp ^E RhCl ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (10 мол%, на воздухе)	AgOAc (20 мол%)	толуол, 80°C	—	13
3	[Cp ^E RhCl ₂] _n (1 мол%)	Ag ₂ CO ₃ (1.2 экв.)	—	ДМФА, 120°C	—	3
4	[THFluRhI ₂] ₂ (1 мол%)	Ag ₂ CO ₃ (1.2 экв.)	—	ДМФА, 120°C	15	6
5	[Cp [*] IrCl ₂] ₂ (1 мол%)	Ag ₂ CO ₃ (1.2 экв.)	—	ДМФА, 120°C	3	20
6	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Ag ₂ CO ₃ (1.2 экв.)	—	ДМФА, 120°C	—	33
7	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Ag ₂ CO ₃ (1.2 экв.)	AgSbF ₆ (10 мол%)	tAmOH, 120°C	14	13
8	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Ag ₂ CO ₃ (1.2 экв.)	AgBF ₄ (10 мол%)	tAmOH, 120°C	44	46
9	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	AgBF ₄ (10 мол%)	tAmOH, 120°C	22	69
10 ^a	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	AgBF ₄ (10 мол%)	tAmOH, 120°C	19	71
11	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	AgBF ₄ (10 мол%)	о-ксилол, 120°C	10	28
12	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	AgBF ₄ (10 мол%)	ДМФА, 120°C	—	10
13	[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	—	tAmOH, 120°C	5	30
14	[CpRhI ₂] _n (4 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	—	tAmOH, 120°C	13	60
15	[CpRhI ₂] _n (4 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (2 экв.)	—	о-ксилол, 160°C	7	78

^aВремя реакции – 16ч.

Реакция, катализируемая $[\text{CrRhI}_2]_n$ (1 мол%), при кипячении в *орто*-ксилоле с использованием ацетата меди (II) в качестве окислителя [167] приводит к образованию целевого продукта с выходом 35% (Таблица 7, строка 1). Использование комплекса Танаки [201] с акцепторным циклопентадиенильным лигандом Cr^E (1,3-бис(этоксикарбонил)-2,4,5-триметилциклопентадиенил) в литературных условиях (Таблица 7, строка 2), а также в *Условиях С*, подобранных для электронодефицитных субстратов на первом этапе данной диссертационной работы (Таблица 7, строка 3), приводит к крайне низким выходам **4оа**. В то же время родиевый комплекс с тетрагидрофлуоренильным лигандом (THFluRhI_2) [202] способствует преимущественному образованию изокумарина **3оа** (выход 15%) (Таблица 7, строка 4). Комплекс иридия $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$, приводивший к преимущественному образованию нафталинов в работе японских исследователей [167], не проявил достаточной эффективности в *Условиях С* (Таблица 7, строка 5), также как и $[\text{CrRhI}_2]_n$ с 1 мол% загрузкой (Таблица 7, строка 6). Значительно увеличить общий выход удастся за счет перехода к трет-амиловому спирту и использования добавки AgBF_4 (Таблица 7, строка 8), в то время как добавка соли серебра с другим некоординирующимся противоионом AgSbF_6 оказалась малоэффективна (Таблица 7, строка 7). При этом замена окислителя на ацетат меди (II) с меньшим окислительным потенциалом приводит к улучшению селективности образования целевого нафталина **4оа** (Таблица 7, строка 9 и 10). Тестирование данной каталитической системы в таких растворителях как *о*-ксилол (Таблица 7, строка 11) и ДМФА (Таблица 7, строка 12), а также контрольный эксперимент в отсутствии добавки серебра (Таблица 7, строка 13) показали, что условия реакции, соответствующие 9 и 10 строке Таблицы 7 являются наиболее оптимальными (выход **4оа** – 71%). Однако, выяснилось, что иным подходом к достижению высоких выходов **4оа** может быть простое увеличение загрузки катализатора (Таблица 7, строка 14), которое наиболее эффективно работает совместно с увеличением температуры реакции до 160 °С при использовании *о*-ксилола в качестве растворителя (выход **4оа** – 78%) (Таблица 7, строка 15).

Кроме того, оказалось, что **4оа** может быть также получен с умеренным выходом (54%) по реакции С-Н активации этилфталата **1t-Et** с толаном **2а**. Исходный моноалкиловый эфир фталевой кислоты **1t-Et** получается в одну стадию при обработке фталевой кислоты **1t** оксалилхлоридом в среде спирта. Дальнейшая Cr^*RhCl_2 - катализируемая реакция окислительного сочетания приводит к **4оа** с примесью изокумарина **3та** (26%) (Схема 77).

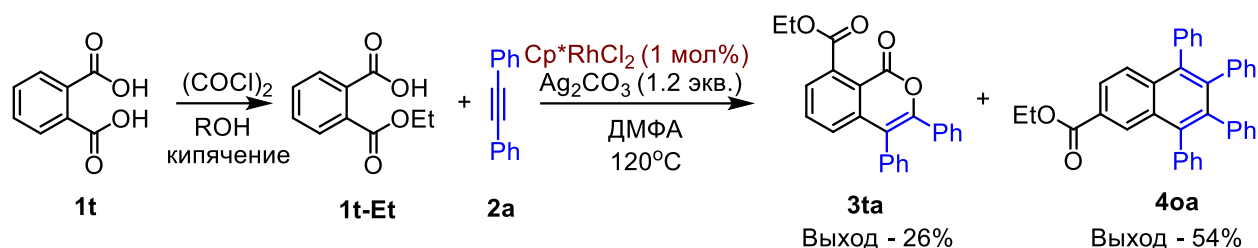


Схема 77. Подход к синтезу **40a** с использованием этилфталата **1t-Et**

Образованию данного изомера нафталина способствует сильное стерическое отталкивание между карбоксильной группой и циклопентаниенильным кольцом в промежуточном комплексе **IM-1** и **IM-2**. Вместо внедрения второй молекулы алкина в **IM-2** сначала происходит изомеризация с миграцией атома родия в 4-ое положение с образованием **IM-3** (Схема 78). Дальнейшие стадии каталитического цикла приводят к образованию **40a** в качестве основного продукта.

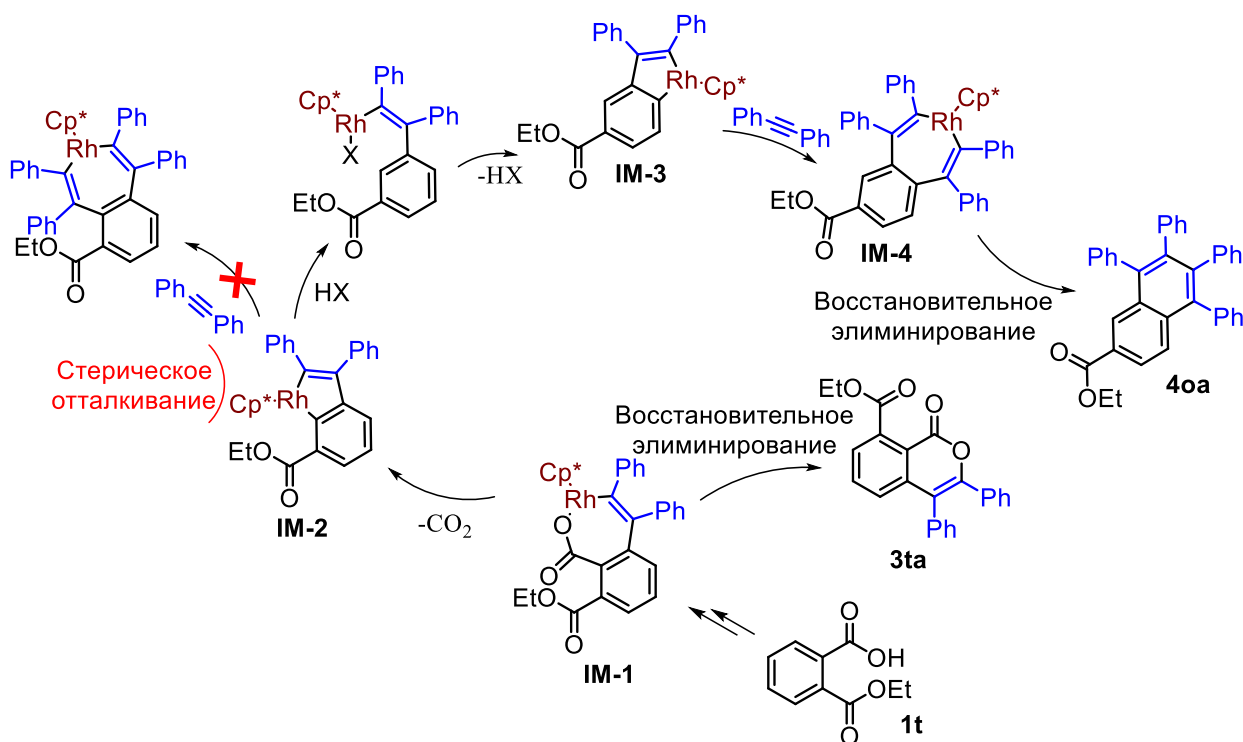
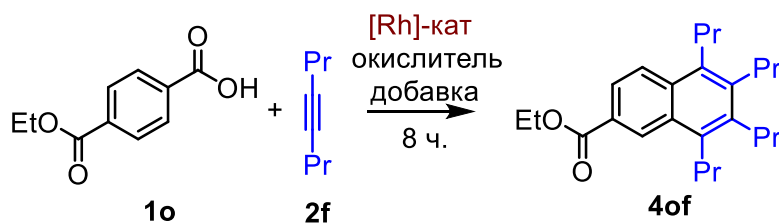


Схема 78. Механизм реакции окислительного сочетания этилфталата **1t-Et** с толаном **2a**, протекающей через изомеризацию промежуточного интермедиата

Однако оказалось, что при переходе от толана к окт-4-ину **2f** использование оптимизированных условий с добавкой тетрафторбората серебра не приводит к должному увеличению выхода реакции по сравнению с *Условиями C* (Схема 79). В то же время увеличение загрузки родиевого комплекса [CpRhI₂]_n позволяет получить целевой нафталин **40f** с умеренным выходом 55%.



					Выход, %	
[Rh]-кат	Окислитель	Добавка	P-тель	t°C	3of	4of
[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Ag ₂ CO ₃ (1.2 экв.)	-	ДМФА	120°C	-	25
[CpRhI ₂] _n (1 мол%)	Cu(OAc) ₂ (2 экв.)	AgBF ₄ (10 мол%)	ДМФА	120°C	-	19
[CpRhI ₂] _n (4 мол%)	Cu(OAc) ₂ (2 экв.)	-	о-ксилол	160°C	-	55

Схема 79. Подбор условий реакции этилтерeftалата **1o** с окт-4-ином **2f**

В аналогичных условиях удалось также получить нафталины **4oe** и **4og** из ацетиленов **2e** и **2g**, содержащих алкильные заместители у тройной связи (Схема 80). Реакция идет селективно без образования изокумариновых производных. В то же время было обнаружено, что введение в реакцию алкина **2h** с двумя донорными метоксиметильными группами (MOM), а также алкинов **2i** и **2j** с донорной и сильно объёмной третбутильной группой приводит к инверсии хемоселективности с образованием соответствующих изокумаринов **3oh-3oj** в качестве единственных продуктов (выходы 35-69%).

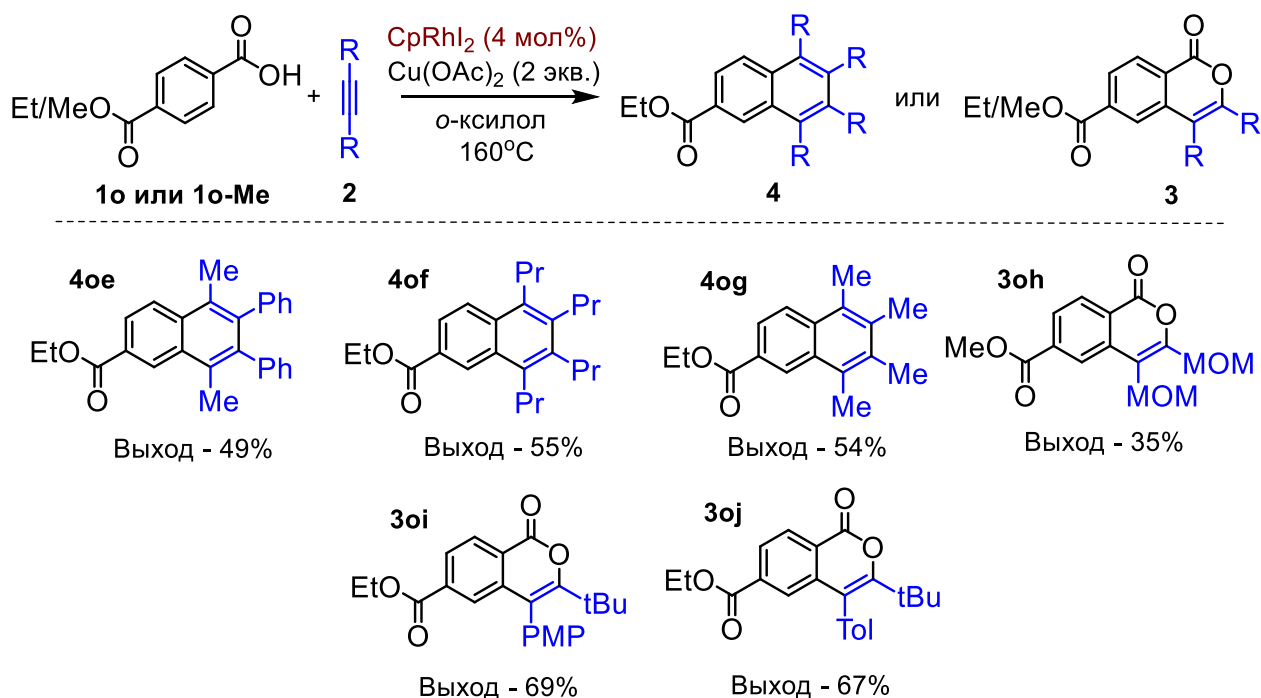
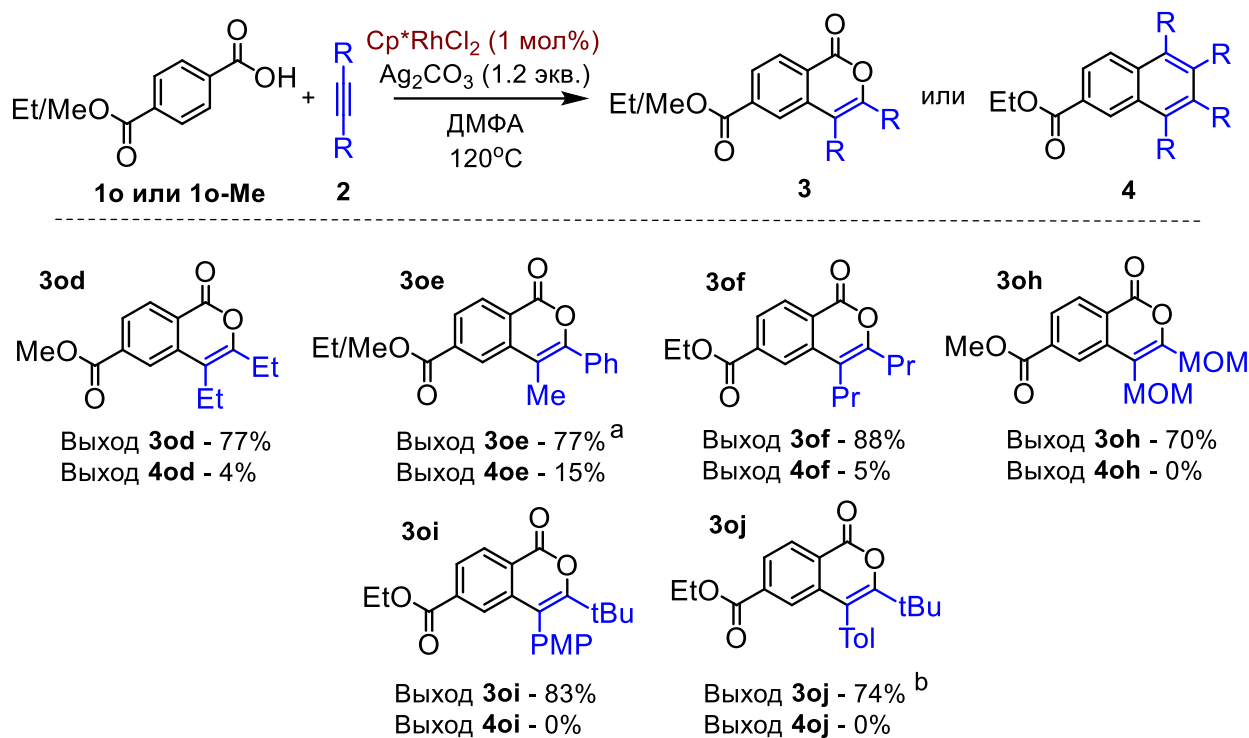


Схема 80. CpRhI₂ – катализируемая реакция C-H активации **1o** или **1o-Me** с алкилзамещенными ацетиленами **2e-2j**

При использовании $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в качестве катализатора и оптимизированных ранее *Условий С* удается селективно синтезировать изокумарины с высокими выходами и в случае стерически незатрудненных диалкилацетиленов (Схема 81).



Средний выход для двух реакций с **1o** и **1o-Me**. ^b Реакция в присутствии 2 мол% Cp^*RhCl_2 .

Схема 81. Cp^*RhCl_2 – катализируемая реакция C-H активации **1o** или **1o-Me** с алкилзамещенными ацетиленами **2d-2e**, **2g-2j**

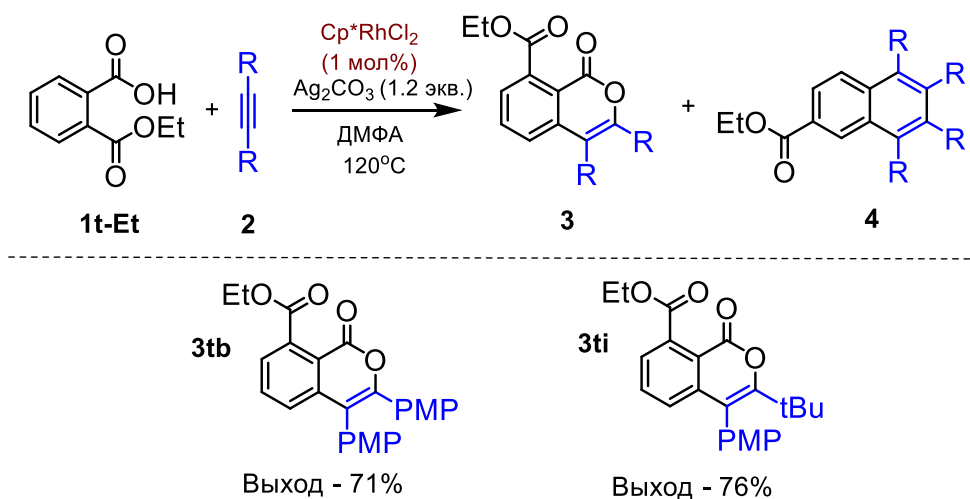


Схема 82. Cp^*RhCl_2 – катализируемая реакция C-H активации **1t-Et** с алкинами **2b** и **2i**

Кроме того, с целью получения тетразамещенных нафталинов со сложноэфирной группой в 6-ом положении была также предпринята попытка применить подход, основанный на использовании этилфталата **1t-Et**, который проявил достаточную эффективность в

синтезе **40a** (см. Схема 77). Однако в случае более донорного алкина **2b**, а также алкина **2i**, содержащего *t*Bu группу, такой подход не сработал и в качестве единственного продукта реакции были выделены изокумарины **3tb** (выход – 71%) и **3ti** (выход – 76%) (Схема 82)

Далее полученные нафталины **40a**, **40e** и **40f** были подвергнуты щелочному гидролизу с целью снятия защитной группы с образованием соответствующих нафтойных кислот **5a**, **5e** и **5f** (Схема 83).

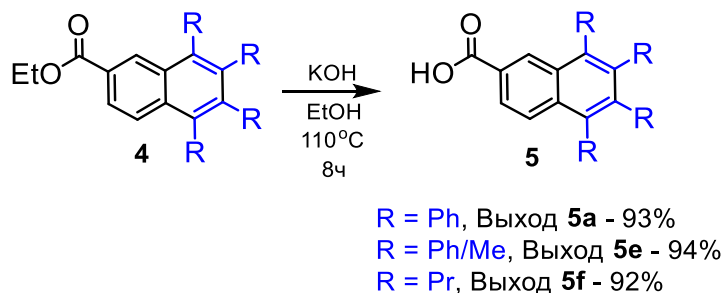


Схема 83. Реакция гидролиза **40a**, **40e** и **40f** с образованием соответствующих нафтойных кислот **5a**, **5e** и **5f**

Однако в случае изокумаринов, оказалось, что наличие акцепторной группы в *para*-положении активирует раскрытие изокумаринового кольца под действием основания (Схема 84). При этом данный процесс происходит легче, чем гидролиз сложноэфирной группы, требующий дополнительного нагревания для достижения высокой конверсии. Образующиеся на данном этапе производные терефталевой кислоты **6** далее были подвергнуты кислотнo-прототируемой циклизации с образованием соответствующих изокумаринкарбоновых кислот **7** (общие выходы на две стадии – 79-85%).

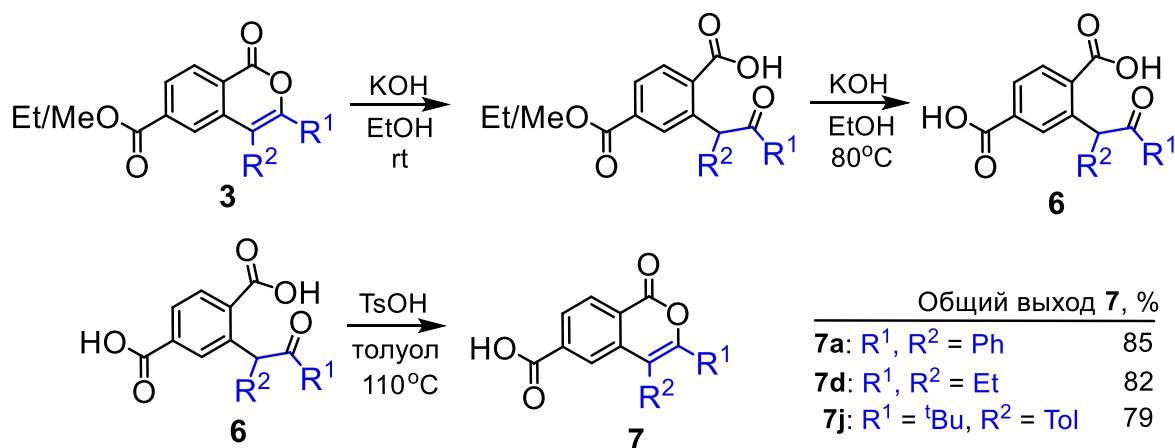
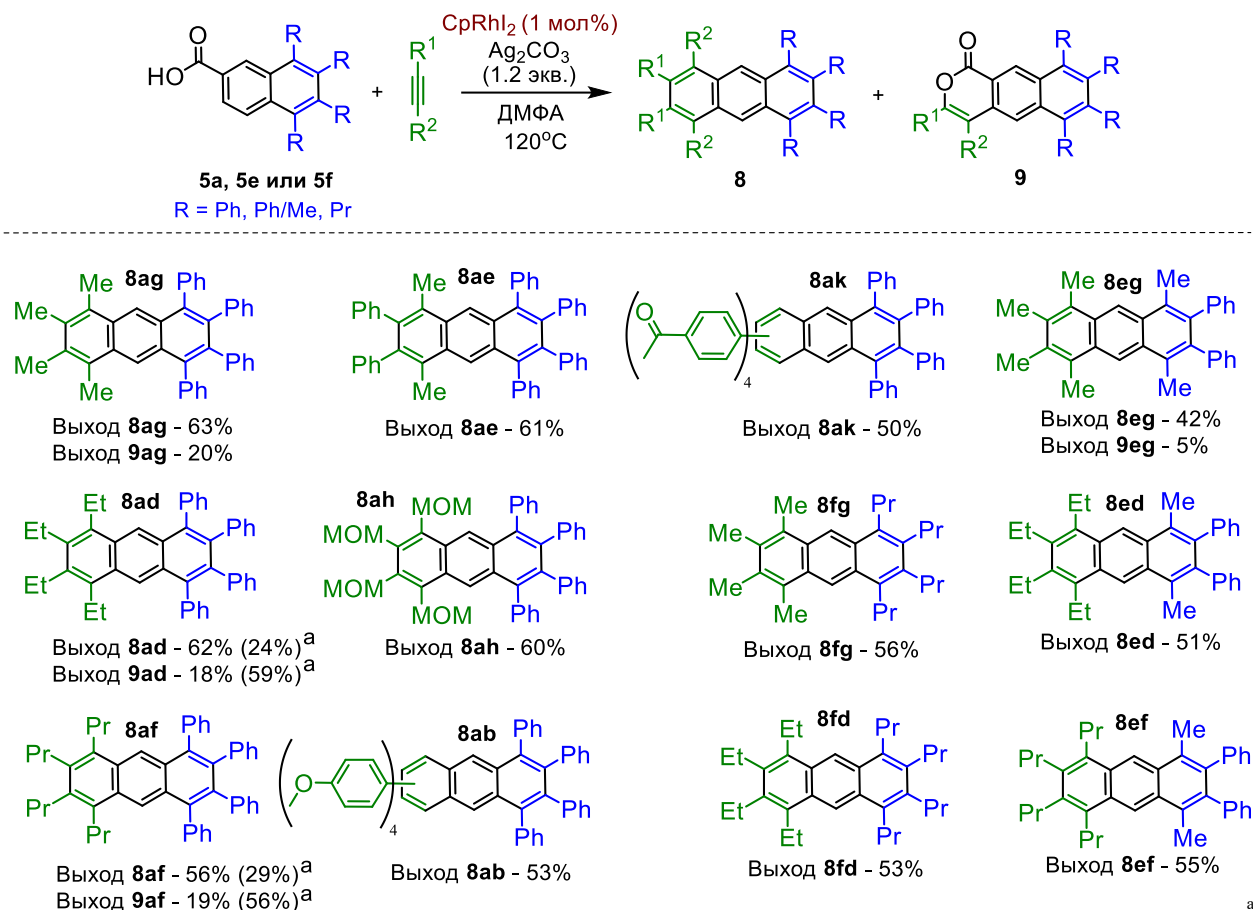


Схема 84. Реакция гидролиза изокумаринов **30a**, **30d** и **30j** и последующая конденсация промежуточных соединений **6** с образованием кислот **7a**, **7d** и **7j**

Повторная реакция C–H активации/аннелирования нафтойных кислот **5** с различными алкинами в присутствии $[\text{CpRhI}_2]_n$ приводит к образованию ожидаемых несимметричных

окта-замещенных антраценов **8** со средними выходами (Схема 85). В ряде случаев наблюдается побочное образование линейных конденсированных изокумаринов **9** (а именно **9af**, **9ad**, **9ag** и **9ef**) в результате внедрения одной молекулы алкина. При этом введение в данную реакцию алкинов с объемной *t*Bu группой приводит к селективному образованию только изокумаринов **9** (Схема 86).



В скобках указаны выходы для реакции в присутствии 1 мол% [Cp*RhCl₂]₂

Схема 85. Реакция C-H активации/аннелирования кислот **5a**, **5e** и **5f** с образованием несимметричных окта-замещенных антраценов **8**

Стоит отметить особенность полученных антраценовых производных **8**, связанную с их стабильностью на воздухе. Оказалось, что при стоянии в растворе под действием солнечного света данные соединения с различной степенью активности способны вступать в реакцию Дильса-Альдера с кислородом воздуха. Так алкилзамещенные производные подвергаются данному процессу с низкой скоростью при стоянии растворов на свету (конверсия <10% за несколько дней) (Схема 87A). В то же время, при помощи дополнительного эксперимента было показано, что пропускание кислорода через раствор **8ae** в CDCl₃ при УФ-облучении (365 нм) позволяет достичь полной конверсии исходного

антрацена за 20-30 минут с образованием двух изомерных аддуктов **10ae** и **10ae'** в соотношении 2.5 к 1 (Схема 87В).

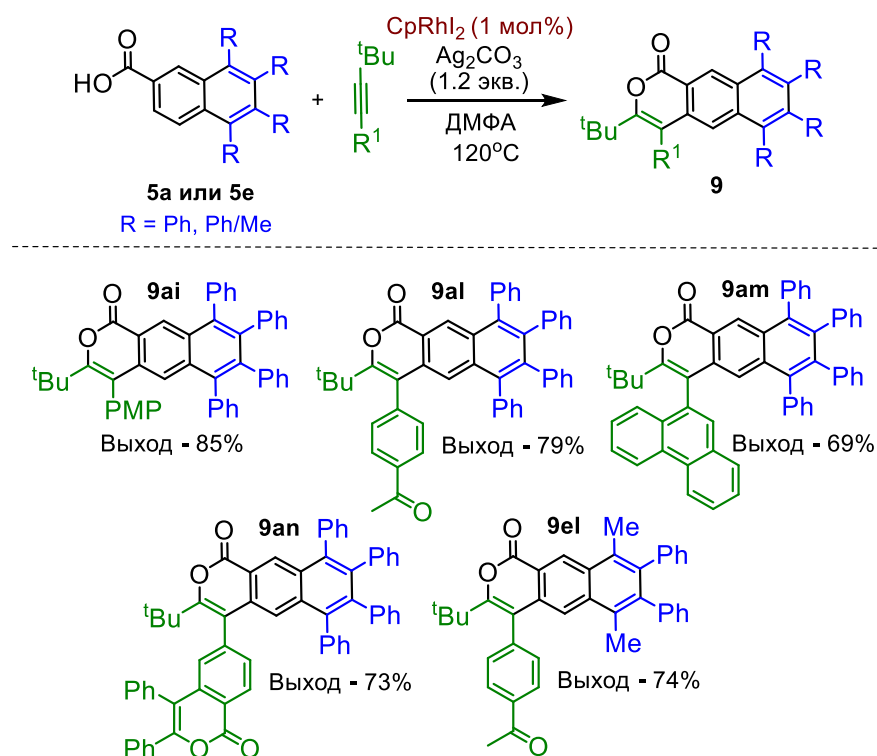


Схема 86. Реакция С-Н активации/аннелирования кислот **5a** и **5e** с алкинами, содержащими tBu группу

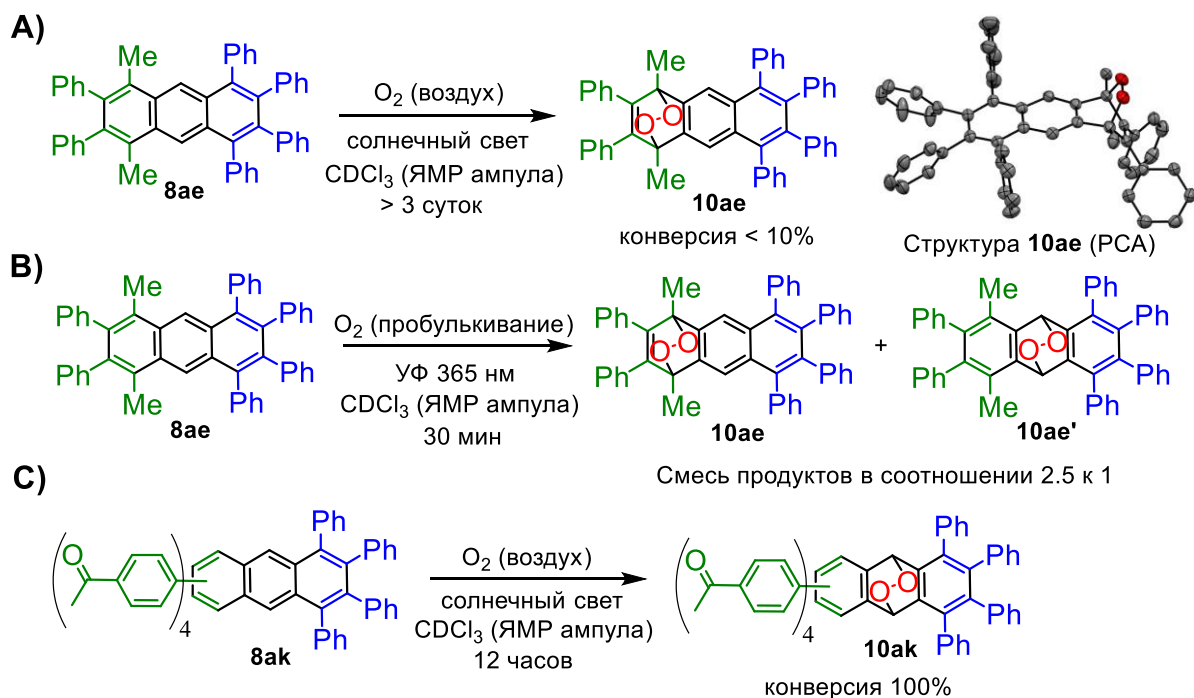


Схема 87. Реакция Дильса-Альдера окта-замещенных антраценов **8ae** (А) и **8ak** (С) с кислородом воздуха. (В): Реакция Дильса-Альдера с участием **8ae** при пропускании O₂ через раствор под действием УФ облучения

Для продукта присоединения кислорода по терминальному кольцу **10ae** были получены данные рентгеноструктурного исследования, подтверждающие его строение (см. Схема 87).

При этом окта-арилзамещенное производное антрацена **8ak** вступает в данную реакцию с полной конверсией при стоянии на воздухе под действием солнечного света без дополнительного облучения (Схема 87С). Во всех случаях протекание данного процесса может быть легко детектировано при помощи ЯМР-спектроскопии, за счет заметного смещения синглетного сигнала водородов в 9-ом и 10-ом положении антраценового фрагмента (Рисунок 31).

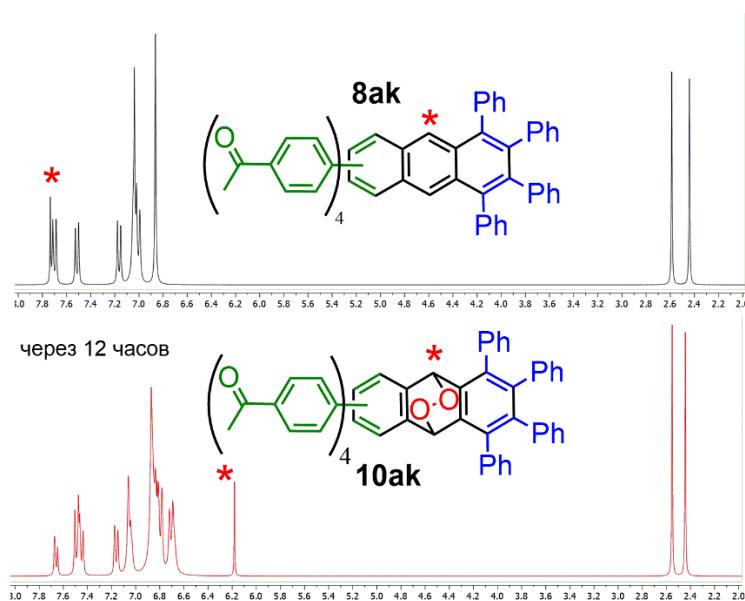
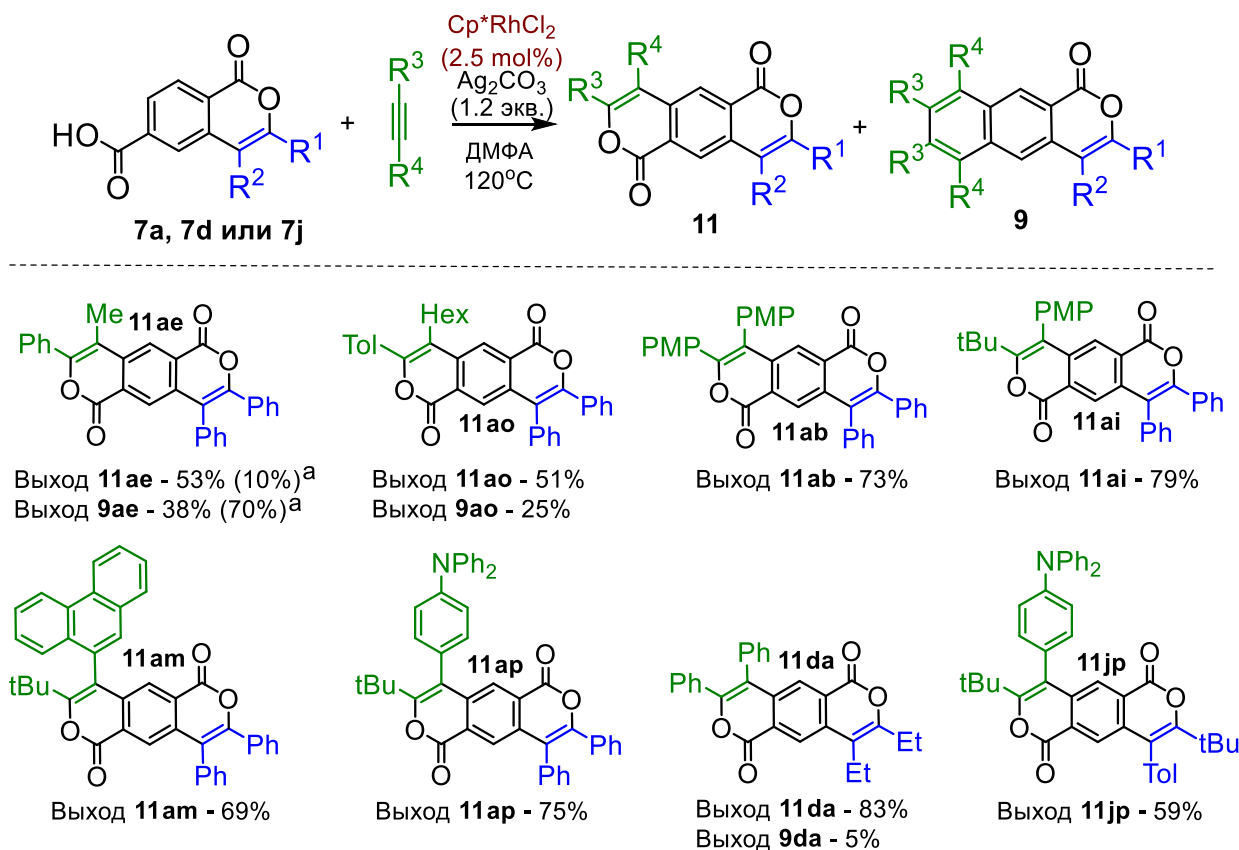


Рисунок 31. Смещение сигналов водородов в 9-ом и 10-ом положении антраценового фрагмента в ЯМР-спектре после протекания реакции Дильса-Альдера

Повторная реакция С-Н активации/аннелирования изокумаринкарбоновых кислот **7** с различными алкинами в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в свою очередь приводит к образованию ожидаемых несимметричных пираноноизокумаринов **11** с высокими выходами (Схема 88). Интересно, что при аннелировании **7a** с 1-фенил-1-пропином **2e** наблюдалось побочное образование полиароматического изокумарина **9ae** с выходом 38%. Более того, в случае использования $[\text{CpRhI}_2]_n$ в качестве катализатора **9ae** становится основным продуктом. Реакция с 1-метил-4-(окт-1-ин-1-ил)бензолом **2o** протекает схожим образом с получением смеси двух продуктов в соотношении 2 к 1 (**11ao** и **9ao** соответственно). Остальные алкины вступают в реакцию с селективным образованием пираноноизокумаринов **11**. Помимо **7a** в данной реакции были также протестированы кислоты **7d** и **7j** с образованием соответствующих продуктов **11da** и **11jp**.



^a В скобках указаны выходы для реакции в присутствии 2.5 мол% [CpRhI₂]_n

Схема 88. Реакция С-Н активации/аннелирования кислот **7a**, **7d** и **7j** с получением несимметричных пираноизокумаринов **11**

Таким образом нам удалось разработать синтетический подход к синтезу несимметричных окта-замещенных антраценов с использованием родий-катализируемой реакции С-Н активации/аннелирования на двух ключевых стадиях. Следует также отметить, что в случае с алкинами, содержащими донорные и объемные заместители, реакция останавливается на внедрении только одной молекулы ацетилена на каждой из двух каталитических стадий. Тем не менее использование в данном подходе [Cp*RhCl₂]₂ вместо [CpRhI₂]_n в качестве катализатора позволяет эффективно получать несимметричные пираноизокумарины.

6.5 Пост-синтетическая модификация изокумаринов

На первом этапе работы (раздел 6.3) было показано, что изокумарины с сильными электроноакцепторными заместителями (такими как CN, CF₃, COOEt и т.п.) в положении 6 обладают слабой люминесценцией в растворах (квантовый выход не превышает 15%). Хотя некоторые из них (например, EtOOC-замещенное производное) и проявляют АИЕ-эффект при агрегации, квантовые выходы люминесценции остаются низкими. Согласно предположению, выдвинутому в Разделе 2 обзора литературы, введение донорных

заместителей в 6-ое положение изокумаринового каркаса должно приводить к разгоранию флуоресценции. Следуя данному предположению, на следующем этапе работы была поставлена задача синтеза изокумаринов с донорными заместителями в 6-ом положении, изучение их фотофизических свойств и поиск возможных путей модификации изокумаринов со слабой флуоресценцией.

Основным подходом к получению соединений типа донор-акцептор (D-A) являются разнообразные Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания, позволяющие соединять различные ароматические, гетероароматические и полиароматические фрагменты в структуре одной молекулы. Так, в рамках данной работы был предложен двухстадийный подход, включающий реакцию C-H активации/аннелирования коммерчески доступной 4-бромбензойной кислоты **1u** с толаном **2a** с последующей заменой атома брома на ту или иную функциональную группу посредством реакций кросс-сочетания.

Использование данной методики позволило получить небольшую серию 6-арилзамещенных изокумаринов **13a-f** по реакции Сузуки с общими выходами 48-81% на две стадии (Схема 89).

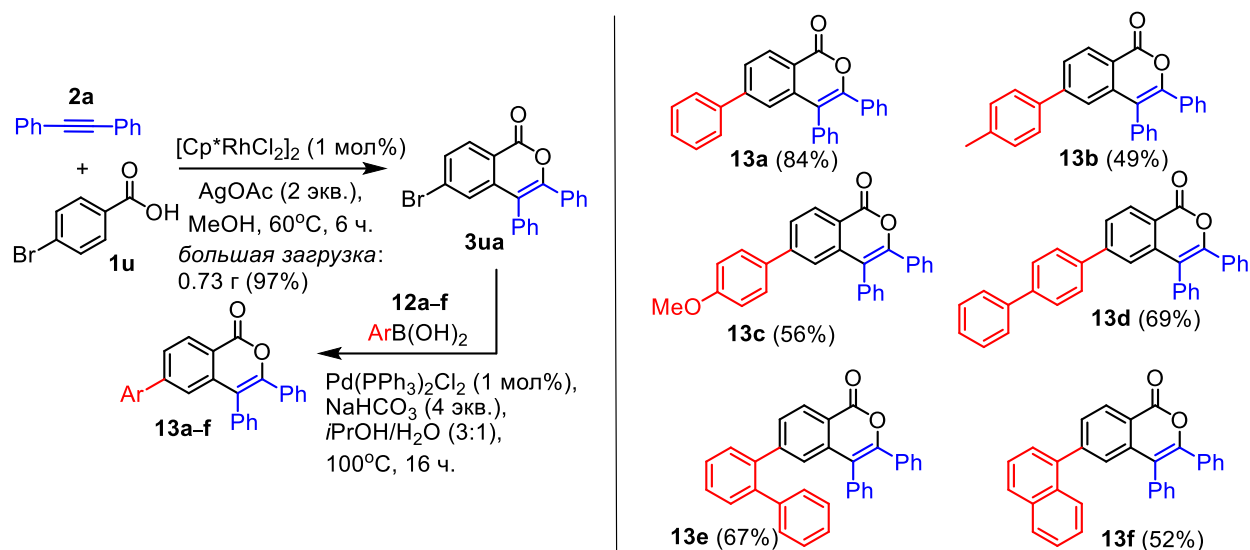


Схема 89. Получение 6-арилзамещенных изокумаринов **13a-f**

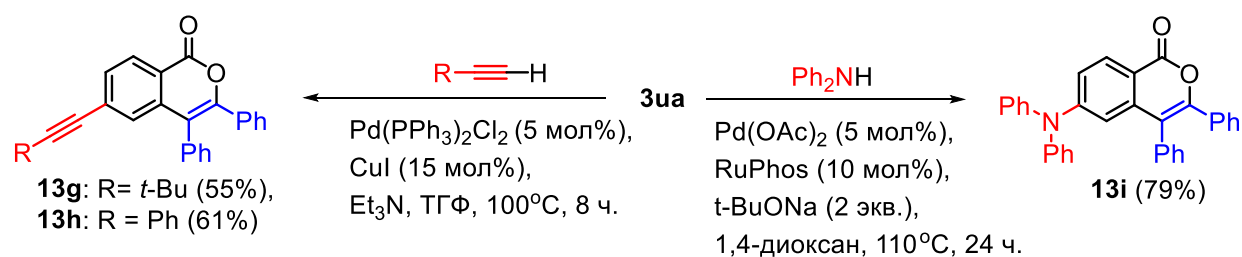


Схема 90. Получение 6-алкинилзамещенных изокумаринов **13g** и **13h**, а также 6-дифениламинозамещенного изокумарина **13i**

Кроме того, по реакции Соногаширы были получены 6-алкинилзамещенные изокумарины **13g** и **13h**, а также по реакции Бухвальда-Хартвига 6-дифениламинозамещенный изокумарин **13i** (Схема 90).

Строение изокумарина **13d** было подтверждено при помощи метода рентгеноструктурного анализа (Рисунок 32).

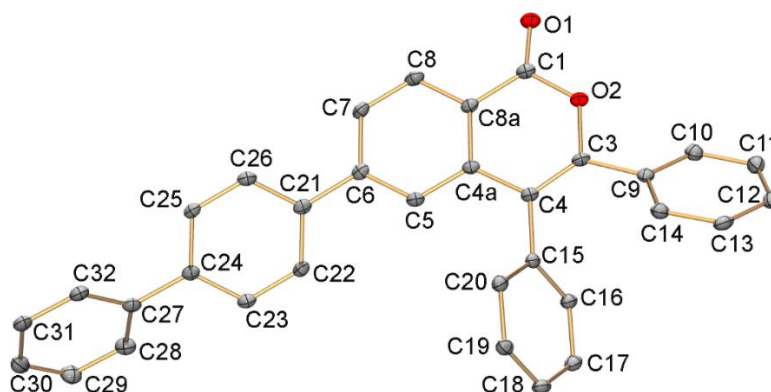


Рисунок 32. Структура **13d**. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): O1–C1 1.206(3), C1–O2 1.378(3), O2–C3 1.392(3), C3–C4 1.344(3), C4–C4a 1.458(3), C4a–C8a 1.407(3), C4a–C5 1.402(3), C5–C6 1.385(3), C6–C7 1.404(3), C7–C8 1.382(3), C8–C8a 1.397(3), C3–C9 1.478(3), C4–C15 1.484(3), C6–C21 1.483(3).

Для изучения фотофизических свойств были зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции всех полученных соединений в дихлорметане (Таблица 8). Все образцы демонстрируют длинноволновую полосу поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) с максимумами при 347–362 нм, которая в основном образована переходами между орбиталями ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (в соответствии с расчетами TD-DFT на уровне B3LYP/6-31G(d)). В большинстве случаев этот максимум поглощения соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу (LE), поскольку обе граничные орбитали делокализованы на фенильном заместителе в 3-ем положении и на изокумариновой части, за исключением соединения **13i**, для которого ВЗМО расположена на дифениламиновом заместителе, что приводит к переходу с переносом заряда (CT). Также для всех полученных соединений были оценены квантовые выходы флуоресценции в растворе хлористого метилена. Большинство производных продемонстрировали низкие показатели (1–10%), за исключением дифениламинозамещенного производного **13i**, для которого квантовый выход оказался практически количественным (95%).

Таблица 8. Основные максимумы поглощения и испускания, а также квантовые выходы для соединений **13a-13i** в растворе CH_2Cl_2

Соединение	Основные максимумы поглощения λ_{abs} , нм (коэффициент экстинкции ϵ)	Максимумы испускания, [нм]	Квантовый выход ϕ (λ_{ex} , [нм])
13a	280 (29895), 347 (4672)	419	1.2% (292)
13b	287 (29404), 351 (3901)	422	1.3% (355)
13c	297 (29491), 358 (4113)	418	1.4% (355)
13d	300 (26256), 362 (2338)	373	9.8% (355)
13e	246 (19497), 285 (16302), 349 (3600)	416	1.2% (355)
13f	275 (23544), 300 (19353), 361 (2453)	425	2.0% (355)
13g	279 (31240), 317 (7556), 350 (4404)	418	1.7%(355)
13h	305 (36791), 361 (5126)	465	4.8% (355)
13i	296 (32795), 350 (15821)	482	95.1% (355)

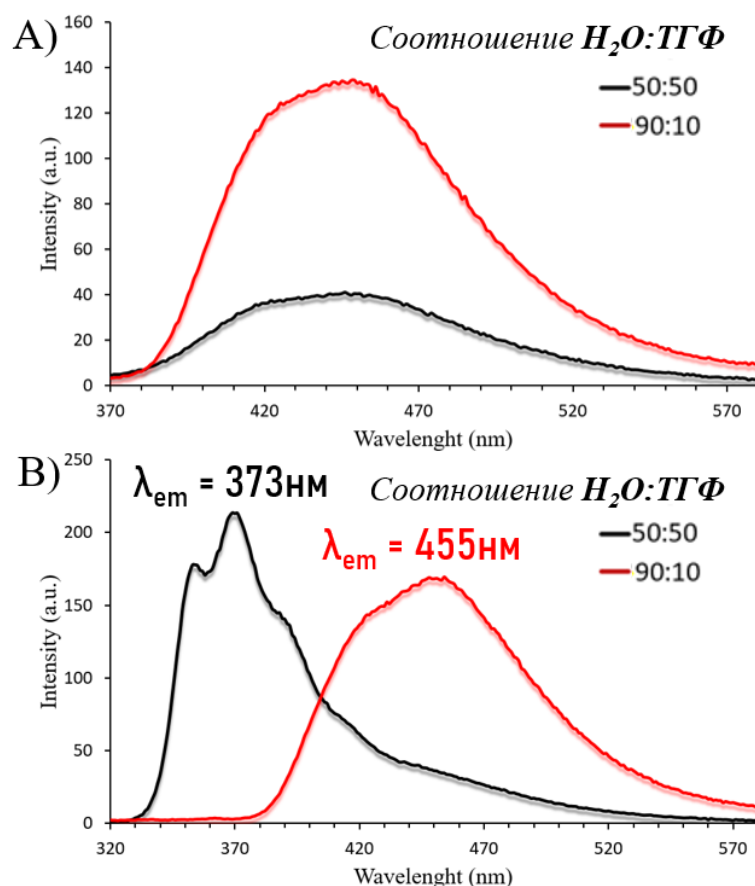


Рисунок 33. Спектры испускания ($C = 2.4 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) изокумаринов **13f** (А) и **13d** (В) в смесях ТГФ/ H_2O с различным содержанием воды (f_w).

Несмотря на низкие квантовые выходы, для ряда арилзамещенных производных также было обнаружено разгорание флуоресценции при агрегации в смесях ТГФ/Н₂О с увеличением содержания воды (f_w) (к примеру, для **13f**) (Рисунок 33А). Этот АИЕ-эффект может быть вызван ограничением внутримолекулярного вращения фенильных заместителей, что приводит к снижению количества безызлучательных путей релаксации.

Стоит также отметить необычное поведение бифенил-замещенного изокумарина **13d**, который в отличие от других соединений демонстрирует тонкую колебательную структуру в спектре испускания независимо от природы растворителя, что свидетельствует о LE характере возбужденного состояния S_1 (Рисунок 34А). В то же время добавление воды к раствору **13d** в ТГФ приводит к сильному bathochromic сдвигу (на 80 нм) полосы испускания с потерей тонкой колебательной структуры (Рисунок 33В), что предположительно связано с образованием агрегатов, подобных тем, которые обнаруживаются в кристаллах (Рисунок 34В). Вероятно, межмолекулярные π - π стэкинг-взаимодействия между концевыми фенильными кольцами могут препятствовать вовлечению граничных орбиталей локализованных на фенильной группе, обеспечивающих LE природу возбужденного состояния S_1 .

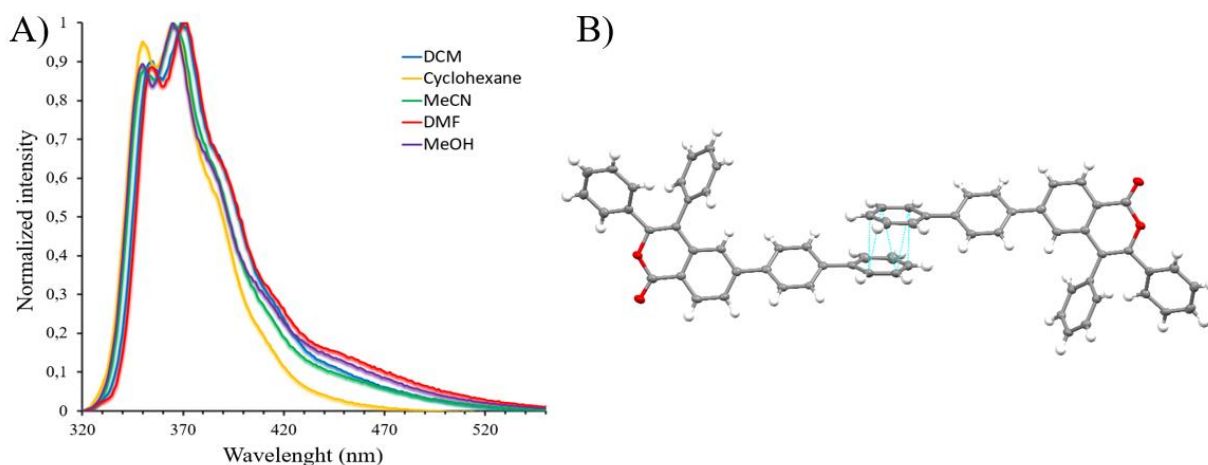


Рисунок 34. (А): Спектры испускания ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{ex} = 300$ нм) изокумарина **13f** в различных растворителях. (В): Межмолекулярные π - π стэкинг-взаимодействия в кристаллах **13f**

С целью объяснения низкой эффективности люминесценции большинства арилзамещенных изокумаринов, была проанализирована разница в геометрии основного состояния S_0 и первого синглетного возбужденного состояния S_1 , отвечающих за основной излучательный переход при помощи DFT-расчетов (B3LYP/6-31G(d)). Было обнаружено, что изокумарины **13d**, **13h** и **13i** с наивысшими значениями квантового выхода люминесценции в возбужденном состоянии S_1 сохраняют плоскую структуру, как и в основном состоянии S_0 .

В то же время для соединения **13a** в состоянии S_1 наблюдается сильное отклонение атома кислорода сложноэфирной группы от плоскости цикла, а также удлинение связи C–O на 0.085 Å (Рисунок 35). Аналогичное отклонение геометрии от плоской наблюдается и для соединений **13e-g**. Эта картина схожа с незамещенным дифенилизокумарином **3aa** и может указывать на возникновение обратимого фотохимического раскрытия лактонного цикла с образованием соответствующих производных кетена. В то время как введение донорной -NPh₂ группы в случае **13i** стабилизирует плоскую геометрию первого возбуждённого состояния.

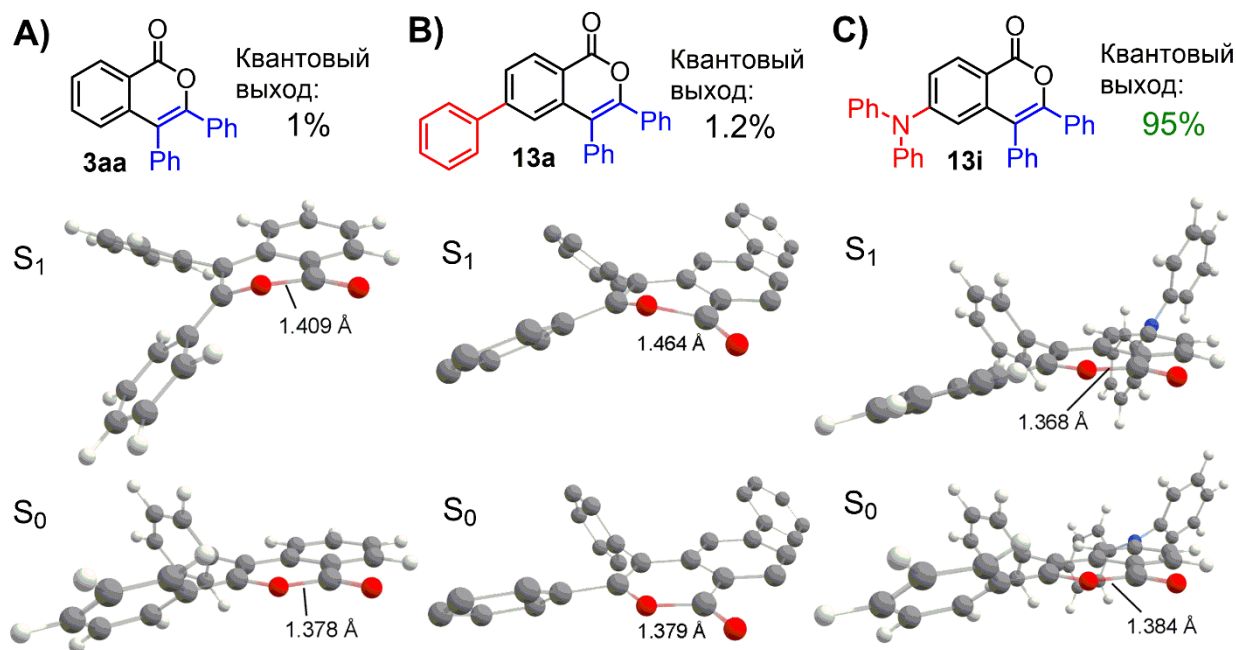


Рисунок 35. Сравнение геометрий возбужденных состояний S_1 относительно S_0 для изокумаринов **3aa** (A), **13a** (B) и **13i** (C)

Оказалось, что в литературе действительно был описан пример реакции раскрытия изокумаринового цикла [203], которая является обратимой, и при длительном облучении видимых изменений не происходит, однако можно сделать предположение, что именно этот процесс может является одной из основных причин безызлучательной релаксации изокумаринов (Схема 91).

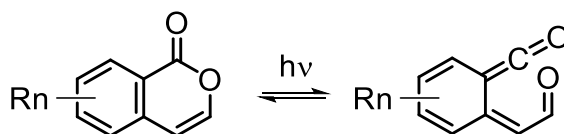


Схема 91. Предполагаемое обратимое фотохимическое раскрытие лактонного цикла изокумарина

С целью поиска возможных путей повышения фотостабильности получаемых изокумаринов в качестве пост-синтетической модификации была произведена попытка их перевода в соответствующие изохинолоны. Последние являются гетероциклическими соединениями, близкими по строению к изокумаринам и отличающимися от них только наличием -NH фрагмента вместо атома кислорода в гетероцикле.

Для проведения данной модификации была получена небольшая серия изокумаринов **3aa**, **3ca**, **3fa**, **3va**, **3wa** и **3ed**. После чего они были переведены в соответствующие изохинолоны **14aa**, **14ca**, **14fa**, **14va**, **14wa** и **14ed** при помощи обработки формиатом аммония в кипящем ДМСО (Схема 92).

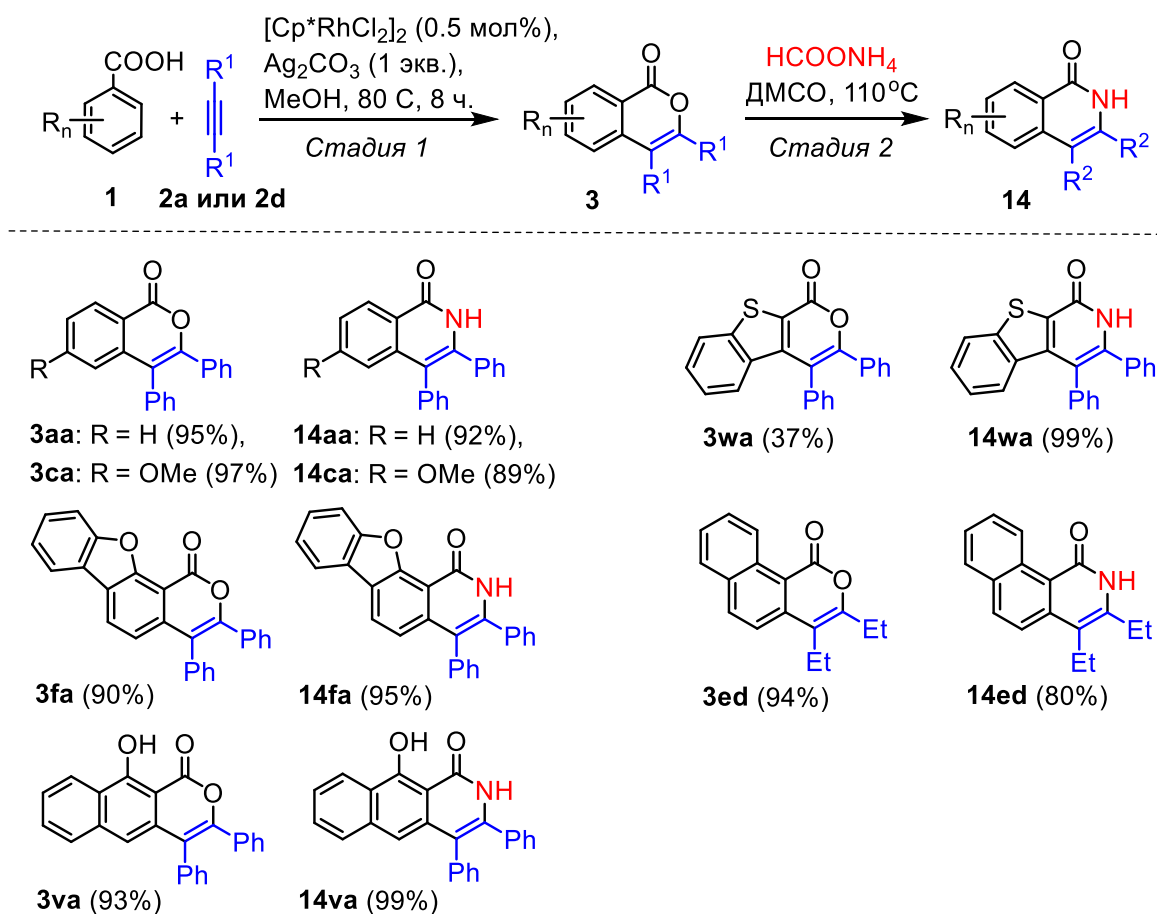


Схема 92. Двухстадийный синтез изохинолонов **14** из ароматических кислот и алкинов

Для всех полученных пар соединений были записаны спектры поглощения и испускания, а также оценены квантовые выходы люминесценции (Таблица 9).

Сравнение продемонстрировало, что практически во всех случаях изохинолоны обладают более сильной люминесценцией, чем соответствующие изокумарины. Наибольшее разгорание люминесценции было зафиксировано для пары соединений **3fa** – **14fa** (увеличение квантового выхода с 2 до 32%).

Таблица 9. Основные максимумы поглощения и испускания, а также квантовые выходы для изокумаринов **3aa**, **3ca**, **3fa**, **3va**, **3wa**, **3ed** и соответствующих изохинолонов **14aa**, **14ca**, **14fa**, **14va**, **14wa**, **14ed** в растворе CH₂Cl₂

Соединение	Основные максимумы поглощения λ_{abs} , [нм]	Максимумы испускания, [нм]	Квантовый выход ϕ (λ_{ex} , [нм])
3aa	299, 341	357	1%
14aa	308, 352	395	3%
3ca	263, 308	364, 471	<1%
14ca	256, 314	405	1%
3fa	291, 327, 369	423	2%
14fa	294, 328, 365, 379	402, 420	32%
3va	288, 344, 393, 415	435, 460, 485	24%
14va	287, 358, 398, 420	439, 468, 498	20%
3wa	267, 277, 362	415	<1%
14wa	258, 355, 366	412	10%
3ed	262, 271, 286, 364, 380	418	9%
14ed	281, 308, 368, 385	404	17%

Для объяснения такого увеличения интенсивности люминесценции мы также провели сравнение геометрий S_1 возбуждённых состояний для пар изокумаринов и изохинолонов. Оказалось, что переход к изохинолонам приводит к стабилизации плоской геометрии в возбужденном состоянии (Рисунок 36).

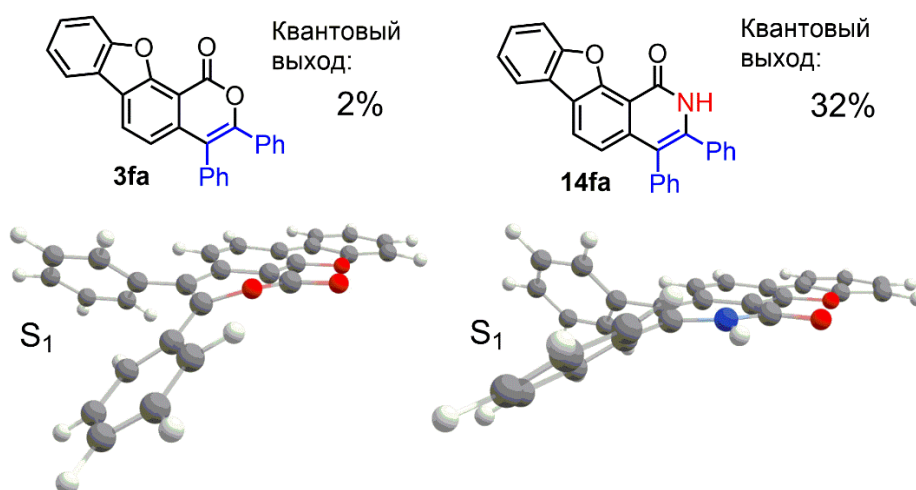


Рисунок 36. Сравнение геометрий возбужденных состояний S_1 для изокумарина **3fa** и изохинолона **14fa**

Таким образом на данном этапе работы был разработан двухстадийный подход к синтезу изокумаринов с донорным заместителем в положении 6. Также было обнаружено, что процесс обратимого фотохимического раскрытия изокумаринового цикла может

являться одной из основных причин безызлучательной релаксации. При этом стабилизация плоской геометрии молекулы в возбужденном состоянии путем введения $-\text{NPh}_2$ группы или перевода изокумарина в изохинолон приводит к разгоранию флуоресценции.

6.6 Изокумарины в качестве донорного блока соединений типа донор-акцептор (Д-А)

Если для описанных ранее соединений, относящихся к молекулам типа Д-А (например **13i**), изокумарин выступает в качестве акцепторного фрагмента, то на заключительном этапе данной работы была поставлена задача использовать изокумарин в качестве донорного блока. В настоящий момент в рамках развития TADF-OLED технологий разработка молекул, сочетающих в себе донорную и акцепторную компоненты, является крайне важной задачей. Молекулы эмиттеры для OLED 3-го поколения, принцип работы которого основан на TADF-эффекте (см. Обзор литературы), в большинстве своем представляют из себя молекулы типа Д-А, имеющие малую степень перекрытия между ВЗМО и НСМО. Достигается это либо введением какого-то линкера между донорной и акцепторной частями, либо за счет скрученной структуры молекулы. Такой подход необходим для снижения разницы в энергии между первыми синглетным (S_1) и триплетным (T_1) возбужденными состояниями (ΔE_{ST}) до значений менее 0.1 эВ, что является одним из ключевых требований при создании TADF-эмиттеров.

Для решения поставленной задачи в структуру изокумаринового люминофора необходимо ввести дополнительный циклический фрагмент, обладающий более сильными акцепторными свойствами, чем сам изокумарин. В качестве такого акцепторного блока было предложено использовать катионы изохинолиния (Рисунок 37). Плоскости циклических фрагментов при атоме азота в данных структурах ортогональны, что должно препятствовать прямому сопряжению между донором и акцептором.

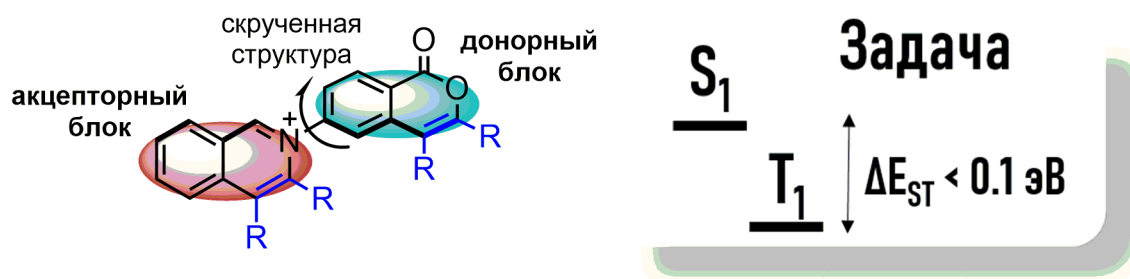


Рисунок 37. Строение изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей

Для синтеза таких изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей был разработан одностадийный подход, основанный на каскадной реакции С-Н активации/аннелирования бензальдегидов и аминокислоты с алкинами (Схема 93).

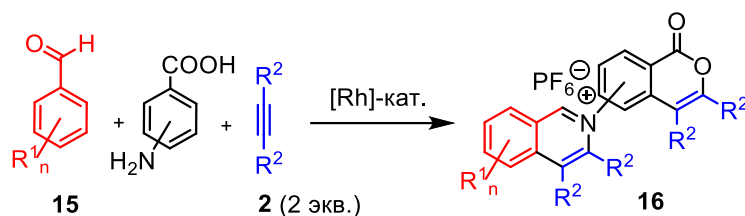
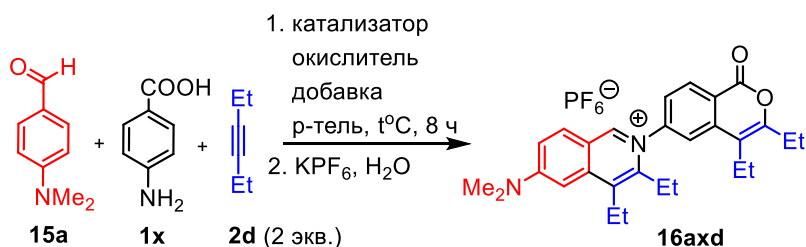


Схема 93. Каскадная реакция C-H активации/аннелирования бензальдегидов и аминобензойной кислоты с алкинами

Для оптимизации условий реакции были выбраны *n*-диметиламинобензальдегид **15a**, *n*-аминобензойная кислота **1x** и диэтилацетилен **2d** в качестве модельных субстратов (Таблица 10). Использование родиевого комплекса $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%) в качестве катализатора с добавкой 20 моль% AgBF_4 и двух эквивалентов $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в метаноле в инертной атмосфере позволило получить целевой продукт **16axd** с выходом 72% (Таблица 10, строка 1). Увеличение загрузки окислителя до трех эквивалентов в тех же условиях позволило добиться выхода в 85% (Таблица 10, строка 2).

Таблица 10. Оптимизация условий реакции бензальдегида **15a** и аминокислоты **1x** с алкином **2d**



№	Катализатор	Окислитель	Добавка	Условия	Выход 16axd , %
1	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 экв.)	AgBF_4 (20 мол%)	MeOH, 80°C	72
2	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 экв.)	AgBF_4 (20 мол%)	MeOH, 80°C	85
3 ^a	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 экв.)	AgBF_4 (20 мол%)	MeOH, 80°C	85
4 ^b	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 экв.)	AgBF_4 (20 мол%)	MeOH, 80°C	62
5	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%)	Ag_2CO_3 (1.5 экв.)	AgBF_4 (20 мол%)	MeOH, 80°C	26
6	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%)	AgOAc (3 экв.)	AgBF_4 (20 мол%)	MeOH, 80°C	11
7	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2.5 мол%)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 экв.)	AgBF_4 (20 мол%)	MeOH, 60°C	28

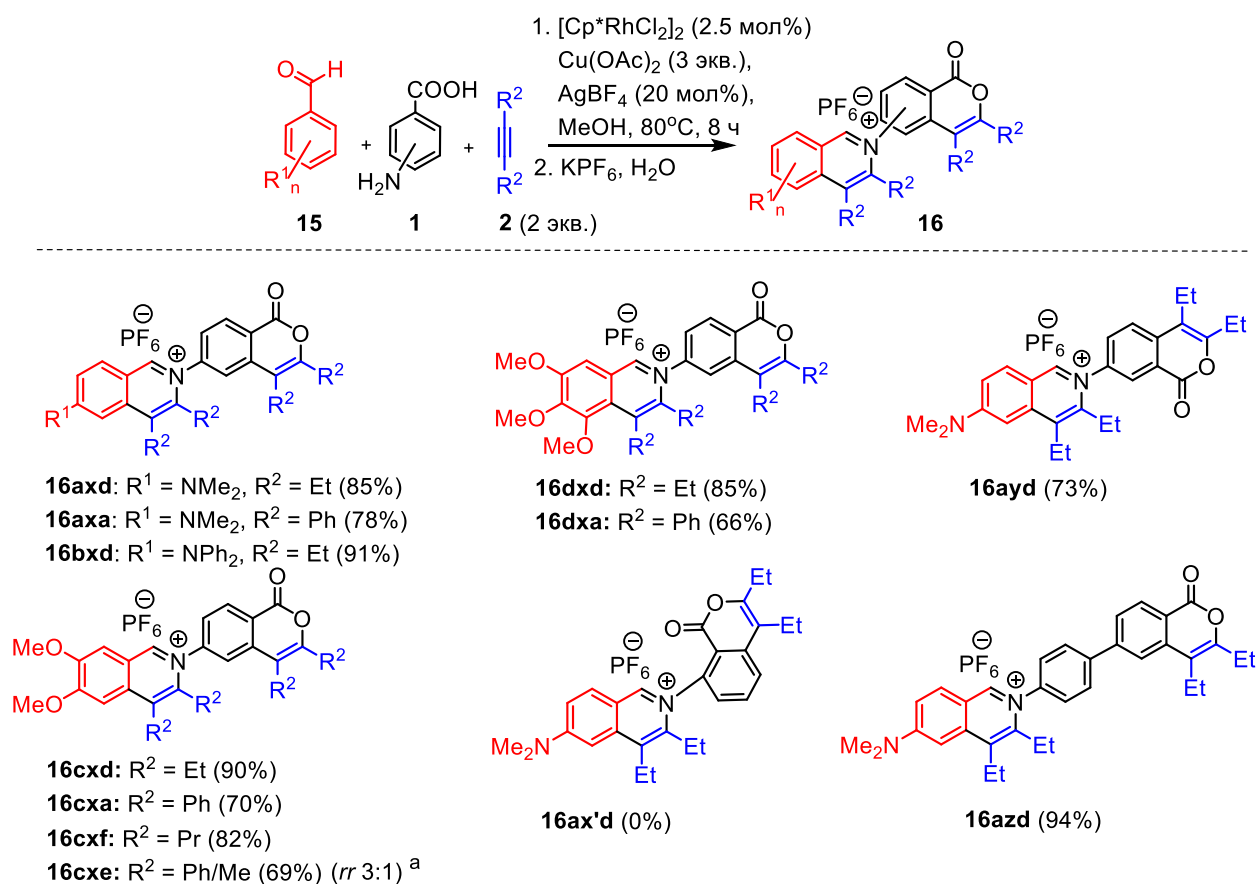
8	[Cp*RhCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgSbF ₆ (20 мол%)	MeOH, 80°C	51
9	[Cp*RhCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	Ag ₂ CO ₃ (20 мол%)	MeOH, 80°C	41
10	[Cp*RhCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgOAc (20 мол%)	MeOH, 80°C	20
11	[CpRhI ₂] _n (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	MeOH, 80°C	0
12	Cp*Co(CO)I ₂ (5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	MeOH, 80°C	0
13	[(Cym)RuCl ₂] ₂ (5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	MeOH, 80°C	0
14	[(Cym)RuCl ₂] ₂ (5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	EtOH, 110°C	0
15	[Cp*IrCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	MeOH, 80°C	0
16	[Cp*IrCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	AgOAc (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	MeOH, 80°C	0
17	[Cp*RhCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	MeCN, 80°C	0
18	[Cp*RhCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	DCE, 80°C	10
19	[Cp*RhCl ₂] ₂ (2.5 мол%)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (3 экв.)	AgBF ₄ (20 мол%)	DMF, 80°C	36

^a Реакция с предварительно полученным из альдегида **15a** и аминокислоты **1x** основанием Шиффа

^b Реакция на воздухе

Использование предварительно синтезированного основания Шиффа вместо смеси **15a** и **1x** не привело к снижению эффективности (Таблица 10, строка 3). При этом отсутствие инертной атмосферы приводит к незначительному снижению выхода (Таблица 10, строка 4). Использование в качестве окислителя солей серебра (Таблица 10, строки 5 и 6), снижение температуры реакции (Таблица 10, строка 7), а также использование других серебряных добавок (Таблица 10, строки 8-10) тоже негативно сказываются на эффективности реакции. Родиевый комплекс с незамещенным циклопентадиенильным лигандом [CpRhI₂]_n, производное иридия [Cp*IrCl₂]₂, а также комплексы других металлов, такие как Cp*Co(CO)I₂ и [(сумене)RuCl₂]₂, не проявили каталитической активности в данном каскадном процессе (Таблица 10, строки 11-16). Замена метанола на апротонные полярные растворители, такие как ацетонитрил и ДМФА (Таблица 10, строки 17 и 19), а также менее полярный дихлорэтан (Таблица 10, строка 18), приводит к резкому снижению эффективности реакции.

Было показано, что использование оптимизированных условий (Таблица 10, строка 2) позволяет вводить в данную реакцию различные бензальдегиды с донорными заместителями с селективным образованием продуктов **16** (Схема 94).



^a Соотношение 3-Ph/4-Ph региоизомеров в изохинолиновом фрагменте составляет 3:1. Изокумариновый фрагмент в обоих выделенных региоизомерах **16cxe** и **16cxe'** имеет только конфигурацию 3-Ph.

Схема 94. Синтез изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей **16** из бензальдегидов с сильными донорными заместителями

Оказалось, что реакция демонстрирует исключительную региоселективность С-Н активации в стерически наиболее выгодное *орто*-положение несимметричного 3,4-диметоксизамещенного бензальдегида **15c** с образованием **16cxd-16cxe**. Было также обнаружено, что в случае несимметричного 1-фенил-1-пропина **2e** аннелирование протекает с абсолютной региоселективностью при образовании 3-Ph-замещенного изокумаринового фрагмента, в то время как изохинолиновый фрагмент образуется в виде двух региоизомеров **16cxe** и **16cxe'** в соотношении 3:1 с преобладанием 3-Ph-замещенного региоизомера **16cxe**. Помимо *n*-аминобензойной кислоты **1x**, аналогичным образом в реакцию вступают *мета*-аминобензойная **1y** и 4'-амино-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилиловая кислоты **1z**, приводя к целевым продуктам с выходом 73 и 94% соответственно. Стоит отметить, что в случае **1y** также образуется только один региоизомер изокумаринового кольца. В то же время *орто*-

аминобензойная к-та **1x'** не вступает в данную реакцию, что по-видимому связано с ее собственной способностью (либо образуящегося из нее основания Шиффа) выступать в качестве хелатирующего лиганда с образованием устойчивого 18-ти электронного промежуточного комплекса родия, аналогичного тому, что наблюдался на первом этапе работы в реакции с пиколиновой кислотой **1j** (см. Схема 66). Строение **16axd** и **16azd** было подтверждено при помощи РСА (Рисунок 38).

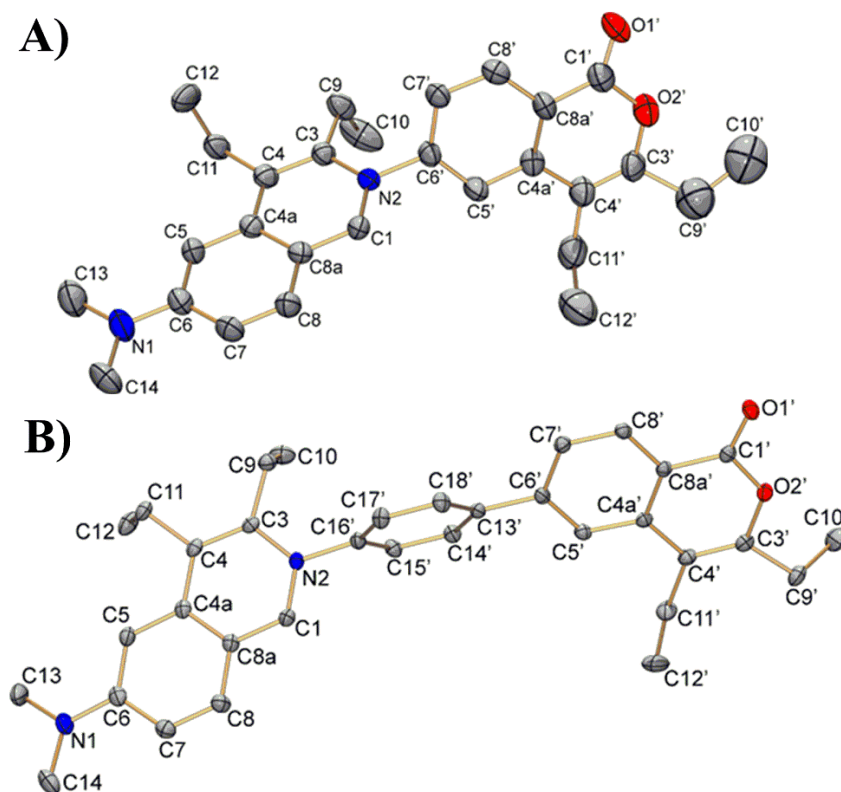


Рисунок 38. (А): Структура **16axd**. Атомы водорода и PF_6^- противоион не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): C6–N1 1.366(6), C1–N2 1.340(6), C3–N2 1.393(6), C6'–N2 1.456(6), C1'–O1' 1.23(3), C1'–O2' 1.36(2), C3'–O2' 1.385(16), C3'–C4' 1.354(14), C4'–C4a' 1.458(16), C4a'–C8a' 1.382(14), C4a'–C5' 1.444(15), C5'–C6' 1.360(7), C6'–C7' 1.390(6), C7'–C8' 1.368(7), C8'–C8a' 1.387(7), C1'–C8a' 1.451(19), C1–C8a 1.382(6), C3–C4 1.378(7), C4–C4a 1.438(7), C4a–C8a 1.421(6), C5–C4a 1.393(7), C5–C6 1.393(7), C6–C7 1.420(7), C7–C8 1.348(7), C8–C8a 1.415(7). (В): Структура **16azd**. Атомы водорода, молекула хлороформа и PF_6^- противоион не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): C6–N1 1.353(3), C1–N2 1.338(3), C3–N2 1.395(3), C16'–N2 1.457(3), C1'–O1' 1.208(3), C1'–O2' 1.362(3), C3'–O2' 1.392(3), C3'–C4' 1.342(3), C4'–C4a' 1.458(3), C4a'–C8a' 1.407(3), C4a'–C5' 1.403(3), C5'–C6' 1.389(3), C6'–C7' 1.409(3), C7'–C8' 1.375(3), C8'–C8a' 1.399(3), C1'–C8a' 1.458(3), C6'–C13' 1.486(3), C13'–C14' 1.394(3), C13'–C18' 1.396(3), C14'–C15' 1.382(3), C15'–C16' 1.385(3), C16'–C17' 1.387(3), C17'–C18'

1.387(3), C1–C8a 1.379(3), C3–C4 1.377(3), C4–C4a 1.445(3), C4a–C8a 1.422(3), C5–C4a 1.399(3), C5–C6 1.404(4), C6–C7 1.432(4), C7–C8 1.353(3), C8–C8a 1.421(3).

Неожиданно оказалось, что в случае бензальдегидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы $-\text{NO}_2$ или $-\text{CN}$, в результате реакции вместо ожидаемых катионных продуктов **16** селективно образуются изокумарин-замещенные инденимины **17** (Схема 95).

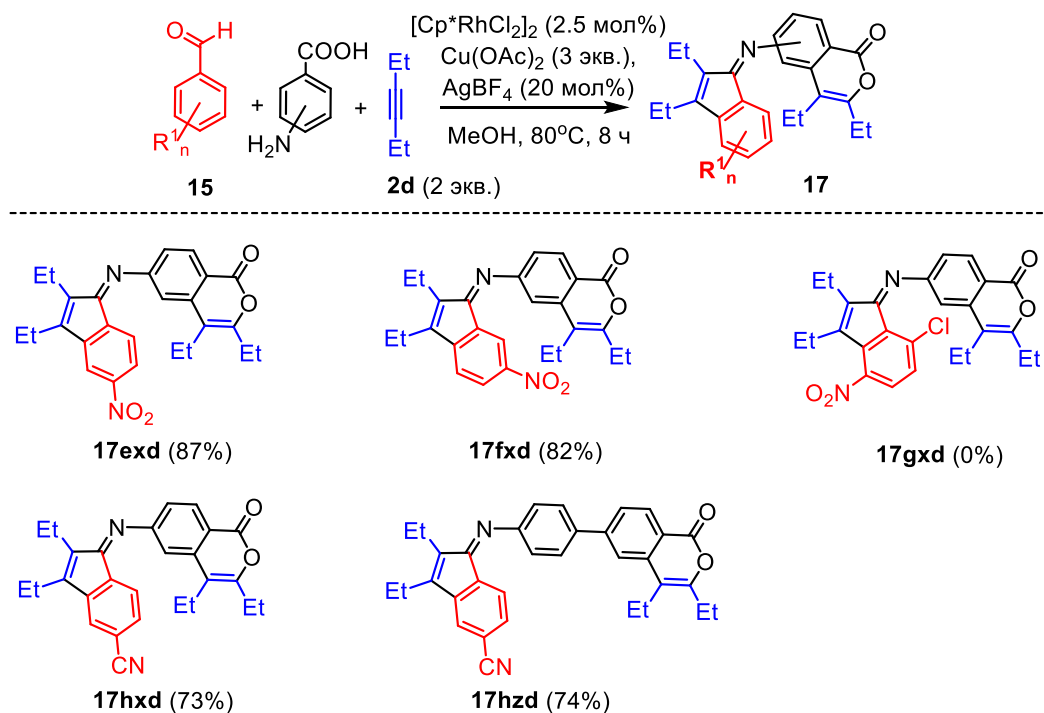


Схема 95. Синтез изокумарин-замещенных индениминов **17** из бензальдегидов с сильными акцепторными заместителями

В данном случае реакция также очень чувствительна к пространственным затруднениям в бензальдегиде. Так реакция с *мета*-нитробензальдегидом **15f** приводит к образованию только одного региоизомера **17fxd** с выходом 82%. В то же время наличие атома хлора в *орто*-положении альдегида **15g** положении делает этот субстрат полностью неактивным. Строение продукта **17exd** было подтверждено при помощи метода рентгеноструктурного анализа (Рисунок 39).

В случае незамещенного бензальдегида **15i**, а также бензальдегидов со слабыми электронодонорными или электроноакцепторными заместителями реакция продемонстрировала низкую селективность, в результате чего были получены смеси изохинолиниевых солей **16** с инденилиминами **17** или/и индениламинами **18** (Таблица 11).

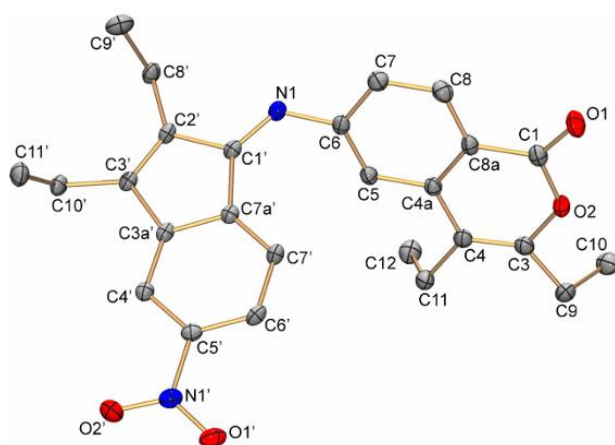
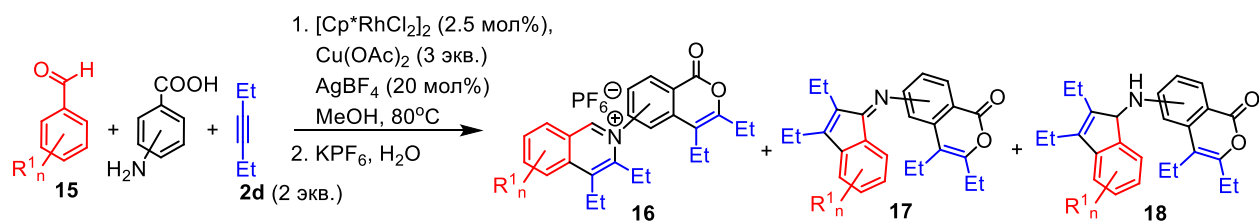
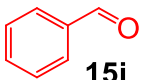
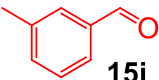
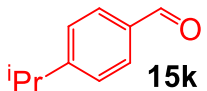
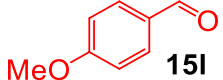
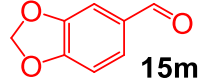
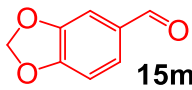
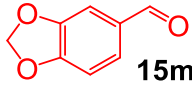
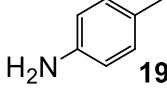
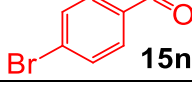
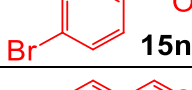
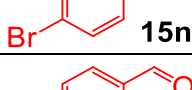
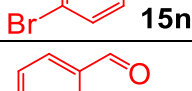
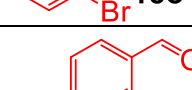
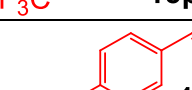
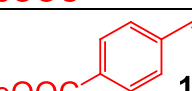
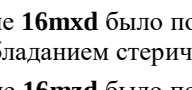


Рисунок 39. Структура **17exd**. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): C6–N1 1.4027(17), C1'–N1 1.2813(18), C1–O1 1.2053(17), C1–O2 1.3670(17), C3–O2 1.3901(17), C3–C4 1.341(2), C4–C4a 1.4616(19), C4a–C8a 1.4040(19), C4a–C5 1.4020(19), C5–C6 1.3880(19), C6–C7 1.403(2), C7–C8 1.375(2), C8–C8a 1.396(2), C1–C8a 1.4572(19), C1'–C2' 1.4814(18), C1'–C7a' 1.5034(18), C2'–C3' 1.3489(19), C3'–C3a' 1.4801(18), C4'–C3a' 1.3762(19), C4'–C5' 1.3960(19), C5'–C6' 1.378(2), C6'–C7' 1.4012(19), C7'–C7a' 1.3817(18), C3a'–C7a' 1.4101(18).

Таблица 11. Реакция с участием бензальдегидов со слабыми акцепторными/донорными заместителями



№	Бензальдегид 15	Аминобензойная к-та	Выход 16	Выход 17	Выход 18
1	 15i	1x	45%, 16ixd	-	39%, 18ixd
2	 15j	1x	52%, 16jxd	-	39%, 18jxd
3	 15k	1x	65%, 16kxd	-	31%, 18kxd
4	 15l	1x	62%, 16lxd	-	13%, 18lxd
5	 15m	1x	49%, 16mxd ^a	-	26%, 18mxd

6		1z	82%, 16mzd ^b	12%, 17mzd	-
7			93%, 16mad	-	-
8		1x	18%, 16nxd	-	71%, 18nxd
9 ^c		1x	16%, 16nxd	-	70%, 18nxd
10 ^d		1x	-	41%, 17nxd	-
11 ^{d,e}		1x	-	56%, 17nxd	-
12		1x	10%, 16ixd	-	65%, 18oxd
13		1x	10%, 16pxd	11%, 17pxd	62%, 18pxd
14		1x	19%, 16qxd	59%, 17qxd	-
15		1z	26%, 16qzd	54%, 17qzd	-

^a Соединение **16mxd** было получено в виде смеси двух региоизомеров в изохинолиновой части в соотношении 10:1 с преобладанием стерически менее выгодного региоизомера

^b Соединение **16mzd** было получено в виде смеси двух региоизомеров в изохинолиновой части в соотношении 25:1 с преобладанием стерически менее выгодного региоизомера

^c Реакция в ^tAmOH

^d Реакция в ДМФА

^e Реакция с предварительно полученным из альдегида **15n** и аминокислоты **1x** основанием Шиффа

В результате реакций с бензальдегидами, содержащими алкил- или алкокси- группы, образуются смеси изохинолиниевых солей **16** и индениламинов **18**. При этом по мере увеличение донорной способности заместителя увеличивается выход катионного продукта **16** (Таблица 11, строки 1-5). В то же время отдаление от реакционного центра акцепторной карбоксильной группы в аминобензойной кислоте за счет добавления фениленового мостика (использование **1z** вместо **1x**) в реакции с участием пипероналя **15m** приводит к значительному смещению хемоселективности реакции в сторону преимущественного образования изохинолиниевого катиона **16mzd** (Таблица 11, строки 5-6). Более того переход от аминобензойных кислот к донорному толуиду **19a** приводит к полному смещению селективности и образованию только катионного продукта **16mad** с выходом 93% (Таблица 11, строка 7). Стоит отметить, что реакция с 3-метилбензальдегидом **15j** протекает с

образованием только менее пространственно затрудненных изомеров для обоих продуктов (Таблица 11, строка 2), в то время как реакция с **15m** дает преимущественно стерически менее выгодные региоизомеры (Таблица 11, строки 5-6) вследствие возможного дополнительного участия неподеленной пары электронов атома кислорода эфирной группы в стабилизации соответствующих интермедиатов каталитического цикла [204]. Строение соединений **18jxd** и **16mxd** было подтверждено при помощи рентгеноструктурных исследований (Рисунок 40).

Наличие в структуре бензальдегида слабых электроноакцепторных заместителей, таких как галоген- (для **15n** и **15o**) или трифторметильная группы (для **15p**), сдвигает селективность реакции в сторону преимущественного образования индениламинов **18** (Таблица 11, строки 8, 9, 12, 13). Стоит при этом упомянуть, что на направление реакции также оказывает влияние природа растворителя. Так, использование трет-амилового спирта вместо метанола в реакции с участием **15n** не приводит к изменению селективности и эффективности процесса (Таблица 11, строки 8-9), в то время как переход к апротонному полярному растворителю ДМФА способствует тому, что единственным продуктом реакции оказывается инденилимин **17nxd** (Таблица 11, строки 10-11). Реакция метил 4-формилбензоата **15q** приводит к смеси катионной соли **16** и инденилимина **17** с преимущественным образованием последнего как в случае использования в качестве аминокбензойной кислоты **1x**, так и в случае **1z** (Таблица 11, строки 14-15). Данный результат близок к тому, что наблюдалось ранее для **15e-h** с сильными акцепторными заместителями (см. Схема 95).

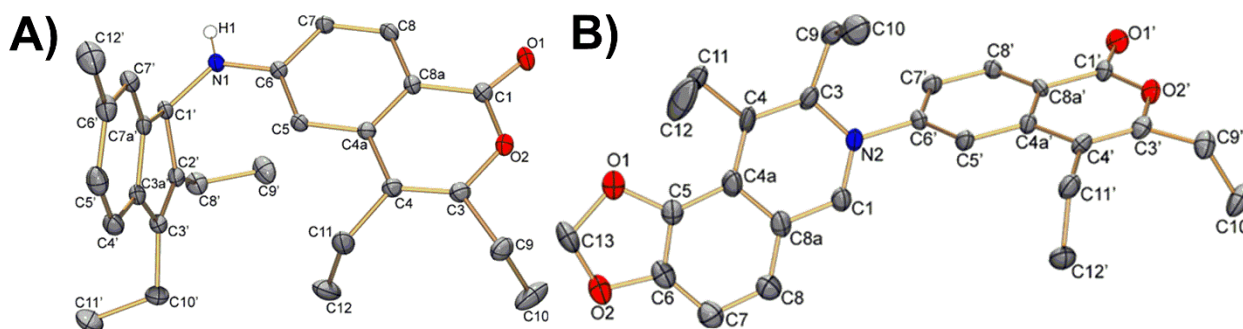


Рисунок 40. (А): Структура **18jxd**. Атомы водорода (за исключением NH группы) не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): C6–N1 1.3606(14), C1'–N1 1.4519(14), C1–O1 1.2175(15), C1–O2 1.3712(14), C3–O2 1.3870(14), C3–C4 1.3425(16), C4–C4a 1.4612(15), C4a–C8a 1.4104(15), C4a–C5 1.3950(15), C5–C6 1.3994(15), C6–C7 1.4197(15), C7–C8 1.3649(16), C8–C8a 1.4037(16), C1–C8a 1.4395(16), C1'–C2' 1.5309(17), C1'–C7a' 1.5118(16), C2'–C3' 1.3481(17), C3'–C3a' 1.4734(17), C4'–C3a' 1.3901(17), C4'–C5' 1.3883(19), C5'–C6' 1.3950(19), C6'–C7' 1.4041(18), C7'–C7a' 1.3754(17), C3a'–C7a' 1.4013(16). (В): Структура **16mxd**. Атомы

водорода и PF_6^- противоион не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%. Избранные межатомные расстояния (Å): C1–N2 1.345(9), C3–N2 1.401(8), C6'–N2 1.456(7), C1'–O1' 1.215(8), C1'–O2' 1.352(8), C3'–O2' 1.391(8), C3'–C4' 1.349(9), C4'–C4a' 1.465(8), C4a'–C8a' 1.398(8), C4a'–C5' 1.408(8), C5'–C6' 1.371(9), C6'–C7' 1.405(9), C7'–C8' 1.389(8), C8'–C8a' 1.396(8), C1'–C8a' 1.461(8), C5–O1 1.365(16), C6–O2 1.374(16), C1–C8a 1.393(9), C3–C4 1.376(9), C4–C4a 1.432(12), C4a–C8a 1.429(10), C5–C4a 1.396(15), C5–C6 1.378(18), C6–C7 1.377(18), C7–C8 1.375(19), C8–C8a 1.425(17).

С целью установления механизма реакции и в первую очередь последовательности стадий процесса был проведен ряд дополнительных экспериментов.

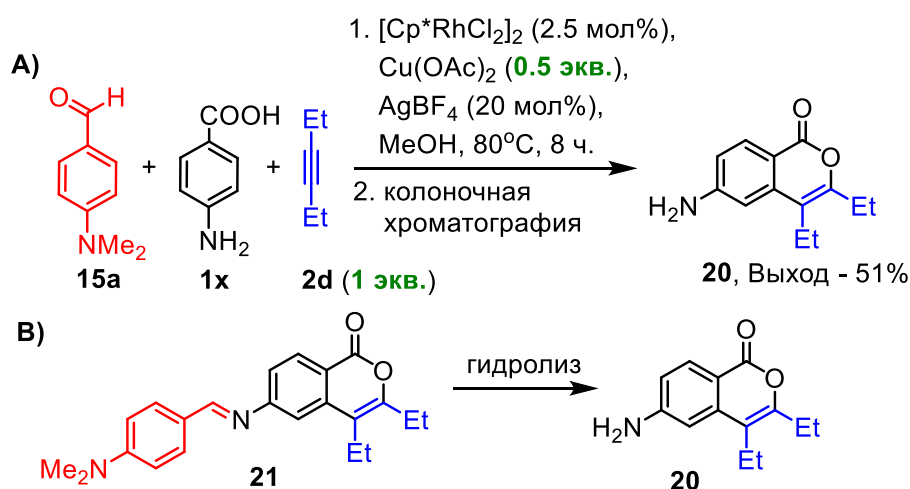


Схема 96. (А): Реакция С-Н активации/аннелирования **15a** и **1x** с одним эквивалентом алкина **2d** при сниженной загрузке окислителя. (В): Гидролиз интермедиата **21** с образованием изокумарина **20** при выделении из реакционной смеси

Во-первых, модельная реакция С-Н активации/аннелирования **15a** и **1x** с **2d** была повторена с уменьшением загрузки алкина до 1 эквивалента (загрузка $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ – 0.5 экв.). В результате, после проведения колоночной хроматографии, помимо небольшого количества конечного продукта **16axd** в качестве основного продукта реакции был выделен изокумарин **20** с выходом 51% (Схема 96А). Стоит отметить, что образование данного продукта в малых количествах также наблюдалось при проведении модельной реакции с обычными загрузками при пониженной температуре 60°C в ходе проведения оптимизации (см. Таблица 10, строка 7). В то же время в масс-спектре высокого разрешения (HRMS-ESI), снятом с реакционной смеси до последующего выделения и очистки с помощью колоночной хроматографии, в качестве основного пика был детектирован ион с m/z 349.1911, соответствующий изокумарину **21** (Рисунок 41). По-видимому, образование **20** из **21** происходит в результате гидролиза последнего на стадии разделения реакционной смеси (Схема 96В). Таким образом

можно сделать вывод о том, что образование изокумаринового цикла предшествует формированию изхинолинового фрагмента.

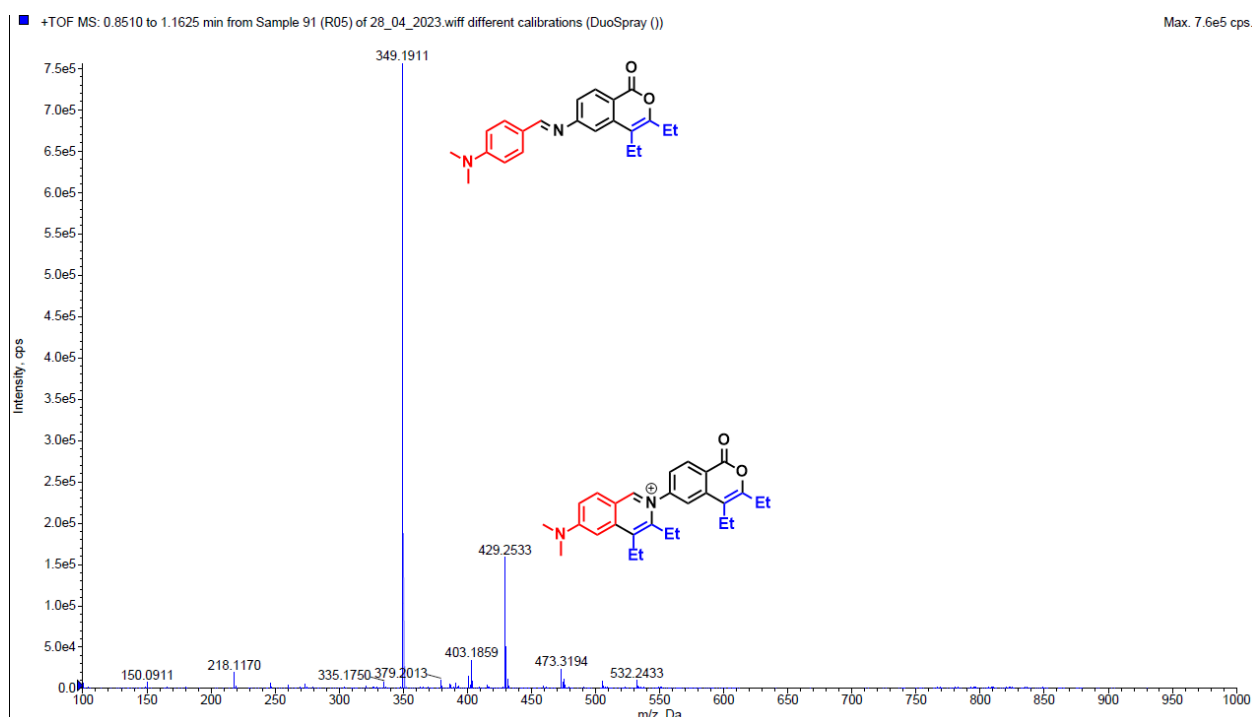


Рисунок 41. Масс-спектр высокого разрешения для реакционной смеси С-Н активации/аннелирования **15a** и **1x** с одним эквивалентом алкина **2d** при сниженной загрузке окислителя

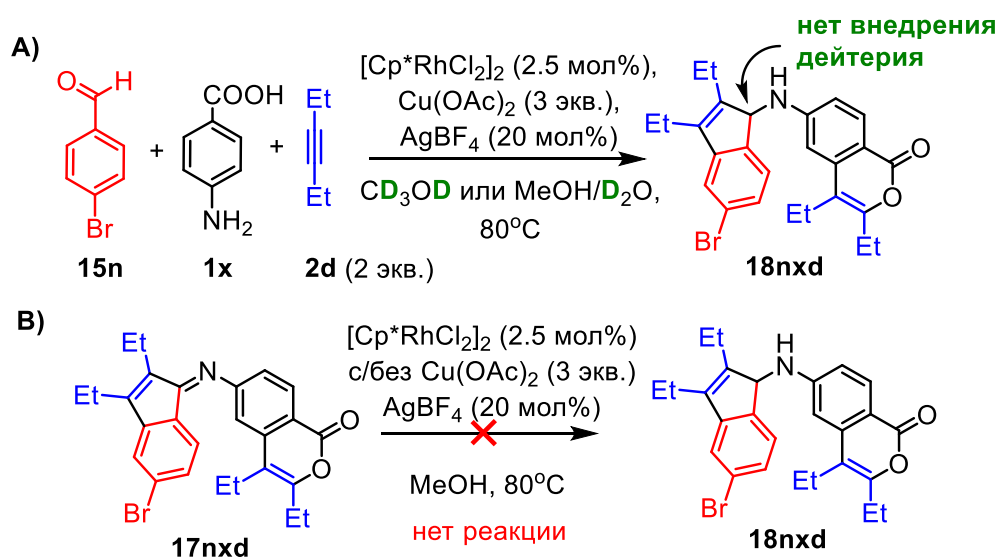
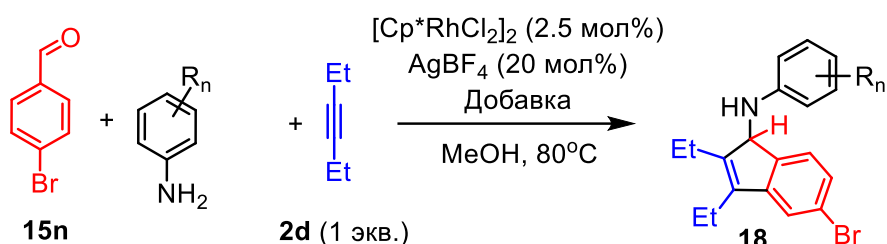


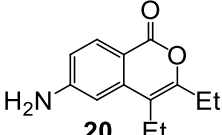
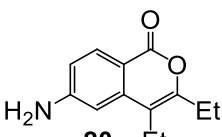
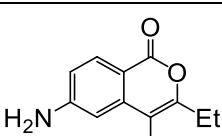
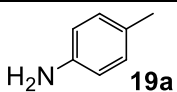
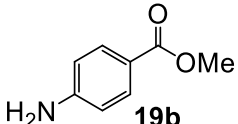
Схема 97. (A): Эксперимент с изотопной меткой в растворителе. (B): Попытка прямого гидрирования **17nxd** в **18nxd** при стандартных условиях реакции

Интересно также отметить, что при проведении реакции в дейтерированном растворителе (метанол- d_4 или смесь метанол/ D_2O) не происходит внедрения дейтерия в молекулу продукта реакции (Схема 97A). Попытка проведение прямого гидрирования **17nxd**

в стандартных условиях реакции (Схема 97В) также оказалась безуспешной, что свидетельствует об отсутствии стадии прямого гидрирования имида **17nxd** с образованием амина **18nxd** в ходе реакции. Таким образом единственным путем образования индениламинов **18** может являться процесс протодеметаллирования промежуточного аминного комплекса родия, конкурирующий с процессом β -элиминирования, в результате которого происходит образование инденилиминов **17** (более подробный механизм реакции представлен ниже на Схеме 99).

Таблица 12. Синтез индениламинов **18** в отсутствии окислителя



№	Амин	Добавка	Выход продукта 18
1	 20	-	0%
2	 20	NaOAc (1 экв.)	0%
3	 20	AcOH (2.5 экв.)	71% 18nxd
4	 19a	AcOH (2.5 экв.)	80% 18nad
5	 19b	AcOH (2.5 экв.)	76% 18nbd

В подтверждение этому было обнаружено, что при добавлении нескольких капель уксусной кислоты (2.5 экв.) к реакции изокумарина **20** с **15n** и **2d** образуется индениламин **18nxd** с выходом 71% даже при отсутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (Таблица 12, строка 3), в то время как отсутствие кислотной добавки, даже при наличии источника ацетат-иона оказывается неэффективным (Таблица 12, строки 1-2). Аналогичным образом в данную реакцию вместо **20** могут также вступать *p*-толуидин **19a** и 4-аминобензоат **19b** (Таблица 12, строки 4-5). Эти

данные позволили оптимизировать условия получения бром- и трифторметил- замещенных индениламинов **18nxd** и **18pxd** путем снижения загрузки окислителя $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ до 1.5 эквивалентов (Схема 98). Помимо целевых продуктов в оптимизированных условиях наблюдалось образование лишь следовых количеств (менее 4%) изохинолиниевых солей и инденилиминов.

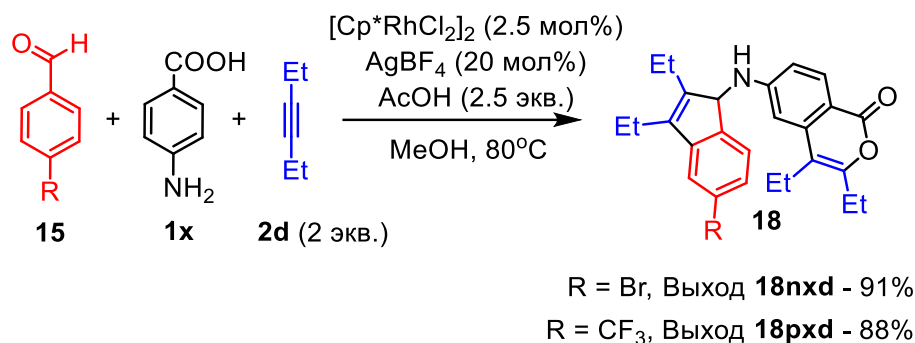


Схема 98. Оптимизированные условия синтеза изокумарин-замещенных индениламинов **18nxd** и **18pxd**

На основании данных, полученных из проведенных экспериментов в рамках изучения механизма реакции, можно предположить следующую схему протекания этого каскадного каталитического процесса (Схема 99). На первой стадии образующееся *in situ* из бензальдегида и аминобензойной кислоты основание Шиффа вступает в «изокумариновый» Rh-катализируемый цикл по классической схеме с образованием промежуточного изокумарина, содержащего иминовый фрагмент (**I**). После чего этот изокумарин вступает в «изохинолиновый» цикл с образованием промежуточного комплекса **II**. Далее возможны два варианта направления реакции. Одним из вариантов является восстановительное элиминирование с образованием катионного продукта **16**. Другой возможный путь протекания реакции проходит через нуклеофильное внедрение по атому углерода рядом с азотом с образованием комплекса **III**, который может либо подвергаться бета-элиминированию с образованием продукта **17**, либо протодеметаллированию с образованием продукта **18**.

Таким образом в случае субстратов с сильными электронодонорными группами процесс восстановительного элиминирования **II** с образованием шестичленного цикла является преобладающим, в то время как наличие электроноакцепторных групп в субстратах, по-видимому, увеличивает δ^+ на соседнем с азотом атоме углерода, что способствует протеканию нуклеофильного внедрения с образованием пятичленного цикла. При этом наличие сильных акцепторных групп также способствует снижению стабильности комплекса **III** и протеканию процесса бета-элиминирования. Кроме того, надо отметить, что

в случае субстратов с промежуточными донорно-акцепторными свойствами процесс протодеметаллирования **III** может быть ингибирован за счет перехода от спирта к апротонному полярному растворителю.

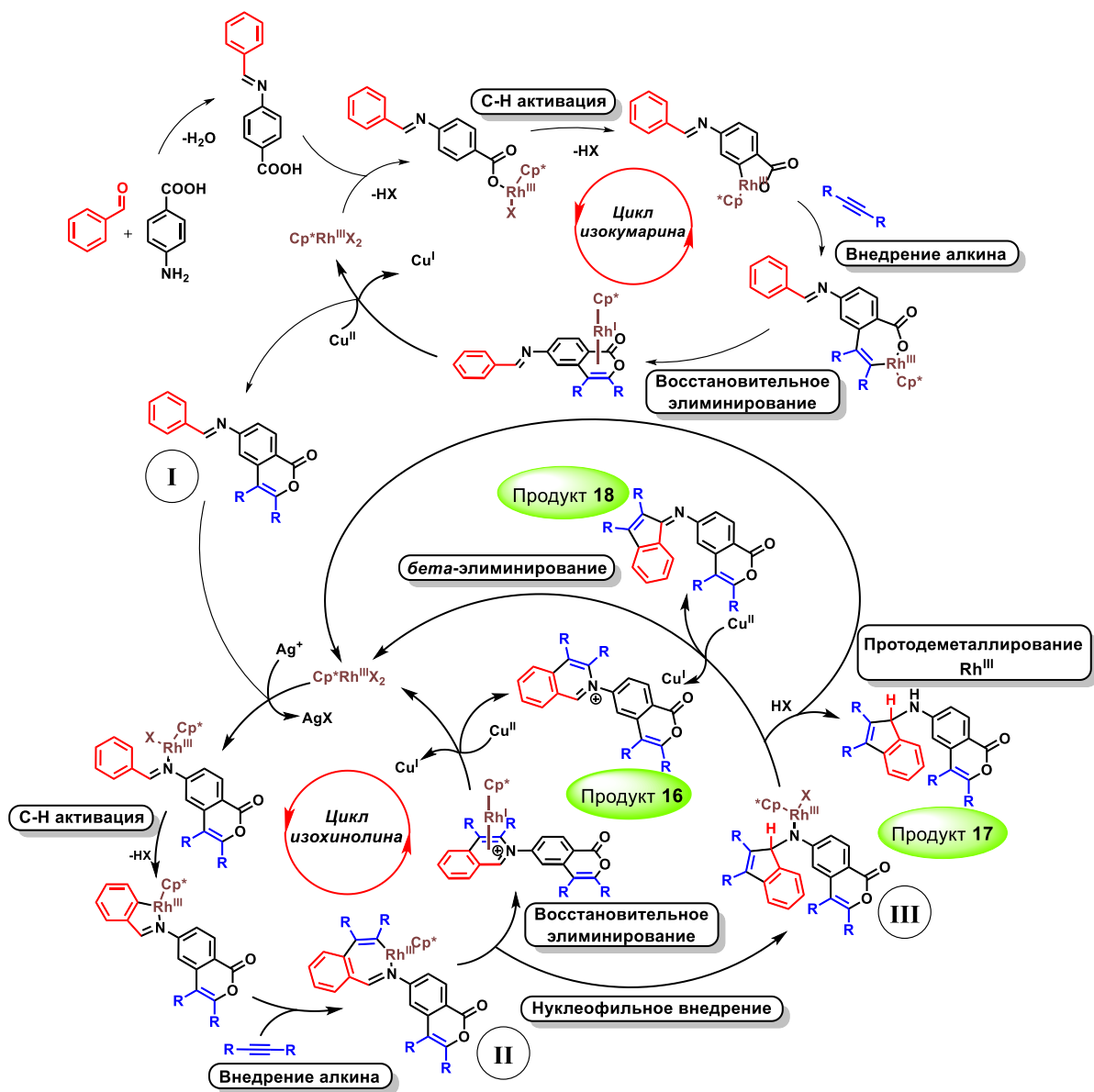


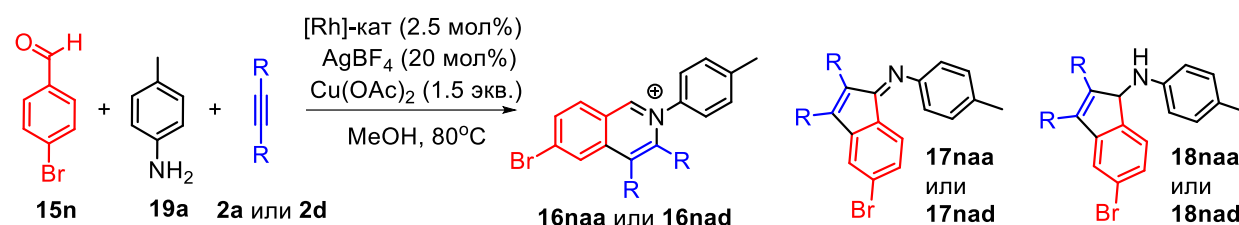
Схема 99. Предполагаемый механизм Rh(III) -катализируемой каскадной реакции C-H активации/аннелирования бензальдегидов и аминокислот с двумя эквивалентами алкина

Для определения влияния природы алкина на селективность реакции было проведено еще несколько дополнительных экспериментов с использованием ацетиленов **2a** или **2d** в реакции п-бромбензальдегида **15n** и п-толуидина **19a**, катализируемой комплексами $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ или $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{RhCl}_2]_2$ (Таблица 13).

Оказалось, что в случае использования $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в качестве катализатора природа алкина (наличие арильных или алкильных заместителей при тройной связи) не оказывает влияния на выбор направления между стадиями восстановительного элиминирования и

нуклеофильного внедрения **II** (образование шестичленного или пятичленного цикла), но влияет на выбор направления между стадиями β -элиминирования и протометаллирования **III** (образование имида **18** или амина **17**) (ср. Таблица 13, строки 1 и 3). При использовании $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{RhCl}_2]_2$ [205] в качестве катализатора ситуация схожа, и в случае **2a** происходит преимущественное образование имида **17naa**, в то время как для **2d** основным продуктом является амин **18nad** (ср. Таблица 13, строки 2 и 4). В то же время нужно отметить снижение выхода катионного продукта при использовании $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{RhCl}_2]_2$ в реакции с обоими алкинами (ср. Таблица 13, строки 1 и 2, а также 3 и 4). При этом на соотношение между имином **17naa** (или **17nad**) и амином **18naa** (или **18nad**) природа лиганда в комплексе родия влияния не оказывает.

Таблица 13. Влияние природа алкина на селективность реакции **15n** и **19a**



№	Катализатор	R	Выход 16	Выход 17	Выход 18
1	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	Et (2d)	54% 16nad	5% 17nad	34% 18nad
2	$[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{RhCl}_2]_2$	Et (2d)	20% 16nad	8% 17nad	49% 18nad
3	$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	Ph (2a)	45% 16naa	38% 17naa	-
4	$[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{RhCl}_2]_2$	Ph (2a)	17% 16naa	66% 17naa	-

Для всех полученных изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей **16** были записаны УФ спектры поглощения и испускания, а также измерены квантовые выходы люминесценции в растворе дихлорметана (Таблица 14). Ожидается, что изокумарин-замещенные инденилимины **17**, а также индениламины **18** не проявляют люминесценции.

Таблица 14. Основные максимумы поглощения и испускания, а также квантовые выходы для изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей **16**, инденилиминов **17** и индениламинов **18** в растворе CH_2Cl_2

Соединение	Основные максимумы поглощения λ_{abs} , нм (коэффициент экстинкции ϵ)	Максимумы испускания, [нм]	Квантовый выход Φ (λ_{ex} , [нм])
16axd	287 (25833), 297 (28160), 355 (8528), 407 (21628), 421 (19411)	463	26% (355)

16axa	309 (19183), 417 (15614), 435 (13856)	478	16% (355)
16ayd	286 (22856), 297 (30133), 404 (21056), 422 (18567)	460	43% (355)
16azd	287 (38900), 296 (40938), 355 (9775), 402 (24038), 420 (20675)	462	54% (355)
16bxd	297 (19206), 427 (21844)	691	<1% (420)
16cxd	268 (60059), 330 (19387), 360 (7653)	500	9% (355)
16cxa	273 (21857), 337 (10900), 365 (5178)	418, 546	7% (355)
16cxf	268 (43498), 330 (14154), 360 (6235)	410, 491	6% (355)
16cxe	270 (23846), 333 (9840), 366 (3432)	419, 523	8% (355)
16dxd	281 (24398), 335 (5280), 390 (2828)	485	55% (355)
16dxa	290 (37898), 350 (13128), 393 (5706)	500	6% (355)
16ixd	289 (10815), 348 (5984), 359 (5396)	399, 539	1% (355)
16jxd	290 (18350), 355 (7970), 371 (7042)	402, 530	2% (355)
16kxd	292 (18816), 350 (10722)	401, 518	5% (355)
16lxd	264 (37625), 289 (9777), 323 (9505), 351 (9422)	410, 472	4% (355)
16mxd	281 (40810), 351 (5654), 408 (5280)	491	99% (355)
16mzd	280 (51801), 351 (4844), 410 (5056)	486	96% (355)
16nxd	294 (19318), 316 (11835), 361 (10679)	406, 533	<1% (355)
16pxd	285 (11967), 346 (6624), 362 (6500)	391	1% (355)
16qxd	291 (20016), 358 (8757), 375 (8324)	395, 409	2% (355)
16qzd	286 (28475), 355 (10139), 375 (9262)	402, 456	<1% (355)
17exd	252 (43185), 266 (40062), 410 (1990)	-	-
17hxd	245 (33433), 268 (36986), 314 (3525), 410 (1397)	-	-
17hzd	256 (24592), 278 (15816), 306 (11212), 431 (1334)	-	-
18jxd	269 (38722), 310 (14713)	-	-

18mxd	261 (36913), 311 (13675), 322 (11486), 371 (2390)	-	-
18nxd	269 (39991), 309 (14771)	-	-

В то же время соли изохинолиния **16** с электронодонорными заместителями демонстрируют сильное испускание в синей области спектра (460-500 нм) с максимальным квантовым выходом до 99%, который был зафиксирован для пиперонового производного **16mxd**. Согласно DFT и TD-DFT расчетам (B3LYP/6-31G(d)), первое синглетное возбужденное состояние (S_1) в **16mxd** имеет π - π^* природу (LE) и в переходах участвуют только ВЗМО и НСМО, локализованные на изохинолиниевом фрагменте (Таблица 15 и 16). При этом разница в энергиях первого синглетного и триплетного возбужденных состояний (ΔE_{ST}) имеет характерное для LE значение 0.94 эВ (TDA-B3LYP/6-31G(d)). Аналогичная картина наблюдается для изокумарин-замещенных солей изохинолиния **16axd** и **16ayd** с NMe_2 заместителем. Для таких соединений длинноволновый максимум поглощения, отвечающий за переход ВЗМО-НСМО, имеет значительную интенсивность (Таблица 14 и 15).

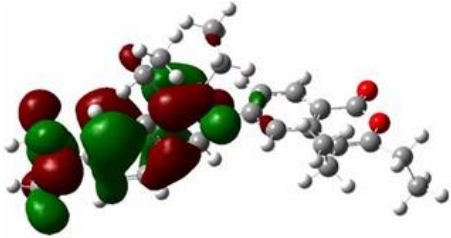
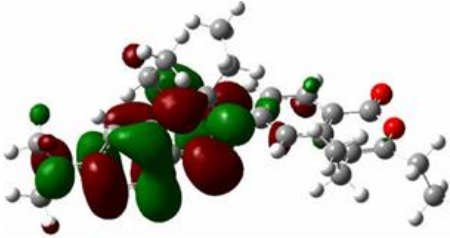
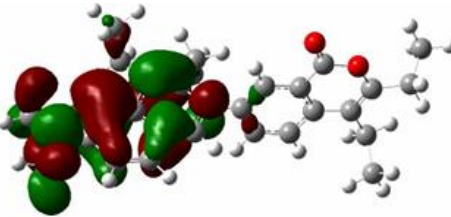
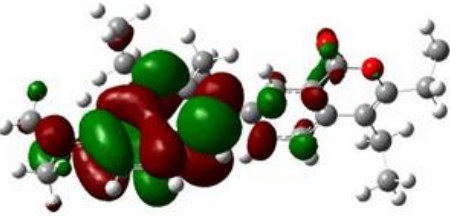
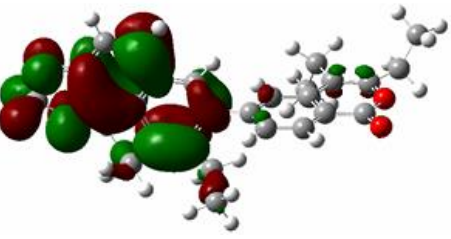
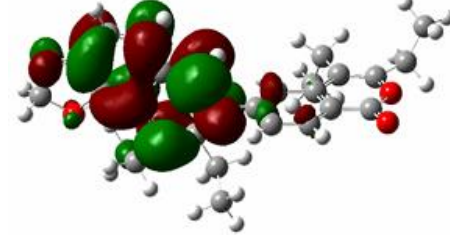
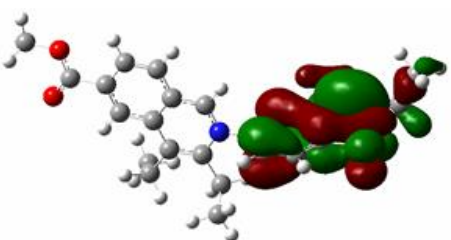
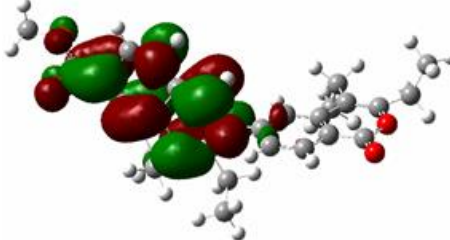
Таблица 15. Общий анализ полос поглощения на примере соединений **16axd**, **16ayd**, **16mxd** и **16qxd** с помощью TD-DFT расчетов на уровне B3LYP/6-31G(d) с поправкой на сольватацию в дихлорметане (модель PCM).

Соединение	Расчетный максимум поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$) / сила осциллятора / Основные орбитали, участвующие в переходе ^a	Расчетный максимум поглощения ($S_0 \rightarrow S_2$) / сила осциллятора / Основные орбитали, участвующие в переходе ^a
16axd	376 нм / 0.3713 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (94%), ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+2 (3%)	356 нм / 0.0275 / ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО (99%)
16ayd	379 нм / 0.3550 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (94%)	355 нм / 0.0072 / ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО (99%)
16mxd	415 нм / 0.1110 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (97%)	394 нм / 0.0204 / ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО (99%)
16qxd	456 нм / 0.0066 / ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (100%)	352 нм / 0.1401 / ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО (97%)

^a Значения в круглых скобках указывают процентный вклад соответствующих орбиталей в общий переход.

Напротив, в случае катиона **16qxd**, содержащего акцепторную сложноэфирную группу, основной переход является переходом с переносом заряда (СТ), поскольку ВЗМО локализована уже на изокумариновом фрагменте (Таблица 16), что приводит к снижению ΔE_{ST} до 0.11 эВ с одновременным затуханием флуоресценции в растворе хлористого метилена (квантовый выход - 2%). В данном случае в спектре поглощения наблюдается длинноволновый максимум низкой интенсивности (Таблица 14 и 15).

Таблица 16. Граничные молекулярные орбитали соединений **16axd**, **16ayd**, **16mxd** и **16qxd** на уровне B3LYP/6-31G(d) (isovalue = 0.02 a.e.). Энергии орбиталей приведены снизу в эВ

Соединение	ВЗМО	НСМО
16axd	 -6.25	 -2.56
16ayd	 -6.22	 -2.55
16mxd	 -6.42	 -2.94
16qxd	 -6.59	 -3.42

Низкие значения квантового выхода для TADF-соединений, в которых основной переход является переходом с переносом заряда (СТ) являются характерной чертой. Тем не менее основным подходом к преодолению этой проблемы является использование в светоиспускающем слое комбинации носителя не только с допированием TADF-компоненты, но и введением молекул-допанта с высоким квантовым выходом фотолюминесценции (PLQY) [206]. В таком случае в результате переноса экситонов с материала-носителя на TADF-молекулу все триплетные экситоны переходят в синглетные по механизму обратной интеркомбинационной конверсии (RISC). После чего происходит

Ферстеровский перенос энергии (FRET – безызлучательный перенос энергии между двумя хромофорами) из синглетных состояний TADF компоненты на синглетные состояния высокоэффективного эмиттера, откуда уже происходит испускание в виде люминесценции (Рисунок 42).

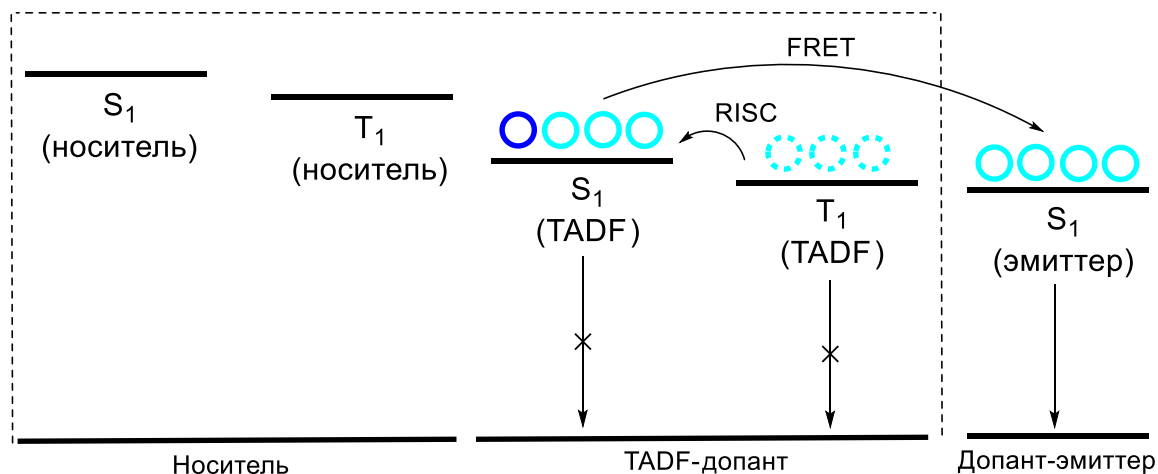


Рисунок 42. Принцип работы совместной добавки TADF-допанта и допанта-эмиттера в испускающий слой OLED [206]

В соответствии с этим, учитывая небольшое значение ΔE_{ST} в катионе **16qxd** можно рассматривать это соединение в качестве перспективного кандидата для использования в создании TADF-эмиттеров, что может послужить направлением для дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

7.1 Общая информация

Все реакции проводились в инертной атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка, если не указано другое. Выделение продуктов из реакционных смесей производилось на воздухе. Для проведения каталитических реакций использовались перегнанные и осушенные растворители, хранящиеся в атмосфере аргона над прокаленными молекулярными ситами. Катализаторы $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ [207], $[\text{CpRhI}_2]_n$ [208] и $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ [209] были получены по описанным в литературе методикам. Все остальные реагенты были приобретены в коммерческих источниках и использовались без дополнительной очистки.

Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0,04–0,063 мм). ЯМР-спектры ^1H (300 или 400 МГц), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц) и ^{19}F (376 МГц) были записаны на спектрометрах Bruker Avance 300, Bruker Avance 400 и Varian Inova 400. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (мд) с использованием сигналов остаточного растворителя в качестве внутренних стандартов в случае ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров. В случае ^{19}F ЯМР-спектров химические сдвиги приведены относительно стандарта CFCl_3 . Масс-спектры высокого разрешения HRMS (ESI или APPI) регистрировали с помощью масс-спектрометра TripleTOF 5600+ (SCIEX), оснащенного системой ионизации электроспреем (ESI) и фотоионизацией при атмосферном давлении (APPI). Масс-спектры электронного удара (EI-MS) были записаны на приборе Kratos MS 890. Спектр термогравиметрического анализа для **3ha** был записан на приборе Derivatograph-C. Инфракрасные спектры были зарегистрированы на приборе FS-2202 (INFRASPEC).

Для каталитических реакций, проведенных в различных условиях, приведены максимальные выходы продуктов, которых удалось достичь для каждого конкретного субстрата.

7.2 Общая методика Rh (III) – катализируемой реакции окислительного сочетания ароматических кислот с интернальными алкинами. Условия А.

К смеси карбоновой кислоты (1.0 экв., 0.5 ммоль), алкина (1.0 или 2.0 экв., 0.5 или 1.0 ммоль), $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ или $[\text{CpRhI}_2]_n$ (1 мол.% Rh, 0.0025 ммоль), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.0 экв., 1.0 ммоль, 200 мг) в колбе Шленка добавили о-ксилол (3 мл) и оставили интенсивно перемешиваться при 150°C в течение 6-8 ч. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок меди (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (5 мл). Органические фракции объединили и растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 × 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали

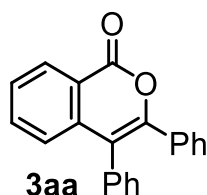
петролеинным эфиром. Вторую и третью окрашенные полосы элюировали смесью петролеинного эфира и дихлорметана или этилацетата (см. ниже соотношения для каждого продукта). Дальнейшее удаление растворителя в вакууме приводит к получению продукта в виде бесцветного или желтого порошкообразного вещества.

7.3 Общая методика Rh (III) – катализируемой реакции окислительного сочетания ароматических кислот с интернальными алкинами. Условия В и С.

К смеси карбоновой кислоты **1** (1.0 экв., 0.5 ммоль), алкина **2** (1.0 или 2.0 экв., 0.5 или 1.0 ммоль), $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ или $[\text{CrRhI}_2]_n$ (1 мол.% Rh, 0.0025 ммоль), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.0 экв., 1.0 ммоль, 200 мг) или Ag_2CO_3 (1.4 экв., 0.7 ммоль, 193 мг) в колбе Шленка добавили ДМФА (3 мл) и оставили интенсивно перемешиваться при 120°C в течение 6-8 ч. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок меди (0) или серебра (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (5 мл). Органические фракции объединили и несколько раз промыли насыщенным раствором NaCl (водн.) с использованием делительной воронки для удаления ДМФА. Органический слой осушили над безводным Na_2SO_4 . После фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 × 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролеинным эфиром. Вторую и третью окрашенные полосы элюировали смесью петролеинного эфира и дихлорметана или этилацетата (см. ниже соотношения для каждого продукта). Дальнейшее удаление растворителя в вакууме приводит к получению продукта в виде бесцветного или желтого порошкообразного вещества.

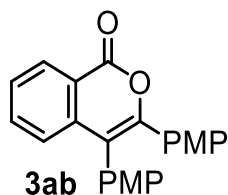
Характеризация соединений

Продукт **3aa** был выделен в виде бесцветного порошка (121 мг, выход – 81% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.44 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.20 – 7.45 (m, 12H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [167].

Продукт **3ab** был выделен в виде желтоватого порошка (100 мг, выход – 56% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ EtOAc (10:1).

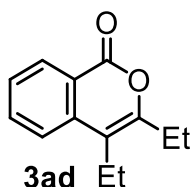


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.40 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.32 (d, J = 8.8 Гц, 2H), 7.22 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 7.19 (d, J = 8.4 Гц, 2H), 6.99 (d, J = 8.4 Гц, 2H), 6.75 (d, J = 8.8 Гц, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.79 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 162.45, 159.87, 159.31, 150.88, 139.49, 134.55, 132.34$ (2C), 130.64 (2C), $129.46, 127.66, 126.60, 125.45, 125.17, 120.20, 115.35, 114.61$ (2C), 113.33 (2C), $55.30, 55.22$ мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$: 358.1, найдено: 358.1.

Продукт **3ad** был выделен в виде желтоватого масла (89 мг, выход – 81% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ EtOAc (50:1).

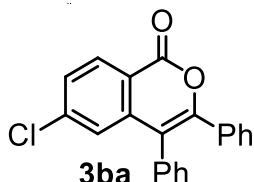


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 8.30$ (d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.72 (t, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.53 (d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.44 (t, $J = 8.2$ Гц, 1H), $2.58 - 2.67$ (m, 4H), 1.27 (t, $J = 7.7$ Гц, 3H), 1.19 (t, $J = 7.7$ Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 162.96, 154.94, 137.72, 134.56, 129.83, 127.03, 122.43, 120.83, 113.04, 24.04, 19.28, 14.28, 12.53$ мд.

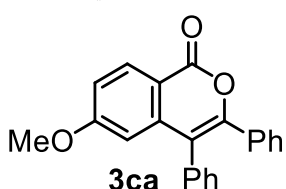
MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 202.1, найдено: 202.1.

Продукт **3ba** был выделен в виде бесцветного порошка (82 мг, выход – 52% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).



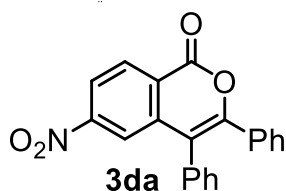
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.68$ (s, 1H), 7.65 (d, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.57 (d, $J = 8.0$ Гц, 1H), $7.22 - 7.28$ (m, 10H), $6.88 - 6.91$ (m, 10H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [167].

Продукт **3ca** был выделен в виде бесцветного порошка (83 мг, выход – 53% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (d, $J = 9.1$ Гц, 1H), $7.29 - 7.34$ (m, 10H), 7.15 (d, $J = 9.1$ Гц, 1H), 7.05 (s, 1H), $6.90 - 6.95$ (m, 10H), 3.75 (s, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [210].

Продукт **3da** был выделен в виде желтого порошка (96 мг, выход – 56% (Условия С, Cr^*RhCl_2)); элюент: CH_2Cl_2 .

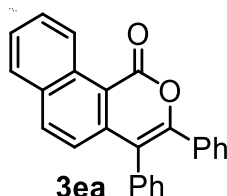


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 8.60$ (d, $J = 8.6$ Гц, 1H), 8.30 (dd, $J = 8.6, 2.2$ Гц, 1H), 8.07 (d, $J = 2.2$ Гц, 1H), $7.48 - 7.52$ (m, 3H), $7.25 - 7.40$ (m, 7H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 160.49, 153.08, 151.73, 140.28, 132.84, 132.01, 131.55, 130.96$ (2C), $129.68, 129.61$ (2C), 129.25 (2C), $128.92, 128.05$ (2C), $124.23, 121.90, 120.51, 116.22$ мд.

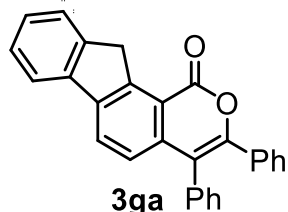
HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 344.0923, найдено: 344.0922.

Продукт **3ea** был выделен в виде бесцветного порошка (116 мг, выход – 67% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 9.89 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.01 (d, J = 8.8 Гц, 1H), 7.89 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.81 (t, J = 7.6 Гц, 1H), 7.65 (t, J = 7.6 Гц, 1H), 7.01 – 7.58 (m, 11H), мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [211].

Продукт **3ga** был выделен в виде бесцветного порошка (87 мг, выход – 45% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).



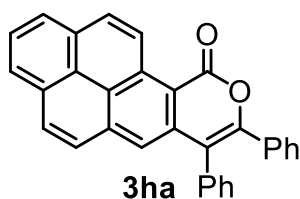
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.04 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 7.83 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 7.71 (d, J = 6.4 Гц, 1H), 7.12 – 7.60 (m, 13H), 4.53 (s, 2H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.60, 150.26, 146.30, 144.43, 142.43, 139.87, 138.00, 134.96, 133.13, 131.35 (2C), 129.22 (2C), 129.09 (2C), 128.79, 128.10, 127.86 (2C), 127.59, 126.85, 125.69, 125.19, 124.80, 119.87, 117.48, 117.27, 39.33 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 386.1, найдено: 386.4.

Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (%): C, 87.02; H, 4.69, найдено: C, 86.60; H, 4.96.

Продукт **3ha** был выделен в виде желтого порошка (152 мг, выход – 72% (Условия В, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

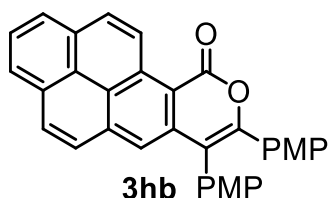


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 10.24 (d, J = 9.6 Гц, 1H), 8.48 (d, J = 9.6 Гц, 1H), 8.40 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 8.28 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 8.04 – 8.23 (m, 2H), 7.89 – 7.91 (m, 2H), 7.55 – 7.56 (m, 2H), 7.40 – 7.51 (m, 8H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.13, 150.91, 138.08, 135.90, 135.22, 133.12, 132.62, 131.74 (2C), 131.08, 130.97, 130.70, 130.38, 129.33 (2C), 129.26 (2C), 128.92, 128.24, 127.91 (2C), 127.42, 127.20, 126.95, 126.63, 125.87, 124.07, 123.60, 121.45, 117.29, 111.57 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 423.1385, найдено: 423.1384.

Продукт **3hb** был выделен в виде желтого порошка (149 мг, выход – 62% (Условия А, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:2).

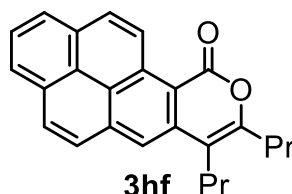


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 10.23 (d, J = 9.5 Гц, 1H), 8.46 (d, J = 9.5 Гц, 1H), 8.39 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 8.27 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 8.09 – 8.17 (m, 2H), 7.89 – 7.92 (m, 2H), 7.44 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 7.35 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 7.10 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 6.81 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.83 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.27, 159.83, 159.36, 150.83, 138.75, 135.83, 132.78 (2C), 132.55, 130.94, 130.81, 130.71 (2C), 130.64, 130.30, 127.43, 127.09, 126.81, 126.49, 125.84, 125.59, 125.38, 123.84, 123.62, 121.31, 115.69, 114.77 (2C), 113.35 (2C), 111.33, 55.31, 55.22 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$: 482.2, найдено: 482.2.

Продукт **3hf** был выделен в виде желтого порошка (152 мг, выход – 86% (Условия В, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

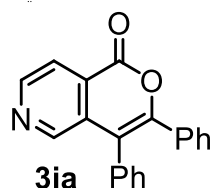


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 9.87 (d, J = 9.4 Гц, 1H), 8.14 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 8.03 (d, J = 7.4 Гц, 1H), 7.93 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 7.88 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.71 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 2.68 (q, J = 7.4 Гц, 4H), 1.90 (h, J = 7.4 Гц, 2H), 1.68 (h, J = 7.4 Гц, 2H), 1.14 (t, J = 7.4 Гц, 3H), 1.13 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.42, 153.89, 136.55, 135.33, 132.26, 130.47, 130.18, 130.06, 129.78, 126.92, 126.60, 126.42, 126.01, 125.46, 123.05, 122.85, 118.16, 112.12, 111.51, 32.86, 28.66, 22.91, 21.37, 14.31, 14.03 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 355.1698, найдено: 355.1698.

Продукт **3ia** был выделен в виде желтоватого порошка (111 мг, выход – 74% (Условия B, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

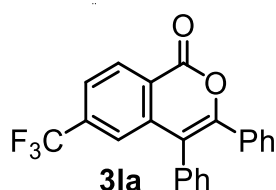


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.77 (d, J = 5.1 Гц, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.13 (d, J = 5.1 Гц, 1H), 7.41 – 7.47 (m, 3H), 7.20 – 7.34 (m, 7H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 156.36, 152.54, 151.96, 148.65, 148.37, 132.56, 132.51, 132.15, 130.98 (2C), 129.47, 129.35 (2C), 129.19 (2C), 128.63, 128.02 (2C), 125.73, 120.85 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 300.1025, найдено: 300.1019.

Продукт **3la** был выделен в виде бесцветного порошка (147 мг, выход – 80% (Условия C, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.52 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.73 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.43 – 7.45 (m, 4H), 7.31 – 7.33 (m, 2H), 7.18 – 7.27 (m, 5H) мд.

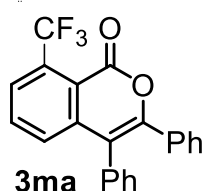
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.07, 152.37, 139.34, 136.10 (q, J_{CF} = 32.4 Гц), 133.25, 132.35, 131.05 (2C), 130.55, 129.39 (3C), 129.23 (2C), 128.63, 127.96 (2C), 124.28 (q, J_{CF} = 3.1 Гц), 123.24 (q, J_{CF} = 274.7 Гц),

122.76, 122.36 (q, J_{CF} = 3.6 Гц), 116.34 мд.

^{19}F ЯМР (CDCl_3): δ = –63.35 (s, 3F) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 367.0946, найдено: 367.0942.

Продукт **3ma** был выделен в виде бесцветного порошка (70 мг, выход – 38% (Условия B, Cr^*RhCl_2)); элюент: CH_2Cl_2 .



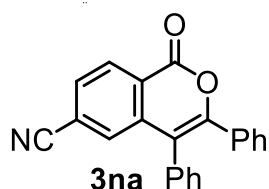
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.71 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 7.53 (t, J = 7.8 Гц, 1H), 7.20 – 7.25 (m, 4H), 6.95 – 7.12 (m, 7H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 157.57, 152.13, 141.75, 133.95, 133.40, 132.14, 131.21 (2C), 129.55, 129.23 (3C), 129.02 (2C), 128.36, 127.84 (2C), 127.10 (q, J_{CF} = 6.9 Гц), 126.57, 123.07 (q, J_{CF} = 273.5 Гц), 115.79 мд.

^{19}F ЯМР (CDCl_3): δ = –59.89 (s, 3F) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 367.0946, найдено: 367.0943.

Продукт **3na** был выделен в виде желтоватого порошка (100 мг, выход – 62% (Условия C, Cr^*RhCl_2)); элюент: CH_2Cl_2 .

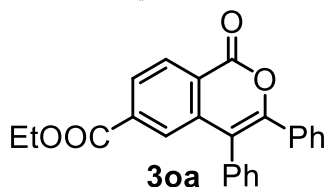


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.47 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.72 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.44 – 7.49 (m, 4H), 7.16 – 7.33 (m, 7H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 139.92, 139.45, 132.09, 131.11, 130.98 (2C), 130.86, 130.47, 130.14, 129.63, 129.61, 129.57 (2C), 129.21 (2C), 128.82, 128.04 (2C), 123.00, 118.15, 117.63, 115.66 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 324.1025, найдено: 324.1023.

Продукт **3oa** был выделен в виде желтоватого порошка (145 мг, выход – 78% (Условия C, Cr^*RhCl_2)); элюент: CH_2Cl_2 .

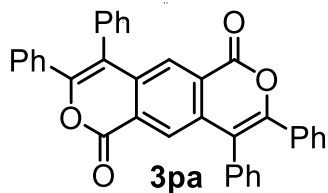


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.47 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 8.13 (dd, J = 8.1, 1.6 Гц, 1H), 7.92 (d, J = 1.6 Гц, 1H), 7.43 – 7.48 (m, 3H), 7.35 (d, J = 6.8 Гц, 2H), 7.19 – 7.30 (m, 5H), 4.36 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 1.36 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.40, 161.57, 151.66, 138.85, 135.89, 133.60, 132.59, 131.13 (2C), 129.81, 129.24, 129.21 (2C), 129.17 (2C), 128.41, 128.18, 127.90 (2C), 126.82, 123.20, 116.76, 61.70, 14.14 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 371.1283, найдено: 371.1282.

Продукт **3pa** был выделен в виде желтого порошка (91 мг, выход – 35% (Условия C, Cr^*RhCl_2)); элюент: CH_2Cl_2 .

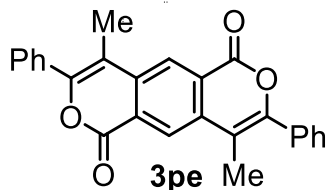


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.26 (s, 2H), 7.49–7.52 (m, 6H), 7.30 – 7.35 (m, 8H), 7.21 – 7.28 (m, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.11 (2C), 151.47 (2C), 137.40 (2C), 133.38 (2C), 132.42 (2C), 131.06 (4C), 29.51 (4C), 129.34 (2C), 129.24 (4C), 128.72 (2C), 127.97 (4C), 127.30 (2C), 124.98 (2C), 116.58 (2C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 519.1596, найдено: 519.1590.

Продукт **3pe** был выделен в виде желтого порошка (180 мг, выход – 91% (Условия C, Cr^*RhCl_2)); элюент: CH_2Cl_2 .

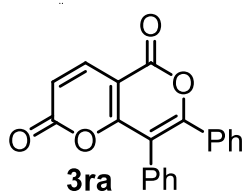


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.62 (s, 2H), 7.61 – 7.63 (m, 4H), 7.45 – 7.51 (m, 6H), 2.43 (s, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.70 (2C), 151.63 (2C), 137.25 (2C), 132.63 (2C), 129.73 (2C), 129.47 (4C), 128.37 (4C), 125.48 (2C), 125.39 (2C), 109.07 (2C), 13.79 (2C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 395.1283, найдено: 395.1283.

Продукт **3ra** был выделен в виде бесцветного порошка (35 мг, выход – 22% (Условия C, Cr^*RhCl_2)); элюент: Et_2O .

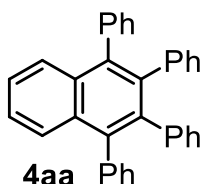


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.01 (dd, J = 9.8, 1.6 Гц, 1H), 7.35–7.43 (m, 6H), 7.23–7.28 (m, 4H), 6.36 (dd, J = 9.8, 1.6 Гц, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.11, 160.76, 158.38, 140.66, 131.15, 130.91 (2C), 130.89, 129.55 (2C), 129.22, 129.04 (2C), 128.92, 128.23 (2C), 126.86, 114.35, 112.94, 102.23 мд.

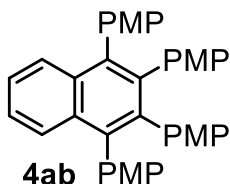
HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 317.0814, найдено: 317.0808.

Продукт **4aa** был выделен в виде бесцветного порошка (197 мг, выход – 91% (Условия А, CrRhI_2)); элюент: ПЭ/EtOAc (10:1).



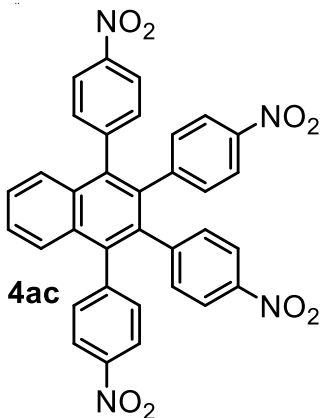
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.43 – 7.46 (m, 2H), 7.25 – 7.32 (m, 10H), 6.88 – 6.94 (m, 10H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [167].

Продукт **4ab** был выделен в виде желтоватого порошка (182 мг, выход – 66% (Условия А, CrRhI_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.68 – 7.72 (m, 2H), 7.39 – 7.41 (m, 2H), 7.13 (d, J = 8.6 Гц, 4H), 6.83 (d, J = 8.6 Гц, 4H), 6.76 (d, J = 8.6 Гц, 4H), 6.48 (d, J = 8.6 Гц, 4H), 3.81 (s, 6H), 3.64 (s, 6H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [167].

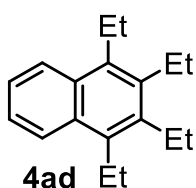
Продукт **4ac** был выделен в виде желтоватого порошка (26 мг, выход – 42% (Условия А, CrRhI_2 , реакция с загрузкой 0.1 ммоль вместо 0.5 ммоль)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.20 (d, J = 8.7 Гц, 4H), 7.85 (d, J = 8.7 Гц, 4H), 7.52–7.59 (m, 4H), 7.41 (d, J = 8.7 Гц, 4H), 7.06 (d, J = 8.7 Гц, 4H) мд.

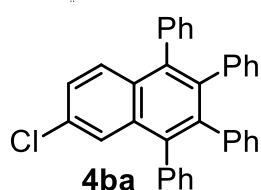
MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_8$ $[\text{M}]^+$: 612.1, найдено: 612.1.

Продукт **4ad** был выделен в виде бесцветного масла (83 мг, выход – 69% (Условия А, CrRhI_2)); элюент: ПЭ/EtOAc (100:1).



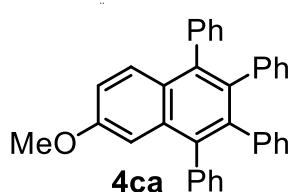
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.09 – 8.13 (m, 2H), 7.47 – 7.51 (m, 2H), 3.19 (q, J = 7.6 Гц, 2H), 2.93 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 1.40 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.34 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [212].

Продукт **4ba** был выделен в виде желтоватого порошка (121 мг, выход – 52% (*Условия А*, CpRhI_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (6:1).



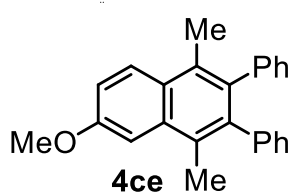
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.68 (s, 1H), 7.65 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.57 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.22 – 7.28 (m, 10H), 6.88 – 6.91 (m, 10H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [167].

Продукт **4ca** был выделен в виде желтоватого порошка (159 мг, выход – 69% (*Условия А*, CpRhI_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.67 (d, J = 9.1 Гц, 1H), 7.29 – 7.34 (m, 10H), 7.15 (d, J = 9.1 Гц, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.90 – 6.95 (m, 10H), 3.75 (s, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [210].

Продукт **4ce** был выделен в виде желтоватого порошка (68 мг, выход – 40% (*Условия А*, CpRhI_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).

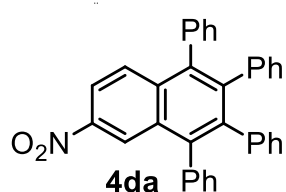


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.11 (d, J = 9.2 Гц, 1H), 7.43 (d, J = 2.7 Гц, 1H), 7.30 (dd, J = 9.2, 2.7 Гц, 1H), 7.15 – 7.17 (m, 4H), 6.99 – 7.02 (m, 6H), 4.02 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.43 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 157.72, 142.00, 141.86, 140.07, 137.42, 133.36, 130.68 (2C), 130.45 (2C), 129.72, 129.47, 129.43, 127.29 (2C), 127.28 (2C), 126.82, 125.87, 125.81, 117.70, 104.02, 55.39, 17.10, 16.96 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 338.2, найдено: 338.2.

Продукт **4da** был выделен в виде желтого порошка (69 мг, выход – 29% (*Условия А*, CpRhI_2)); элюент: CH_2Cl_2 .

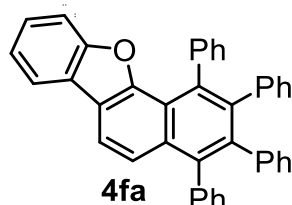


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.69 (d, J = 2.4 Гц, 1H), 8.17 (dd, J = 9.4, 2.4 Гц, 1H), 7.84 (d, J = 9.4 Гц, 1H), 7.24 – 7.35 (m, 10H), 6.90 – 6.94 (m, 10H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 145.48, 142.77, 141.10, 140.66, 139.57, 139.49, 138.77, 138.41, 137.88, 134.61, 131.14, 131.05 (2C), 131.02 (2C), 130.96 (2C), 130.81 (2C), 128.86, 127.94 (2C), 127.84 (2C), 127.29, 127.01, 126.80 (2C), 126.78 (2C), 125.85, 125.81, 123.78, 119.02 мд.

HRMS (APPI): рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ $[\text{M}]^+$: 477.1729, найдено: 477.1726.

Продукт **4fa** был выделен в виде бесцветного порошка (149 мг, выход – 57% (*Условия А*, Cp^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).

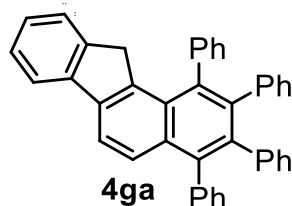


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.91 – 8.02 (m, 2H), 7.60 – 7.69 (m, 1H), 7.19 – 7.44 (m, 12H), 7.06 – 7.18 (m, 1H), 6.79 – 7.01 (m, 10H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 155.52, 152.43, 141.21, 140.50, 140.34, 140.08, 140.05, 139.26, 139.03, 135.42, 132.12, 131.40 (2C), 131.25 (2C), 131.29 (2C), 130.98 (2C), 127.61 (2C), 126.90 (2C), 126.59 (2C), 126.56, 126.49 (2C), 126.22, 126.00, 125.40 (2C), 124.06, 122.90, 122.59, 120.54, 120.32, 120.00, 118.55, 111.67 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 522.2, найдено: 522.3.

Продукт **4ga** был выделен в виде желтоватого порошка (70 мг, выход – 27% (Условия А, CpRhI_2)); элюент: CH_2Cl_2 .

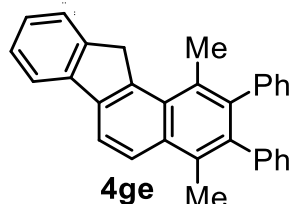


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.90 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.81 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 7.78 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.22–7.38 (m, 13H), 6.84 – 6.90 (m, 10H), 3.28 (s, 2H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 144.24, 141.86, 141.11, 140.59, 140.56, 140.43, 140.38, 140.25, 139.98, 139.47, 138.23, 137.48, 132.16, 131.40 (2C), 131.36 (2C), 131.27 (2C), 131.22 (2C), 127.88, 127.71, 127.61 (2C), 127.52 (2C), 126.85, 126.55, 126.49 (2C), 126.39, 126.32 (2C), 126.22, 125.23, 125.20, 124.18, 119.30, 118.72, 39.31 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{41}\text{H}_{28}$ $[\text{M}]^+$: 520.2, найдено: 519.9.

Продукт **4ge** был выделен в виде желтоватого порошка (65 мг, выход – 33% (Условия А, CpRhI_2)); элюент: ПЭ/ЭтОАс (8:1).

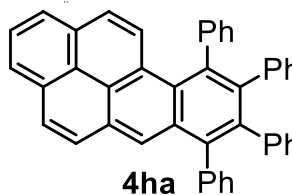


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.29 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 8.11 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.98 (d, J = 7.4 Гц, 1H), 7.71 (d, J = 7.4 Гц, 1H), 7.53 (t, J = 7.4 Гц, 1H), 7.43 (t, J = 7.4, 1H), 7.16–7.24 (m, 6H), 7.05–7.09 (m, 4H), 4.59 (s, 2H), 2.74 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 143.81, 142.18, 141.97, 141.41, 140.88, 139.95, 139.93, 139.00, 132.60, 131.21, 130.46 (2C), 130.43 (2C), 130.29, 130.13, 127.40 (2C), 127.25 (2C), 126.71, 126.26, 125.87, 125.82, 125.26, 124.29, 119.45, 118.71, 41.98, 21.15, 17.96 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{24}$ $[\text{M}]^+$: 396.2, найдено: 396.5.

Продукт **4ha** был выделен в виде желтого порошка (245 мг, выход – 88% (Условия В, CpRhI_2)); элюент: CH_2Cl_2 .



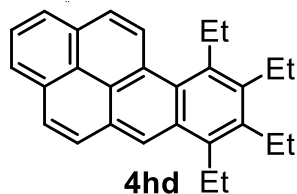
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.30 (s, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.90–8.00 (m, 2H), 7.84 (m, 2H), 7.70 (d, J = 9.5 Гц, 1H), 7.34–7.35 (m, 4H), 7.22–7.27 (m, 6H), 6.85–6.94 (m, 10H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 143.66, 140.87, 140.73, 140.27, 140.24, 139.14, 138.92, 137.88, 131.74 (2C), 131.59 (2C), 131.47 (2C), 131.22 (2C), 131.08, 130.68, 129.84, 128.49, 128.31 (2C), 128.19, 127.75, 127.69 (2C), 127.65, 126.91, 126.63, 126.59 (2C), 126.50 (2C), 126.38, 126.17, 125.36, 125.19, 125.15, 124.99, 124.84, 124.53, 124.49 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{44}H_{28}$ $[M]^+$: 556.2191, найдено: 556.2197.

Элементный анализ: рассчитано для $C_{44}H_{28} \cdot CH_2Cl_2$ (%): C, 84.23; H, 4.72, найдено: C, 84.06; H, 4.86.

Продукт **4hd** был выделен в виде желтого порошка (100 мг, выход – 55% (*Условия А*, $CrRhI_2$)); элюент: ПЭ/ $EtOAc$ (5:1).

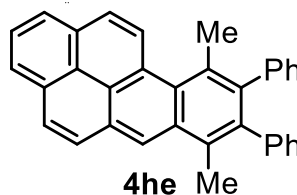


1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 9.08 (dd, J = 9.4, 2.4 Гц, 1H), 8.73 (d, J = 2.4 Гц, 1H), 8.21 (dd, J = 9.4, 2.1 Гц, 2H), 7.95–8.07 (m, 3H), 7.89 (dd, J = 9.1, 1.8 Гц, 1H), 3.59 (bs, 2H), 3.44 (qd, J = 7.6, 2.5 Гц, 2H), 3.19 (qd, J = 7.4, 2.3 Гц, 2H), 3.10 (qd, J = 7.5, 2.7 Гц, 2H), 1.80 (td, J = 7.3, 2.5 Гц, 3H), 1.56 (td, J = 7.6, 2.7 Гц, 3H), 1.38 (m, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 140.72, 138.28, 136.02, 135.79, 131.95, 130.80, 129.70, 128.68, 128.65, 128.57, 127.65, 127.21, 127.09, 125.83, 125.39, 124.82, 124.77, 124.29, 124.25, 121.79, 25.98, 23.01, 22.92, 22.66, 16.74, 16.20, 16.12, 16.08 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $C_{28}H_{28}$ $[M]^+$: 364.2, найдено: 364.0.

Продукт **4he** был выделен в виде желтого порошка (158 мг, выход – 73% (*Условия А*, $CrRhI_2$)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (6:1).

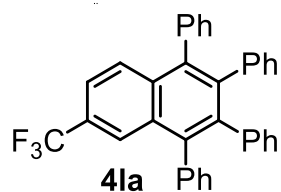


1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 9.17 (d, J = 9.4 Гц, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.26 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 8.08 – 8.13 (m, 2H), 7.96 – 8.04 (m, 2H), 7.12 – 7.24 (m, 10H), 2.96 (s, 3H), 2.79 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 142.35, 141.92, 141.64, 139.34, 131.81, 130.82, 130.79, 130.68 (2C), 130.66 (2C), 130.25, 129.67, 129.64, 129.56 (2C), 128.93, 128.57, 128.47, 128.26, 127.67, 127.64, 127.56 (2C), 127.26 (2C), 126.08, 126.04, 125.95, 125.15, 125.12, 124.76, 124.61, 121.99, 25.46, 17.91 мд.

MS (EI-MS): рассчитано для $C_{34}H_{24}$ $[M]^+$: 432.2, найдено: 432.2.

Продукт **4la** был выделен в виде бесцветного порошка (69 мг, выход – 60% (*Условия В*, из *орто*- CF_3 -бензойной кислоты **1m**, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (4:1).



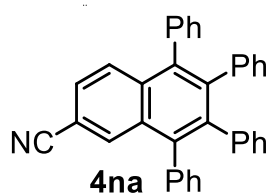
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.99 (s, 1H), 7.79 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.56 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.21 – 7.30 (m, 10H), 6.84 – 6.92 (m, 10H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 141.06, 140.30, 139.96, 139.95, 139.45, 138.87, 138.53, 138.46, 133.33, 131.14 (2C), 131.12 (2C), 131.11 (2C), 131.04 (2C), 128.21, 127.79 (2C), 127.73 (2C), 127.58 (q, J_{CF} = 32.3 Гц), 126.95, 126.79, 126.71 (4C), 126.52, 125.65, 125.63, 124.65 (q, J_{CF} = 4.5 Гц), 124.40 (q, J_{CF} = 273.7 Гц), 121.35 (q, J_{CF} = 3.0 Гц) мд.

^{19}F ЯМР ($CDCl_3$): δ = -62.22 (s, CF_3) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{35}H_{23}F_3$ $[M+Na]^+$: 523.1650, найдено: 523.1647.

Продукт **4na** был выделен в виде бесцветного порошка (69 мг, выход – 35% (*Условия А*, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (5:1).

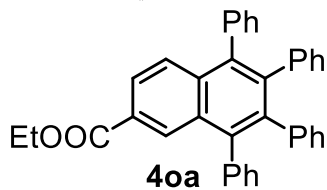


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 9.03 (s, 1H), 7.72 (d, J = 8.8 Гц, 1H), 7.50 (d, J = 8.8 Гц, 1H), 7.16 – 7.30 (m, 10H), 6.80 – 6.90 (m, 10H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 142.15, 140.79, 139.70, 139.60, 139.14, 138.75, 138.43, 138.06, 133.46 (2C), 131.32, 131.10 (2C), 131.06 (2C), 131.01 (2C), 130.92 (2C), 128.37, 127.97 (2C), 127.85 (2C), 127.21, 127.00, 126.83 (2C), 126.81 (2C), 126.23, 125.84, 125.82, 119.59, 109.21 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{35}\text{H}_{24}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 458.1909, найдено: 458.1900.

Продукт **4oa** был выделен в виде бесцветного порошка (58 мг, выход – 23% (Условия C, CpRhI_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).

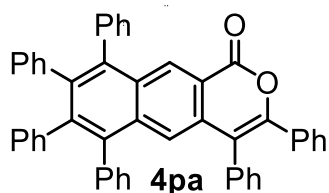


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.47 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 7.99 (dd, J = 8.9, 1.8 Гц, 1H), 7.71 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.20 – 7.29 (m, 10H), 6.81 – 6.93 (m, 10H), 4.34 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 1.34 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 166.83, 141.13, 140.15, 140.13, 139.91, 139.72, 139.10, 138.71, 138.42, 134.16, 131.37, 131.26 (2C), 131.21 (5C), 131.07 (2C), 130.05, 127.67 (4C), 127.29, 126.81, 126.68 (5C), 125.58, 125.53, 125.15, 61.00, 14.27 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 505.2168, найдено: 505.2172.

Продукт **4pa** был выделен в виде желтоватого порошка (199 мг, выход – 61% (Условия C, Cp^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).

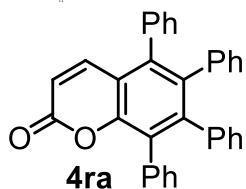


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.87 (s, 1H), 7.36–7.41 (m, 3H), 7.18 – 7.33 (m, 11H), 7.02 – 7.15 (m, 7H), 6.84 – 6.93 (m, 10H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.37, 149.13, 141.96, 140.09, 139.98, 139.88, 139.82, 138.67, 138.38, 138.26, 135.42, 134.32, 133.74, 133.06, 131.18 (2C), 131.12 (2C), 130.91 (2C), 130.84 (2C), 130.81 (3C), 130.78, 129.20 (2C), 128.74, 128.68 (2C), 127.91 (2C), 127.80 (2C), 127.57, 127.43 (2C), 127.12, 126.73 (4C), 126.42, 125.72, 125.65, 124.46, 118.63, 117.01 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 653.2481, найдено: 653.2467.

Продукт **4ra** был выделен в виде бесцветного порошка (129 мг, выход – 57% (Условия C, Cp^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ Et_2O (2:1).

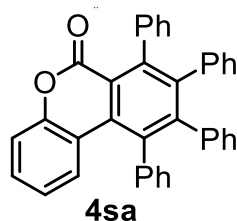


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.59 (dd, J = 9.8, 2.0 Гц, 1H), 7.11 – 7.30 (m, 10H), 6.88 – 6.92 (m, 6H), 6.77 – 6.82 (m, 4H), 6.35 (dd, J = 9.8, 2.0 Гц, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 160.54, 150.86, 145.05, 142.62, 139.59, 138.84, 138.74, 137.69, 137.03, 134.53, 131.19 (2C), 130.88 (4C), 130.72 (2C), 129.48, 127.84 (2C), 127.62 (2C), 127.29, 127.02, 126.88 (4C), 126.07, 125.82, 117.07, 115.99 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 451.1698, найдено: 451.1699.

Продукт **4sa** был выделен в виде бесцветного порошка (129 мг, выход – 62% (Условия C, Cp^*RhCl_2)); элюент: Et_2O .

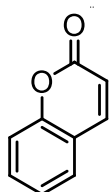


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.23 – 7.26 (m, 2H), 7.16 – 7.20 (m, 3H), 7.03 – 7.14 (m, 7H), 6.80 – 6.87 (m, 7H), 6.66 – 6.74 (m, 5H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 159.53, 151.53, 148.15, 144.78, 143.34, 140.91, 140.36, 139.00, 138.75, 137.84, 133.75, 130.89 (2C), 130.79 (2C), 130.52 (2C), 129.41, 129.11 (2C), 128.55 (2C), 128.43, 127.21 (2C), 126.73 (2C), 126.61 (2C), 126.17, 125.84, 125.67, 122.86, 120.33, 118.91, 117.15 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 501.1855, найдено: 501.1848.

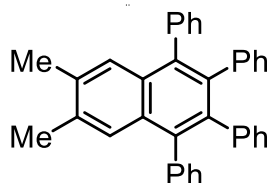
Продукт **coumarin (кумарин)** был выделен в виде бесцветного порошка (35 мг, выход – 48% (Условия C, из кумарин-3-карбоновой кислоты **1s**, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (5:1).



coumarin

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.70 (d, J = 9.5 Гц, 1H), 7.56 – 7.40 (m, 2H), 7.36 – 7.21 (m, 2H), 6.39 (d, J = 9.5 Гц, 1H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [213].

Продукт **6,7-dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylnaphthalene (6,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенилнафталин)** был выделен в виде бесцветного порошка (39 мг, выход – 17% (Условия A, из *o*-ксилола и толана **2a**, Cr^*RhCl_2)); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1).

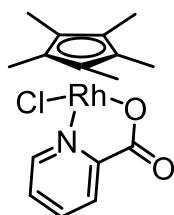


6,7-dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylnaphthalene

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.38 (s, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 10H), 6.86 – 6.80 (m, 10H), 2.30 (s, 6H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [201].

7.4 Синтез комплекса $\text{Cr}^*\text{RhCl}(\text{N},\text{O-pic})$

Смесь $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (0.05 ммоль, 31 мг) и пиколиновой кислоты **1j** (0.12 ммоль, 15 мг) поместили в пробирку Шленка, растворили в CH_2Cl_2 (3 мл) в токе аргона и оставили перемешиваться при комнатной температуре 1 ч. Реакционная смесь быстро поменяла цвет с красного на светло-оранжевый. По окончании реакции растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли Et_2O (10 раз) переосадили при помощи Et_2O из CH_2Cl_2 . Комплекс $\text{Cr}^*\text{RhCl}(\text{N},\text{O-pic})$ был выделен в виде оранжевого порошка (Выход - 39 мг (99%)).



$\text{Cr}^*\text{RhCl}(\text{N},\text{O-pic})$

^1H ЯМР (CDCl_3): δ = 8.56 (d, J = 6.2 Гц, 1H), 8.12 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.95 (t, J = 7.2 Гц, 1H), 7.57 (t, J = 7.2 Гц, 1H), 1.73 (s, 15H) мд.

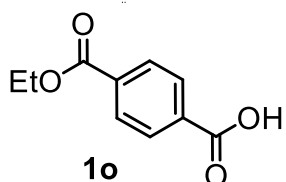
HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Rh}^+$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 360.0471, найдено: 360.0467.

7.5 Синтез 4-(алкилоксикарбонил)бензойных кислот **1o** и **1o-Me**

К раствору терефталевой кислоты **1p** (1.0 экв., 20.0 ммоль) в этаноле (30 мл) в круглодонной колбе по каплям добавили оксалилхлорид (3.0 экв., 60 ммоль, 5.1 мл) и оставили на воздухе кипятиться с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 часов. По окончании реакции растворитель удалили в вакууме. Остаток очистили при помощи флэш-хроматографии на колонке SiO₂ (элюент – ПЭ/CH₂Cl₂). Полученный в виде белого порошка диэтилтерефталат использовали для следующей стадии без дополнительной характеристики (Выход – 92%).

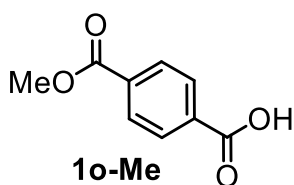
Раствор диэтилтерефталата (1.0 экв., 20.0 ммоль) в этаноле или метаноле (30 мл) нагрели в круглодонной колбе на воздухе до 60°C и перемешивали в течение 10 минут. После чего к реакционной смеси прилили раствор KOH (1.0 экв., 20.0 ммоль) в том же растворителе и кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 4 часов. По окончании реакции образовалась белая взвесь. После охлаждения растворитель удалили фильтрованием на фильтре Шотта. К остатку добавили 20 мл HCl (1M водный р-р), перемешали, после чего удалили растворитель фильтрованием и промыли остаток многократно водой. После осушки в эксикаторе получили ожидаемый продукт белого цвета **1o** (в случае использования этанола в качестве растворителя) или **1o-Me** (в случае использования метанола в качестве растворителя).

Продукт **1o** был выделен в виде бесцветного порошка (3686 мг, выход – 95%).



¹H ЯМР (acetone-d₆): δ = 8.11 – 8.16 (m, 4H), 4.38 (q, *J* = 7.1 Гц, 4H), 1.37 (t, *J* = 7.1 Гц, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [200].

Продукт **1o-Me** был выделен в виде бесцветного порошка (3419 мг, выход – 94%).

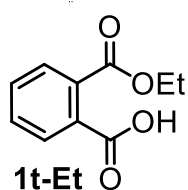


¹H ЯМР (acetone-d₆): δ = 8.10 – 8.16 (m, 4H), 3.93 (s, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [214].

7.6 Синтез 2-(этоксикарбонил)бензойной кислоты **1t-Me**

К раствору фталевой кислоты **1t** (1.0 экв., 5.0 ммоль) в этаноле или метаноле (30 мл) в круглодонной колбе на воздухе по каплям добавили оксалилхлорид (2.0 экв., 10 ммоль, 850 мкл) и оставили кипятиться с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 часов. По окончании реакции растворитель удалили в вакууме. Остаток очистили при

помощи перекристаллизации из EtOAc с получением **1t-Me** в виде белого порошка (Выход – 82%).



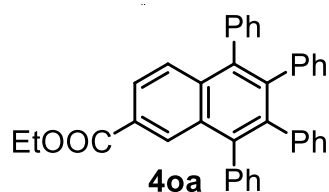
^1H ЯМР (CDCl_3): δ = 10.90 (bs, 1H), 7.93 – 7.90 (m, 1H), 7.70 – 7.68 (m, 1H), 7.63 – 7.52 (m, 2H), 4.41 (q, J = 7.2 Гц, 2H), 1.39 (t, J = 7.2 Гц, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [215].

7.7 Общая методика $[\text{CpRhI}_2]_n$ – катализируемой реакции окислительного сочетания **1o** или **1o-Me** с интернальными алкинами.

К смеси моноалкилтерефталата **1o** или **1o-Me** (1.0 экв., 0.25 ммоль), алкина **2** (2.0 экв., 0.5 ммоль), $[\text{CpRhI}_2]_n$ (8 мол.% Rh, 0.01 ммоль, 8.4 мг), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.0 экв., 0.5 ммоль, 100 мг) в колбе Шленка добавили *o*-ксилол (3 мл) и оставили интенсивно перемешиваться при 160°C в течение 8 ч. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок Cu (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2 × 5 мл). Органические фракции объединили и растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 × 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролейным эфиром. Вторую полосу с яркой флуоресценцией при УФ-облучении (365 нм) элюировали смесью петролейного эфира и дихлорметана (см. ниже соотношения для каждого продукта). Дальнейшее удаление растворителя в вакууме приводит к получению продукта в виде бесцветного или желтоватого порошкообразного вещества.

Характеризация соединений

Продукт **4oa** был выделен в виде бесцветного порошка (98 мг, выход – 78%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).

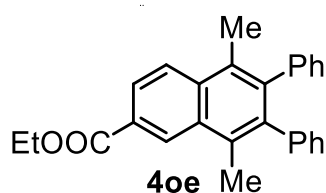


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.47 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 7.99 (dd, J = 8.9, 1.8 Гц, 1H), 7.71 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.20 – 7.29 (m, 10H), 6.81 – 6.93 (m, 10H), 4.34 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 1.34 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 166.83, 141.13, 140.15, 140.13, 139.91, 139.72, 139.10, 138.71, 138.42, 134.16, 131.37, 131.26 (2C), 131.21 (5C), 131.07 (2C), 130.05, 127.67 (4C), 127.29, 126.81, 126.68 (5C), 125.58, 125.53, 125.15, 61.00, 14.27 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 505.2168, найдено: 505.2172.

Продукт **4oe** был выделен в виде бесцветного порошка (47 мг, выход – 49%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1).

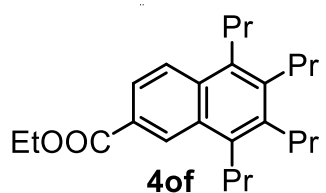


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.95 (s, 1H), 8.19 (s, 2H), 7.19 – 7.10 (m, 6H), 7.02 – 6.97 (m, 4H), 4.51 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 2.53 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 1.50 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 167.12, 141.73, 141.28, 141.23, 140.22, 134.37, 131.39, 131.10, 130.27 (2C), 130.12 (2C), 129.51, 128.03, 127.35 (2C), 127.34 (2C), 127.29, 126.07, 126.05, 125.27, 125.11, 61.11, 16.93 (2C), 14.45 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 381.1849, найдено: 381.1849.

Продукт **4of** был выделен в виде бесцветного порошка (51 мг, выход – 55%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1).

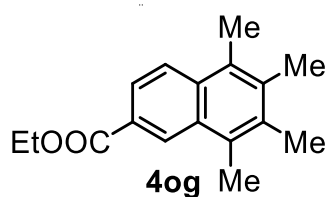


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.84 (s, 1H), 8.06 – 8.01 (m, 2H), 4.48 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 3.15 – 3.02 (m, 4H), 2.84 – 2.75 (m, 4H), 1.80 – 1.60 (m, 8H), 1.49 (t, J = 7.1 Гц, 3H), 1.20 – 1.14 (m, 12H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 167.35, 139.74, 137.84, 135.92, 134.28, 133.50, 130.44, 127.89, 126.03, 124.75, 123.77, 60.89, 32.79, 32.63, 31.30, 31.18, 24.99, 24.92, 24.86, 24.54, 15.11, 15.09, 14.89 (2C, overlapped), 14.42 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 369.2788, найдено: 369.2795.

Продукт **4og** был выделен в виде бесцветного порошка (35 мг, выход – 54%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1).

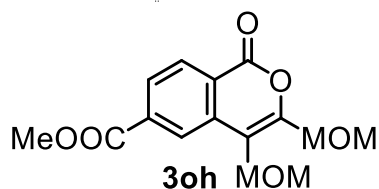


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.83 (s, 1H), 8.05 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 8.00 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 4.45 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 2.68 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 1.45 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 167.36, 135.91, 133.96, 133.54, 130.52, 130.36, 128.81, 127.48, 126.01, 124.49, 123.80, 60.90, 17.67, 17.46, 15.38, 15.34, 14.44 мд.

HRMS (APPI): рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 256.1463, найдено: 256.1460.

Продукт **3oh** был выделен в виде желтоватого порошка (26 мг, выход – 35%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:2).

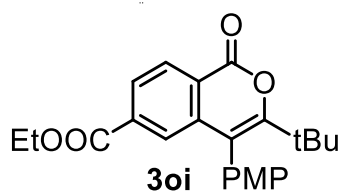


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.35 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 8.09 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 4.58 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.42 (s, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.83, 161.00, 152.98, 136.75, 135.65, 129.92, 128.82, 125.64, 124.19, 112.79, 68.82, 65.73, 58.88, 58.18, 52.76 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 293.1020, найдено: 293.1028.

Продукт **3oi** был выделен в виде желтоватого порошка (66 мг, выход – 69%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

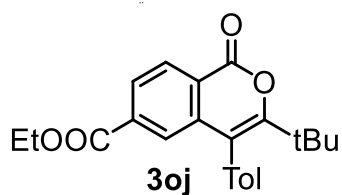


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.37 (dd, J = 8.2, 0.6 Гц, 1H), 8.04 (dd, J = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 7.49 (dd, J = 1.6, 0.6 Гц, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 4.33 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 3.91 (s, 3H), 1.34 (t, J = 7.1 Гц, 3H), 1.17 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.51, 161.84, 160.93, 159.49, 140.72, 135.48, 132.35 (2C), 129.07, 127.45, 126.93, 126.41, 122.62, 114.70, 113.98 (2C), 61.53, 55.27, 38.26, 30.17 (3C), 14.11 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 381.1697, найдено: 381.1697.

Продукт **3oj** был выделен в виде бесцветного порошка (61 мг, выход – 67%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.37 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 8.03 (dd, J = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 7.47 (d, J = 1.6 Гц, 1H), 7.28 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 7.13 (d, J = 8.0 Гц, 2H), 4.32 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 2.46 (s, 3H), 1.33 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.46, 161.79, 160.61, 140.56, 138.01, 135.45, 131.35, 131.11 (2C), 129.25 (2C), 129.01, 127.40, 126.98, 122.60, 115.01, 61.48, 38.25, 30.14 (3C), 21.31, 14.06 мд.

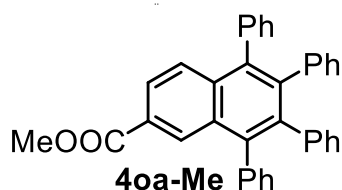
HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 365.1753, найдено: 365.1751.

7.8 Общая методика $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ – катализируемой реакции окислительного сочетания **1o** или **1o-Me** с интернальными алкинами. Условия С.

К смеси моноалкилтерефталата **1o** или **1o-Me** (1.0 экв., 0.5 ммоль), алкина **2** (1.2 экв., 0.6 ммоль), $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2 мол.% Rh, 0.005 ммоль, 3.1 мг), Ag_2CO_3 (1.2 экв., 0.6 ммоль, 166 мг) в колбе Шленка добавили ДМФА (3 мл) и оставили интенсивно перемешиваться при 120°C в течение 8 ч. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок Ag (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2 × 5 мл). Органические фракции объединили и несколько раз промыли насыщенным раствором NaCl (водн.) с использованием делительной воронки для удаления ДМФА. Органический слой осушили над безводным Na_2SO_4 . После фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 × 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролейным эфиром. Затем небольшие количества производных нафталина **4** элюировали в виде первой полосы, а целевые изокумарины **3** элюировали в виде второй цветной полосы смесью петролейного эфира и дихлорметана (см. ниже соотношения для каждого продукта). Дальнейшее удаление растворителя в вакууме приводит к получению продукта в виде бесцветного или желтоватого порошкообразного вещества.

Характеризация соединений

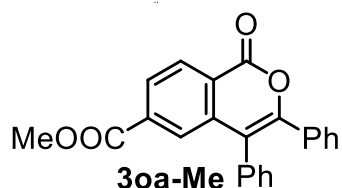
Продукт **3oa-Me** был выделен в виде желтого порошка (140 мг, выход – 79%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (1:1). Выход побочного продукта **4oa-Me** – 37 мг (15%).



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.51 (d, *J* = 1.9 Гц, 1H), 8.04 (dd, *J* = 8.9, 1.9 Гц, 1H), 7.78 (d, *J* = 8.9 Гц, 1H), 7.38 – 7.26 (m, 10H), 7.00 – 6.87 (m, 10H), 3.94 (s, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 167.31, 141.20, 140.11, 140.08, 139.88, 139.80, 139.05, 138.69, 138.42, 134.17, 131.32, 131.22 (2C), 131.18 (4C, overlapped), 131.03 (2C), 129.98, 127.66 (4C, overlapped), 127.35, 127.28, 126.79, 126.65 (5C, overlapped), 125.56, 125.51, 125.16, 52.16 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₃₆H₂₆O₂ [M+H]⁺: 491.2011, найдено: 491.2015.

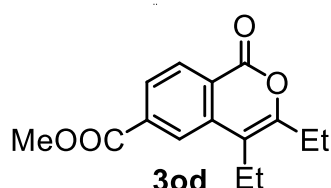


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.49 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.15 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 7.91 (d, *J* = 1.6 Гц, 1H), 7.50 – 7.43 (m, 3H), 7.39 – 7.11 (m, 7H), 3.91 (s, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 154.46, 138.88, 135.53, 133.60, 131.13 (2C), 131.02, 129.89, 129.50, 129.26 (2C), 129.23 (2C), 129.19, 128.70, 128.43, 128.28, 127.90 (3C, overlapped), 127.28, 126.77, 52.66 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₃H₁₆O₄ [M+H]⁺: 357.1127, найдено: 357.1126.

Продукт **3od** был выделен в виде бесцветного порошка (100 мг, выход – 77%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (2:1). Выход побочного продукта **4od** – 6 мг (4%).

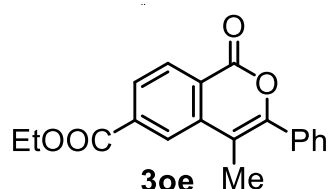


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.24 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.0 Гц, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.64 – 2.53 (m, 4H), 1.22 (t, *J* = 7.2 Гц, 3H), 1.14 (t, *J* = 7.3 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 165.91, 161.92, 155.70, 137.60, 135.23, 129.95, 127.12, 123.95, 123.68, 112.91, 52.55, 24.00, 19.18, 14.25, 12.32 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₁₅H₁₆O₄ [M+H]⁺: 261.1121, найдено: 261.1125.

Продукт **3oe** был выделен в виде желтого порошка (117 мг, выход – 76%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (1:1). Выход побочного продукта **4oe** – 29 мг (15%).

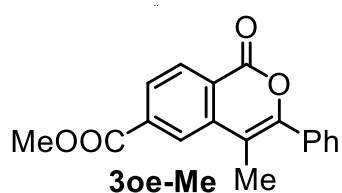


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.40 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.29 (d, *J* = 1.6 Гц, 1H), 8.14 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 7.62 – 7.57 (m, 2H), 7.50 – 7.42 (m, 3H), 4.46 (q, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.45 (t, *J* = 7.2 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 165.50, 161.70, 151.77, 138.76, 135.83, 132.86, 129.89, 129.53, 129.43 (2C), 128.28 (2C), 128.06, 124.94, 123.59, 109.05, 61.82, 14.27, 13.61 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₁₉H₁₆O₄ [M+H]⁺: 309.1121, найдено: 309.1113.

Продукт **3oe-Me** был выделен в виде желтого порошка (115 мг, выход – 78%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (1:1). Выход побочного продукта **4oe-Me** – 26 мг (14%).

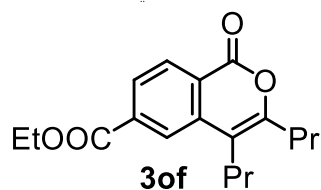


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.37 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.11 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.60 – 7.57 (m, 2H), 7.52 – 7.41 (m, 3H), 3.98 (s, 3H), 2.34 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.91, 161.60, 151.78, 138.74, 135.39, 132.79, 129.87, 129.54, 129.42 (2C), 128.28 (2C), 128.04, 124.95, 123.60, 108.99, 52.72, 13.61 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 295.0965, найдено: 295.0963.

Продукт **3of** был выделен в виде желтоватого порошка (133 мг, выход – 88%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1). Выход побочного продукта **4of** – 8 мг (5%).

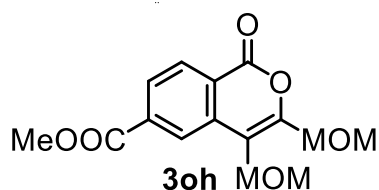


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.37 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 8.21 (d, J = 1.5 Гц, 1H), 8.07 (dd, J = 8.2, 1.5 Гц, 1H), 4.45 (q, J = 7.2 Гц, 2H), 2.71 – 2.53 (m, 4H), 1.83 – 1.69 (m, 2H), 1.68 – 1.56 (m, 2H), 1.45 (t, J = 7.1 Гц, 3H), 1.10 – 0.97 (m, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.64, 162.15, 154.92, 137.96, 135.66, 130.03, 127.18, 124.32, 123.67, 112.22, 61.70, 32.69, 28.03, 22.87, 21.09, 14.22, 14.05, 13.77 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 303.1591, найдено: 303.1595.

Продукт **3oh** был выделен в виде желтоватого порошка (102 мг, выход – 70%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:2).

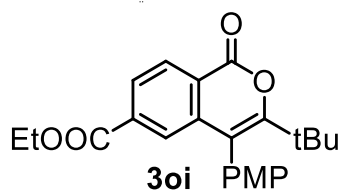


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.35 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 8.09 (d, J = 7.5 Гц, 1H), 4.58 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.42 (s, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.83, 161.00, 152.98, 136.75, 135.65, 129.92, 128.82, 125.64, 124.19, 112.79, 68.82, 65.73, 58.88, 58.18, 52.76 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 293.1020, найдено: 293.1028.

Продукт **3oi** был выделен в виде желтоватого порошка (158 мг, выход – 83%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

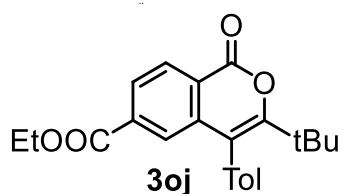


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.37 (dd, J = 8.2, 0.6 Гц, 1H), 8.04 (dd, J = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 7.49 (dd, J = 1.6, 0.6 Гц, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 4.33 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 3.91 (s, 3H), 1.34 (t, J = 7.1 Гц, 3H), 1.17 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.51, 161.84, 160.93, 159.49, 140.72, 135.48, 132.35 (2C), 129.07, 127.45, 126.93, 126.41, 122.62, 114.70, 113.98 (2C), 61.53, 55.27, 38.26, 30.17 (3C), 14.11 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 381.1697, найдено: 381.1697.

Продукт **3oj** был выделен в виде бесцветного порошка (135 мг, выход – 74%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).



^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 8.37 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 8.03 (dd, J = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 7.47 (d, J = 1.6 Гц, 1H), 7.28 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 7.13 (d, J = 8.0 Гц, 2H), 4.32 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 2.46 (s, 3H), 1.33 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 165.46, 161.79, 160.61, 140.56, 138.01, 135.45, 131.35, 131.11 (2C), 129.25 (2C), 129.01, 127.40, 126.98, 122.60, 115.01, 61.48, 38.25, 30.14 (3C), 21.31, 14.06 мд.

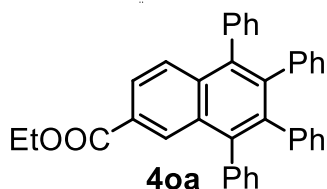
HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 365.1753, найдено: 365.1751.

7.9 $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ – катализируемая реакция окислительного сочетания этилфталата 1t-Et с интернальными алкинами. Условия С.

К смеси этилфталата **1t-Et** (1.0 экв., 0.2 ммоль, 39 мг), алкина **2** (2.0 экв., 0.4 ммоль), $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2 мол.% Rh, 0.002 ммоль, 1.2 мг), Ag_2CO_3 (1.2 экв., 0.24 ммоль, 66 мг) в колбе Шленка добавили ДМФА (3 мл) и оставили интенсивно перемешиваться при 120°C в течение 8 ч. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок Ag (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2 × 5 мл). Органические фракции объединили и несколько раз промыли насыщенным раствором NaCl (водн.) с использованием делительной воронки для удаления ДМФА. Органический слой осушили над безводным Na_2SO_4 . После фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 × 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролейным эфиром. Вторую полосу с яркой флуоресценцией при УФ-облучении (365 нм) элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **4** в виде бесцветного порошка. Третью окрашенную полосу с желтой флуоресценцией при УФ-облучении (365 нм) элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **3** в виде желтого порошка.

Характеризация соединений

Продукт **4oa** был выделен в виде бесцветного порошка (54 мг, выход – 54%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).

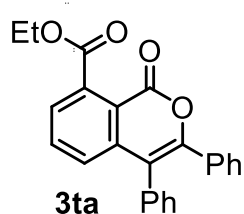


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.47 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 7.99 (dd, J = 8.9, 1.8 Гц, 1H), 7.71 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.20 – 7.29 (m, 10H), 6.81 – 6.93 (m, 10H), 4.34 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 1.34 (t, J = 7.1 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 166.83, 141.13, 140.15, 140.13, 139.91, 139.72, 139.10, 138.71, 138.42, 134.16, 131.37, 131.26 (2C), 131.21 (5C), 131.07 (2C), 130.05, 127.67 (4C), 127.29, 126.81, 126.68 (5C), 125.58, 125.53, 125.15, 61.00, 14.27 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 505.2168, найдено: 505.2172.

Продукт **3ta** был выделен в виде бесцветного порошка (20 мг, выход – 26%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (1:1).

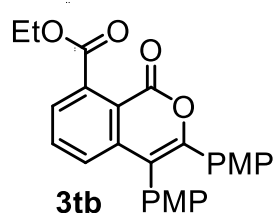


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.63 (dd, J = 8.1, 7.4 Гц, 1H), 7.48 (dd, J = 7.4, 1.2 Гц, 1H), 7.44 – 7.39 (m, 3H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.31 – 7.11 (m, 6H), 4.53 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 1.44 (t, J = 7.2 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 169.10, 160.02, 151.53, 139.54, 136.61, 134.21, 133.90, 132.48, 131.17 (2C), 129.21 (2C), 129.18, 129.14 (2C), 128.34, 127.90 (2C), 126.61, 126.59, 116.95, 116.49, 62.18, 14.05 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₄H₁₈O₄ [M+Na]⁺: 393.1097, найдено: 393.1105.

Продукт **3tb** был выделен в виде желтоватого порошка (61 мг, выход – 71%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (1:1).

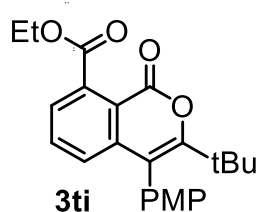


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.63 (dd, J = 8.2, 7.4 Гц, 1H), 7.45 (dd, J = 7.4, 1.2 Гц, 1H), 7.33 – 7.22 (m, 3H), 7.20 – 7.10 (m, 2H), 7.04 – 6.93 (m, 2H), 6.80 – 6.67 (m, 2H), 4.53 (q, J = 7.2 Гц, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 1.45 (t, J = 7.2 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 169.27, 160.22, 160.06, 159.43, 151.52, 140.25, 136.52, 134.00, 132.31 (2C), 130.62 (2C), 126.40, 126.21, 126.12, 124.98, 116.70, 114.89, 114.74 (2C), 113.36 (2C), 62.18, 55.28, 55.18, 14.01 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₆H₂₂O₆ [M+H]⁺: 431.1489, найдено: 431.1493.

Продукт **3ti** был выделен в виде бесцветного порошка (61 мг, выход – 76%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (1:1).



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.57 – 7.49 (m, 1H), 7.38 (dd, J = 7.4, 1.2 Гц, 1H), 7.15 – 7.08 (m, 2H), 7.01 – 6.95 (m, 2H), 6.85 (dd, J = 8.2, 1.2 Гц, 1H), 4.50 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.42 (t, J = 7.1 Гц, 3H), 1.13 (s, 9H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 169.31, 160.85, 160.36, 159.46, 141.40, 135.95, 133.72, 132.41 (2C), 126.72, 126.60, 125.79, 116.33, 114.38, 113.93 (2C), 62.12, 55.26, 38.16, 30.12 (3C), 14.00 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₃H₂₄O₅ [M+Na]⁺: 403.1516, найдено: 403.1520.

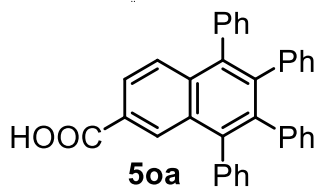
7.10 Синтез тетразамещённых β -нафтойных кислот **5oa**, **5oe** и **5of**.

Смесь этилового эфира тетразамещённой β -нафтойной кислоты **4oa**, **4oe** или **4of** (1.0 экв., 1.0 ммоль) и КОН (1.5 экв., 1.5 ммоль, 84 мг) растворили в этаноле (50 мл) в круглодонной колбе объемом 100 мл. Реакционную смесь перемешивали при температуре 105–110°C (температура масляной бани) с обратным холодильником на воздухе в течение 5 часов (весь осадок растворился). По окончании реакции смесь охладили до комнатной температуры и прилили к 25 мл HCl (1М водный р-р). Образовавшийся белый осадок отделили фильтрованием и промыли водой, а затем небольшим количеством CH₂Cl₂. После

высушивания на воздухе ожидаемый продукт **5oa**, **5oe** или **5of** был получен в виде бесцветного порошка.

Характеризация соединений

Продукт **5oa** был выделен в виде бесцветного порошка (443 мг, выход – 93%).

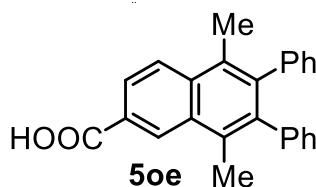


^1H ЯМР (400 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ 13.08 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.95 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.55 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.29 – 7.24 (m, 10H), 6.91 – 6.83 (m, 10H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ = 167.72, 141.34, 140.20, 140.16, 140.01, 139.67, 139.00, 138.86, 138.41, 133.86, 131.33 (2C), 131.24 (4C), 131.11 (2C), 129.59, 128.51, 128.21 (2C), 128.18 (2C), 127.39, 127.33, 127.28, 127.04 (4C), 126.14, 126.12, 125.91 мд. Сигнал одного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 477.1849, найдено: 477.1842.

Продукт **5oe** был выделен в виде бесцветного порошка (330 мг, выход – 94%).

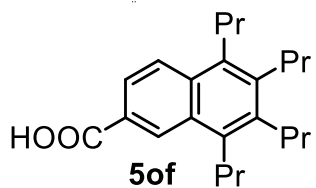


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 + methanol-d^4): δ 8.88 (s, 1H), 8.11 (s, 2H), 7.14 – 6.81 (m, 10H), 2.43 (s, 3H), 2.38 (s, 3H) мд. Сигнал протона -COOH группы в ^1H ЯМР-спектре перекрывается с сигналом метанола- d^4 .

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 + methanol-d^4): δ = 169.29, 141.70, 141.19, 141.14, 140.12, 134.38, 131.29, 130.98, 130.15 (2C), 130.00 (2C), 129.42, 128.31, 127.22 (4C), 127.05, 125.94, 125.91, 125.23, 125.19, 16.71, 16.67 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$: 351.1391, найдено: 351.1393.

Продукт **5of** был выделен в виде бесцветного порошка (313 мг, выход – 92%).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 11.84 (bs, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.11 (s, 2H), 3.22 – 2.97 (m, 4H), 2.93 – 2.66 (m, 4H), 1.81 – 1.59 (m, 8H), 1.24 – 1.15 (m, 12H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 173.10, 140.34, 138.04, 136.13, 134.36, 134.00, 130.38, 128.98, 124.96, 124.83, 123.95, 32.79, 32.59, 31.27, 31.16, 25.03, 24.86, 24.81, 24.51, 15.06, 15.05, 14.87, 14.85 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 341.2481, найдено: 341.2479.

7.11 Синтез изокумарин-6-карбоновых кислот **7a**, **7d** и **7j**.

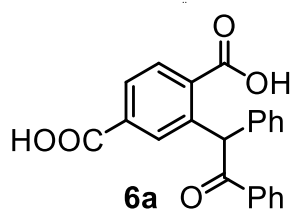
7.11.1 Гидролиз **3oa**, **3od** и **3oj** с раскрытием лактонного цикла с образованием **6a**, **6d** и **6j**.

Смесь соответствующего изокумарина **3oa**, **3od** или **3oj** (1.0 экв., 0.5 ммоль) и KOH (3.0 экв., 1.5 ммоль, 84 мг) растворили в этаноле (5 мл) в круглодонной колбе объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали при температуре 80°C на воздухе в течение 2-5 часов. Раствор постепенно менял цвет с интенсивно-желтого на бледно-желтый. По окончании

реакции смесь охладил до комнатной температуры и прилили к 10 мл HCl (1М водный р-р). Образовалась белая суспензия, из которой удалили спирт в вакууме на роторном испарителе. После чего к оставшемуся водному раствору добавили 10 мл EtOAc и органический слой отделили с помощью экстракции на делительной воронке. Растворитель удалили в вакууме. Остаток был пересажив из небольшого количества CH₂Cl₂ петролейным эфиром и высушен на воздухе с получением бесцветного порошка **6a**, **6d** или **6j**.

Характеризация соединений

Продукт **6a** был выделен в виде бесцветного порошка (162 мг, выход – 90%).

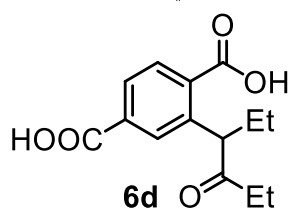


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ 8.18 (d, *J* = 8.0 Гц, 1H), 8.06 (d, *J* = 7.4 Гц, 2H), 8.02 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Гц, 1H), 7.70 (d, *J* = 1.7 Гц, 1H), 7.51 (t, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.45 – 7.35 (m, 6H), 7.32 – 7.28 (m, 1H), 7.22 (s, 1H) мд. Сигналы протонов -COOH групп в ¹H ЯМР-спектре сильно уширены.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 167.47, 165.92, 132.56, 131.92, 131.28, 130.88, 130.00 (2C), 129.53, 129.23, 129.11 (2C), 128.82 (2C), 128.53, 128.40 (2C), 128.32, 127.91, 127.73, 127.50, 56.07 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₂H₁₆O₅ [M+H]⁺: 361.1071, найдено: 361.1071.

Продукт **6d** был выделен в виде бесцветного порошка (118 мг, выход – 89%).

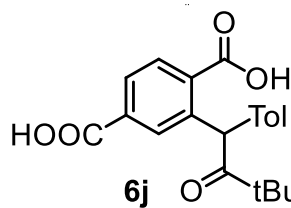


¹H ЯМР (400 МГц, dmso-d₆): δ 13.42 (bs, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.78 (s, 1H), 4.67 – 4.39 (m, 1H), 2.45 – 2.30 (m, 2H), 2.10 – 1.91 (m, 1H), 1.73 – 1.50 (m, 1H), 0.86 (t, *J* = 7.2 Гц, 3H), 0.72 (t, *J* = 7.3 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, dmso-d₆): δ = 210.42, 169.06, 166.96, 139.72, 136.25, 133.65, 130.60, 129.50, 128.00, 54.78, 35.08, 25.43, 12.37, 8.20 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₁₄H₁₆O₅ [M+H]⁺: 265.1071, найдено: 265.1072.

Продукт **6j** был выделен в виде бесцветного порошка (157 мг, выход – 89%).



Продукт **6j** был использован для следующей стадии без дополнительной характеристики.

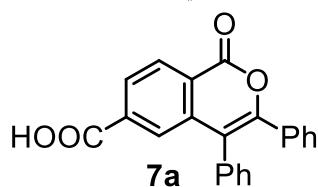
7.11.2 Кислотно-прототируемая циклизация **6a**, **6d** и **6j** с образованием изокумарин-6-карбоновых кислот **7a**, **7d** и **7j**.

Смесь соответствующего производного терефталевой кислоты **6a**, **6d** или **6j** (1.0 экв., 0.25 ммоль) и *p*-TsOH (1.0 экв., 0.25 ммоль, 48 мг) растворили в толуоле (3 мл) в круглодонной колбе объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали на воздухе при температуре 110°C в течение 6 часов. При нагревании первоначальная суспензия постепенно растворилась. По окончании реакции смесь охладил до комнатной температуры и прилили

к 10 мл HCl (1М водный р-р). После чего добавили 10 мл EtOAc и органический слой отделили с помощью экстракции на делительной воронке. Растворитель удалили в вакууме. Остаток был пересаживен из небольшого количества CH₂Cl₂ петролейным эфиром и высушен на воздухе с получением бесцветного или желтоватого порошка **7a**, **7d** или **7j**.

Характеризация соединений

Продукт **7a** был выделен в виде желтоватого порошка (81 мг, выход – 94%).

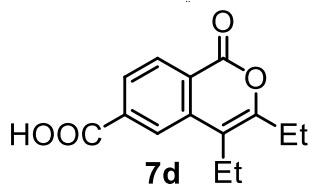


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d⁶): δ 8.50 (d, *J* = 8.1 Гц, 1H), 8.25 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Гц, 1H), 7.94 (d, *J* = 1.7 Гц, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 3H), 7.47 – 7.43 (m, 4H), 7.38 – 7.31 (m, 3H) мд.

¹³C ЯМР-спектр не был зарегистрирован из-за низкой растворимости **7a** в ацетоне-d⁶.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₂H₁₄O₄ [M+H]⁺: 343.0965, найдено: 343.0967.

Продукт **7d** был выделен в виде бесцветного порошка (57 мг, выход – 92%).

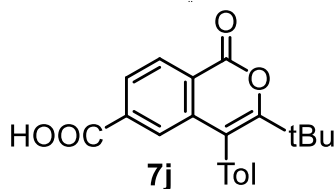


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ 11.79 (bs, 1H), 8.43 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.31 (d, *J* = 1.5 Гц, 1H), 8.16 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Гц, 1H), 2.78 – 2.63 (m, 4H), 1.32 (t, *J* = 7.5 Гц, 3H), 1.26 (t, *J* = 7.4 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 170.97, 162.16, 156.06, 137.88, 134.49, 130.35, 127.71, 124.80, 124.47, 113.03, 24.13, 19.33, 14.31, 12.42 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₁₄H₁₄O₄ [M+H]⁺: 247.0965, найдено: 247.0965.

Продукт **7j** был выделен в виде желтоватого порошка (75 мг, выход – 89%).



¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d⁶): δ 8.30 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.07 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Гц, 1H), 7.47 (d, *J* = 1.5 Гц, 1H), 7.34 (d, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.25 (d, *J* = 7.8 Гц, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.13 (s, 9H) мд.

¹³C ЯМР-спектр не был зарегистрирован из-за низкой растворимости **7j** в ацетоне-d⁶.

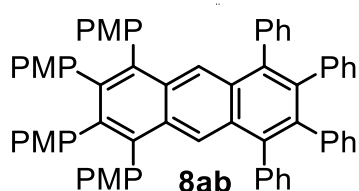
7.12 Общая методика [CpRhI₂]_n – катализируемой реакции C–H активации/аннелирования кислот **5a, **5e** и **5f** с образованием несимметричных октазамещенных антраценов **8**.**

К смеси кислоты **5a**, **5e** или **5f** (1.0 экв., 0.1 ммоль), алкина **2** (2.0 экв., 0.2 ммоль), [CpRhI₂]_n (2 мол.% Rh, 0.001 ммоль, 0.8 мг), Ag₂CO₃ (1.2 экв., 0.12 ммоль, 33 мг) в колбе Шленка добавили ДМФА (3 мл) и оставили интенсивно перемешиваться при 120°C в течение 8 ч. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок Ag (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH₂Cl₂ (2 × 5 мл). Органические фракции объединили и несколько раз промыли насыщенным раствором NaCl (водн.) с использованием делительной воронки для удаления ДМФА. Органический

слой осушили над безводным Na_2SO_4 . После фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1×15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролейным эфиром. Вторую полосу с яркой флуоресценцией при УФ-облучении (365 нм) элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **8** в виде бесцветного или желтого порошка. В ряде случаев третью окрашенную полосу элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **9** в виде желтого порошка.

Характеризация соединений

Продукт **8ab** был выделен в виде желтоватого порошка (45 мг, выход – 53%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

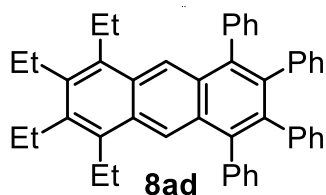


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 7.87 (s, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 10H), 6.95 (d, $J = 8.3$ Гц, 4H), 6.90 – 6.84 (m, 10H), 6.76 (d, $J = 8.5$ Гц, 4H), 6.62 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H), 6.45 (d, $J = 8.5$ Гц, 4H), 3.78 (s, 6H), 3.64 (s, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 157.63$ (2C), 156.92 (2C), 140.63 (2C), 139.33 (2C), 138.32 (2C), 138.27 (2C), 137.98 (2C), 133.36 (2C), 132.33 (4C), 132.02 (4C), 131.85 (2C), 131.35 (4C), 131.18 (2C), 131.09 (4C), 130.53 (2C), 127.21 (4C), 126.51 (4C), 125.84 (2C), 125.79 (2C), 125.25 (2C), 112.88 (4C), 112.15 (4C), 55.14 (2C), 54.84 (2C) мд. Один сигнал, соответствующий двум четвертичным атомам углерода, в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (APPI): рассчитано для $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$: 906.3709, найдено: 906.3701.

Продукт **8ad** был выделен в виде бесцветного порошка (37 мг, выход – 62%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1). Выход побочного продукта **9af** – 10 мг (18%).

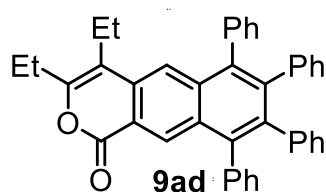


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 8.39$ (s, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 8H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.99 – 6.88 (m, 10H), 2.95 (q, $J = 7.5$ Гц, 4H), 2.87 (q, $J = 7.4$ Гц, 4H), 1.28 (t, $J = 7.4$ Гц, 6H), 1.18 (t, $J = 7.4$ Гц, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 140.87$ (2C), 139.95 (2C), 138.11 (2C), 137.65 (2C), 137.50 (2C), 135.03 (2C), 131.46 (8C, overlapped), 129.87 (2C), 129.61 (2C), 127.46 (4C), 126.56 (4C), 126.39 (2C), 125.24 (2C), 122.70 (2C), 22.98 (2C), 21.90 (2C), 15.84 (2C), 15.09 (2C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{42}$ $[\text{M}]^+$: 594.3281, найдено: 594.3276.

Продукт **9ad** был также получен по аналогичной реакции с использованием $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (1 мол.%) в качестве катализатора и выделен в виде желтоватого порошка (33 мг, выход – 59%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1). Выход побочного продукта **8ad** – 14 мг (24%).

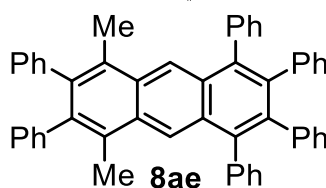


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.79 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.34 – 7.21 (m, 10H), 6.93 – 6.83 (m, 10H), 2.60 (q, J = 7.4 Гц, 2H), 2.46 (q, J = 7.4 Гц, 2H), 1.28 (t, J = 7.4 Гц, 3H), 1.04 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.04, 153.48, 141.96, 140.00, 139.88, 139.56, 138.94, 138.29, 135.46, 132.19, 131.14 (6C, overlapped), 130.92 (2C), 130.65, 127.83 (2C), 127.67 (2C), 127.04, 126.83, 126.72 (2C), 126.68 (2C), 125.68, 125.57, 120.68, 119.29, 112.93, 24.08, 19.50, 13.77, 12.61 мд. Сигналы трех атомов углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрываются.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 557.2475, найдено: 557.2466.

Продукт **8ae** был выделен в виде бесцветного порошка (40 мг, выход – 61%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (4:1).

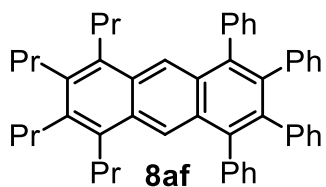


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.53 (s, 2H), 7.40 – 7.27 (m, 10H), 7.19 – 7.05 (m, 6H), 7.01 – 6.85 (m, 14H), 2.29 (s, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 141.72 (2C), 140.73 (2C), 139.74 (2C), 138.97 (2C), 138.31 (2C), 131.43 (4C), 131.39 (4C), 130.68 (2C), 130.61 (2C), 130.40 (4C), 129.27 (2C), 129.13 (2C), 127.57 (4C), 127.17 (4C), 126.60 (4C), 126.53 (2C), 125.79 (2C), 125.32 (2C), 123.32 (2C), 16.69 (2C) мд.

HRMS (APPI): рассчитано для $\text{C}_{52}\text{H}_{38}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 663.3046, найдено: 663.3026.

Продукт **8af** был выделен в виде бесцветного порошка (36 мг, выход – 56%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1). Выход побочного продукта **9af** – 11 мг (19%).

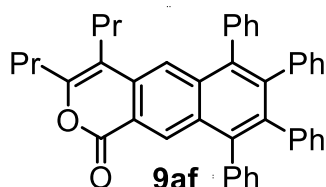


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.35 (s, 2H), 7.44 – 7.27 (m, 10H), 7.03 – 6.92 (m, 10H), 2.91 – 2.85 (m, 4H), 2.82 – 2.75 (m, 4H), 1.69 – 1.56 (m, 8H), 1.16 (t, J = 7.3 Гц, 6H), 0.92 (t, J = 7.2 Гц, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 140.87 (2C), 140.03 (2C), 138.15 (2C), 137.56 (2C), 136.63 (2C), 133.81 (2C), 131.48 (4C), 131.40 (4C), 129.87 (2C), 129.85 (2C), 127.58 (4C), 126.59 (4C), 126.34 (2C), 125.27 (2C), 122.77 (2C), 32.76 (2C), 31.65 (2C), 24.96 (2C), 24.27 (2C), 15.05 (2C), 14.60 (2C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{50}\text{H}_{50}$ $[\text{M}]^+$: 650.3907, найдено: 650.3903.

Продукт **9af** был также получен по аналогичной реакции с использованием $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (1 мол.%) в качестве катализатора и выделен в виде желтоватого порошка (36 мг, выход – 56%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1). Выход побочного продукта **8af** – 19 мг (29%).

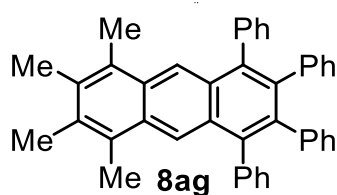


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.79 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.36 – 7.21 (m, 10H), 6.95 – 6.83 (m, 10H), 2.59 – 2.54 (m, 2H), 2.42 – 2.37 (m, 2H), 1.82 – 1.69 (m, 2H), 1.49 – 1.41 (m, 2H), 1.01 (t, J = 7.4 Гц, 3H), 0.83 (t, J = 7.3 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.02, 152.52, 141.88, 139.99, 139.97, 139.88, 139.54, 139.01, 138.32, 138.30, 135.46, 132.48, 131.15 (4C, overlapped), 131.08 (2C), 131.02, 130.92 (2C), 130.63, 127.83 (2C), 127.73 (2C), 127.05, 126.77, 126.73 (2C), 126.69 (2C), 125.71, 125.58, 120.96, 119.23, 112.17, 32.62, 28.48, 22.47, 21.18, 13.97, 13.77 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 585.2788, найдено: 585.2790.

Продукт **8ag** был выделен в виде бесцветного порошка (34 мг, выход – 63%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (10:1). Выход побочного продукта **9ag** – 11 мг (20%).

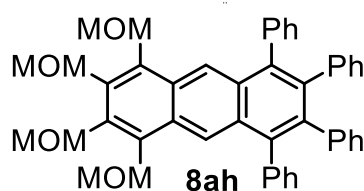


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.42 (s, 2H), 7.39 – 7.19 (m, 10H), 6.99 – 6.78 (m, 10H), 2.48 (s, 6H), 2.45 (s, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 140.88 (2C), 139.93 (2C), 138.14 (2C), 137.77 (2C), 132.88 (2C), 131.46 (4C), 131.43 (4C), 130.30 (2C), 129.85 (2C), 128.25 (2C), 127.52 (4C), 126.53 (4C), 126.39 (2C), 125.20 (2C), 122.32 (2C), 17.61 (2C), 15.17 (2C) мд.

HRMS (APPI): рассчитано для C₄₂H₃₄ [M]⁺: 538.2661, найдено: 538.2655.

Продукт **8ah** был выделен в виде желтоватого порошка (39 мг, выход – 60%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (2:1).

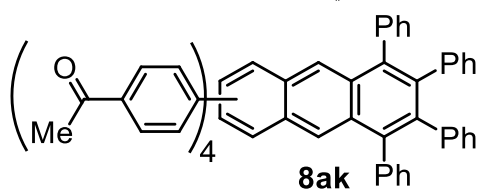


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.51 (s, 2H), 7.41 – 7.18 (m, 10H), 6.94 – 6.88 (m, 10H), 4.77 (s, 8H), 3.47 (s, 6H), 3.20 (s, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 140.56 (2C), 139.67 (2C), 138.56 (2C), 138.29 (2C), 134.66 (2C), 133.60 (2C), 131.48 (4C), 131.31 (4C), 130.95 (2C), 130.62 (2C), 127.56 (4C), 126.61 (4C), 126.42 (2C), 125.37 (2C), 123.83 (2C), 68.20 (2C), 67.96 (2C), 58.34 (2C), 58.30 (2C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₄₆H₄₂O₄ [M]⁺: 658.3077, найдено: 658.3083.

Продукт **8ak** был выделен в виде желтоватого порошка (47 мг, выход – 50%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (1:1).

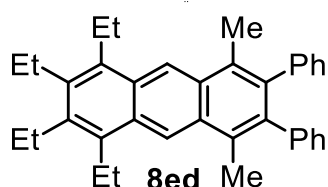


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ 7.73 (s, 2H), 7.70 (d, J = 8.2 Гц, 4H), 7.51 (d, J = 8.2 Гц, 4H), 7.16 (d, J = 8.2 Гц, 4H), 7.07 – 6.99 (m, 10H), 7.01 (d, J = 8.3 Гц, 4H), 6.90 – 6.84 (m, 10H), 2.59 (s, 6H), 2.44 (s, 6H) мд.

Спектр ¹³C ЯМР не был зарегистрирован.

HRMS (ESI): рассчитано для C₇₀H₅₀O₄ [M]⁺: 954.3709, найдено: 954.3696.

Продукт **8ed** был выделен в виде бесцветного порошка (24 мг, выход – 51%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (10:1).

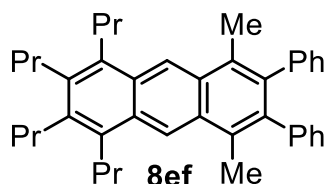


¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.94 (s, 2H), 7.26 – 7.09 (m, 10H), 3.41 (q, J = 7.5 Гц, 4H), 3.02 (q, J = 7.6 Гц, 4H), 2.68 (s, 6H), 1.54 (t, J = 7.6 Гц, 6H), 1.42 (t, J = 7.5 Гц, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 142.10 (2C), 138.34 (2C), 137.41 (2C), 135.07 (2C), 130.62 (4C), 129.77 (2C), 129.69 (2C), 129.05 (2C), 127.23, (4C) 125.79 (2C), 120.11 (2C), 23.11 (2C), 22.09 (2C), 17.07 (2C), 15.94 (2C), 15.51 (2C) мд.

HRMS (APPI): рассчитано для C₃₆H₃₈ [M]⁺: 470.2974, найдено: 470.2971.

Продукт **8ef** был выделен в виде бесцветного порошка (29 мг, выход – 55%); элюент: ПЭ/CH₂Cl₂ (10:1).

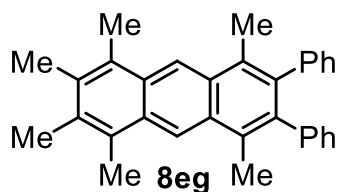


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.87 (s, 2H), 7.23 – 7.07 (m, 10H), 3.31 – 3.26 (m, 4H), 2.90 – 2.85 (m, 4H), 2.64 (s, 6H), 1.93 – 1.87 (m, 4H), 1.77 – 1.70 (m, 4H), 1.27 – 1.19 (m, 12H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 142.07 (2C), 138.29 (2C), 136.58 (2C), 133.81 (2C), 130.59 (4C), 129.90 (2C), 129.64 (2C), 128.95 (2C), 127.18 (4C), 125.75 (2C), 120.12 (2C), 32.90 (2C), 31.53 (2C), 25.00 (2C), 24.45 (2C), 16.91 (2C), 15.11 (2C), 15.05 (2C) мд.

HRMS (APPI): рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{46}$ $[\text{M}]^+$: 526.3600, найдено: 526.3597.

Продукт **8eg** был выделен в виде бесцветного порошка (17 мг, выход – 42%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1). Выход побочного продукта **9eg** – 2 мг (5%).

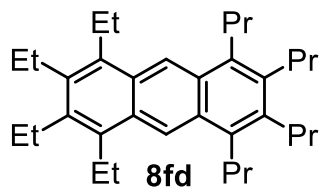


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.82 (s, 2H), 7.24 – 6.99 (m, 10H), 2.84 (s, 6H), 2.62 (s, 6H), 2.55 (s, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 141.83 (2C), 138.10 (2C), 132.46 (2C), 130.34 (4C), 130.09 (2C), 129.50 (2C), 128.87 (2C), 128.08 (2C), 126.95 (4C), 125.51 (2C), 119.62 (2C), 17.47 (2C), 16.83 (2C), 15.31 (2C) мд. Один сигнал, соответствующий двум четвертичным атомам углерода, в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (APPI): рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{30}$ $[\text{M}]^+$: 414.2348, найдено: 414.2345.

Продукт **8fd** был выделен в виде бесцветного порошка (24 мг, выход – 53%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1).

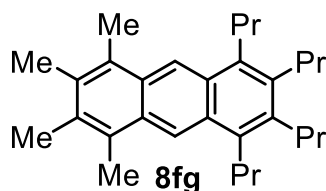


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.75 (s, 2H), 3.30 (q, J = 7.5 Гц, 4H), 3.25 – 3.17 (m, 4H), 2.94 (q, J = 7.4 Гц, 4H), 2.87 – 2.78 (m, 4H), 1.92 – 1.78 (m, 4H), 1.76 – 1.60 (m, 4H), 1.47 (t, J = 7.4 Гц, 6H), 1.34 (t, J = 7.5 Гц, 6H), 1.24 (t, J = 7.3 Гц, 6H), 1.18 (t, J = 7.3 Гц, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 136.61 (2C), 135.79 (2C), 134.66 (2C), 133.49 (2C), 129.01 (2C), 128.70 (2C), 119.36 (2C), 32.82 (2C), 31.63 (2C), 25.00 (2C), 24.54 (2C), 22.97 (2C), 22.04 (2C), 15.91 (2C), 15.36 (2C), 15.08 (2C), 15.01 (2C) мд.

HRMS (APPI): рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{50}$ $[\text{M}]^+$: 458.3913, найдено: 458.3907.

Продукт **8fg** был выделен в виде бесцветного порошка (23 мг, выход – 56%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (10:1).

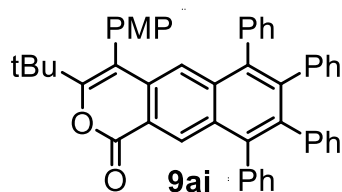


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.74 (s, 2H), 3.29 – 3.21 (m, 4H), 2.88 – 2.82 (m, 4H), 2.82 (s, 6H), 2.53 (s, 6H), 1.83 – 1.84 (m, 4H), 1.78 – 1.63 (m, 4H), 1.26 (t, J = 7.3 Гц, 6H), 1.20 (t, J = 7.3 Гц, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 135.90 (2C), 133.64 (2C), 131.97 (2C), 129.41 (2C), 129.02 (2C), 127.95 (2C), 119.15 (2C), 32.85 (2C), 31.58 (2C), 25.01 (2C), 24.39 (2C), 17.63 (2C), 15.35 (2C), 15.15 (4C, overlapped) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{42}$ $[\text{M}]^+$: 402.3287, найдено: 402.3286.

Продукт **9ai** был выделен в виде бесцветного порошка (56 мг, выход – 85%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

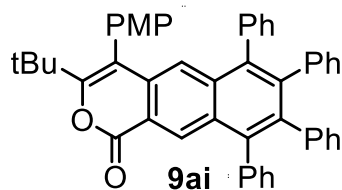


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.73 (s, 1H), 7.28 – 7.17 (m, 5H), 7.09 – 7.02 (m, 3H), 6.98 – 6.75 (m, 17H), 3.85 (s, 3H), 1.18 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.61, 158.89, 141.46, 139.94, 139.88, 139.73, 139.60, 138.51, 138.47, 138.36, 136.05, 135.28, 131.92 (2C), 131.14 (4C), 130.91 (2C), 130.80 (2C), 129.72, 127.80 (2C), 127.60, 127.25 (2C), 126.99, 126.63 (4C), 126.04, 125.61, 125.52, 124.48, 118.41, 114.56, 113.49 (2C), 55.19, 37.96, 30.27 (3C) мд. Сигналы двух атомов углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрываются.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 663.2894, найдено: 663.2892.

Продукт **9ai** был выделен в виде бесцветного порошка (56 мг, выход – 85%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

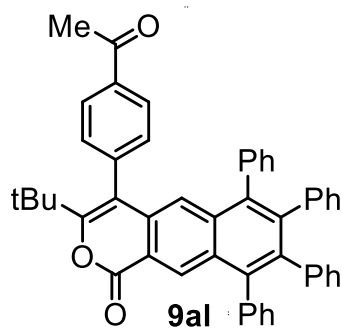


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.73 (s, 1H), 7.28 – 7.17 (m, 5H), 7.09 – 7.02 (m, 3H), 6.98 – 6.75 (m, 17H), 3.85 (s, 3H), 1.18 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.61, 158.89, 141.46, 139.94, 139.88, 139.73, 139.60, 138.51, 138.47, 138.36, 136.05, 135.28, 131.92 (2C), 131.14 (4C), 130.91 (2C), 130.80 (2C), 129.72, 127.80 (2C), 127.60, 127.25 (2C), 126.99, 126.63 (4C), 126.04, 125.61, 125.52, 124.48, 118.41, 114.56, 113.49 (2C), 55.19, 37.96, 30.27 (3C) мд. Сигналы двух атомов углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрываются.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 663.2894, найдено: 663.2892.

Продукт **9al** был выделен в виде бесцветного порошка (53 мг, выход – 79%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

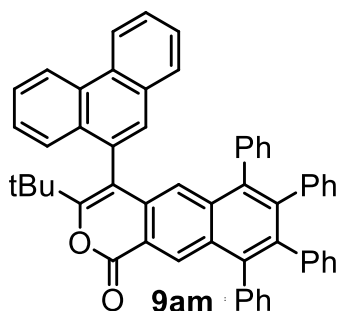


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.71 (s, 1H), 7.81 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 7.29 – 7.13 (m, 7H), 6.98 – 6.73 (m, 15H), 6.58 (s, 1H), 2.63 (s, 3H), 1.15 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.24, 157.94, 141.76, 141.24, 139.91, 139.80, 139.73, 138.41, 138.20, 136.07, 135.26, 134.94, 131.35 (2C), 131.11 (2C), 131.08 (2C), 130.88, 130.82 (2C), 130.70 (2C), 130.01, 128.06 (2C), 127.84 (2C), 127.26 (2C), 127.07, 126.68 (4C), 125.99, 125.70, 125.60, 124.15, 118.15, 113.98, 38.08, 30.25 (3C), 26.58 мд. Сигналы трех атомов углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрываются.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 675.2894, найдено: 675.2889.

Продукт **9am** был выделен в виде бесцветного порошка (51 мг, выход – 69%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).

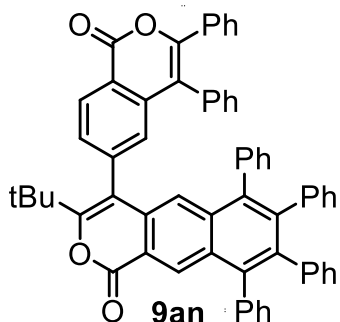


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.77 (s, 1H), 8.72 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 7.81 – 7.59 (m, 5H), 7.55 (s, 1H), 7.45 (td, J = 8.2, 1.1 Гц, 1H), 7.36 – 7.21 (m, 4H), 7.21 – 7.12 (m, 1H), 6.89 – 6.64 (m, 10H), 6.57 – 6.52 (m, 2H), 6.47 – 6.23 (m, 4H), 1.21 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 159.14, 141.21, 139.80, 139.77, 139.66, 139.61, 138.42, 138.31, 137.65, 135.33, 134.85, 131.92, 131.17, 131.11, 131.07 (2C), 131.03, 130.84, 130.80, 130.73, 130.37, 130.28, 130.01, 129.85, 129.79, 129.71, 128.47, 127.84, 127.79, 127.01, 126.78, 126.69, 126.66, 126.60 (8C, overlapped), 126.44, 126.42, 125.63, 125.55, 125.50, 124.89, 122.92, 122.44, 118.40, 112.61, 38.21, 29.65 (3C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{55}\text{H}_{40}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 733.3101, найдено: 733.3108.

Продукт **9an** был выделен в виде бесцветного порошка (62 мг, выход – 73%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

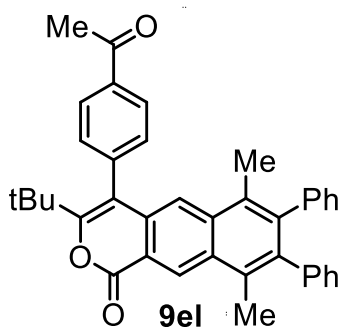


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.74 (s, 1H), 8.35 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.45 – 7.22 (m, 14H), 7.20 – 7.15 (m, 1H), 7.13 – 6.97 (m, 4H), 6.96 – 6.80 (m, 13H), 6.45 (s, 1H), 1.21 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.97, 157.83, 151.36, 143.32, 141.82, 140.01, 139.83, 139.65, 139.61, 138.56, 138.49, 138.39, 138.08, 135.24, 134.81, 133.88, 132.86, 131.07 (4C), 130.99, 130.89 (2C), 130.84, 130.79 (2C), 130.74, 130.28, 129.93, 129.55, 129.11 (6C), 128.16, 127.98 (2C), 127.90, 127.81, 127.73, 127.63, 127.09, 126.96, 126.81, 126.73, 126.66, 126.63, 126.25, 125.79, 125.64, 124.13, 119.48, 118.07, 116.51, 113.73, 38.03, 30.23 (3C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 853.3312, найдено: 853.3297.

Продукт **9el** был выделен в виде бесцветного порошка (41 мг, выход – 74%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 9.25 (s, 1H), 8.12 (d, J = 8.1 Гц, 2H), 7.51 (d, J = 8.1 Гц, 2H), 7.32 (s, 1H), 7.20 – 7.06 (m, 6H), 6.98 – 6.85 (m, 4H), 2.72 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.23 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 158.14, 150.85, 142.82, 141.34, 140.88, 140.81, 140.40, 136.61, 135.42, 134.69, 131.90 (2C), 131.28, 131.11, 130.14 (2C), 129.87 (2C), 129.47, 128.34 (2C, overlapped), 128.25, 127.87, 127.38 (2C), 127.33 (2C), 126.18 (2C), 121.39, 117.74, 114.30, 38.25, 30.31 (3C), 26.68, 17.07, 16.56 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 551.2581, найдено: 551.2577.

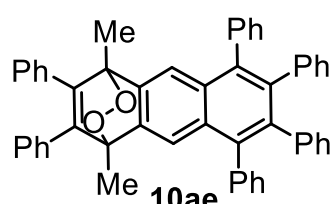
7.13 Реакция Дильса-Альдера антрацена **8ae** с кислородом.

Антрацен **8ae** (1.0 экв, 0.1 ммоль, 66 мг) растворили в CDCl_3 (600 мкл) в ЯМР-ампуле. После чего при помощи тонкой иглы в течение 20-30 минут медленно пропускали O_2 через раствор под действием УФ-облучения (365 нм). По окончании реакции соотношение

продуктов детектировали при помощи ЯМР-спектроскопии. Далее раствор перенесли в пенициллиновый флакон и растворитель удалили в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (1 × 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую продукт **10ae**, элюировали смесью ПЭ/CH₂Cl₂ (5:1). Вторую бесцветную полосу элюировали смесью ПЭ/CH₂Cl₂ (4:1). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **10ae** в виде бесцветного порошка.

Соединение **10ak** было выделено после нахождения раствора **8ak** в CDCl₃ (600 мкл) в ЯМР-ампуле под действием солнечного света в течение 12 часов. Далее раствор перенесли в пенициллиновый флакон и растворитель удалили в вакууме.

Продукт **10ae** был выделен в виде бесцветного порошка.

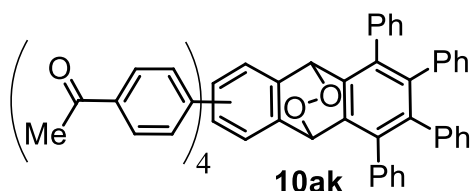


¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 7.60 (s, 2H), 7.34 – 7.19 (m, 10H), 7.16 – 7.07 (m, 4H), 6.95 – 6.83 (m, 16H), 1.53 (s, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 146.27 (2C), 140.52 (2C), 139.80 (2C), 139.46 (2C), 139.07 (2C), 138.74 (2C), 135.48 (2C), 131.46 (2C), 131.43 (2C), 131.33 (2C), 131.21 (2C), 130.96 (2C), 129.25 (4C), 127.89 (4C), 127.75 (2C), 127.71 (2C), 127.17 (2C), 126.81 (2C), 126.72 (2C), 126.67 (2C), 125.54 (2C), 118.32 (2C), 81.32 (2C), 15.81 (2C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₅₂H₃₈O₂ [M+H]⁺: 695.2950, найдено: 695.2942.

Продукт **10ak** был выделен в виде бесцветного порошка.



¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 7.66 (dd, *J* = 8.0, 1.8 Гц, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.4 Гц, 4H), 7.45 (dd, *J* = 8.0, 1.8 Гц, 2H), 7.16 (dd, *J* = 8.0, 1.8 Гц, 2H), 7.09 – 7.02 (m, 6H), 6.90 – 6.77 (m, 14H), 6.74 – 6.66 (m, 6H), 6.18 (s, 2H), 2.55 (s, 6H), 2.44 (s, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 197.48 (2C), 197.33 (2C), 143.76 (2C), 141.09 (2C), 141.01 (2C), 139.26 (2C), 138.98 (2C), 136.99 (2C), 136.79 (2C), 136.45 (2C), 136.01 (2C), 135.48 (2C), 134.88 (2C), 134.62 (2C), 131.44 (2C), 131.30 (2C), 131.07 (2C), 130.97 (2C), 130.53 (2C), 130.46 (2C), 130.27 (2C), 130.12 (2C), 128.14 (2C), 127.94 (2C), 127.84 (2C), 127.48 (2C), 127.44 (2C), 127.31 (2C), 126.97 (2C), 126.75 (2C), 126.54 (2C), 125.77 (2C), 74.80 (2C), 26.55 (2C), 26.41 (2C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для C₇₀H₅₀O₆ [M+H]⁺: 987.3686, найдено: 987.3677.

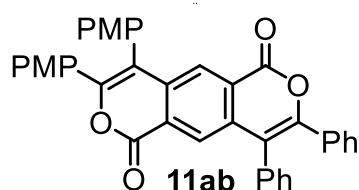
7.14 Общая методика [Cr^{*}RhCl₂]₂ – катализируемой реакции C-H активации/аннелирования кислот **7a, **7d** и **7j** с образованием несимметричных пираноноизокумаринов **11**. Условия C.**

К смеси кислоты **7a**, **7d** или **7j** (1.0 экв., 0.1 ммоль), алкина **2** (1.1 экв., 0.11 ммоль), [CrRhI₂]_n (5 мол.% Rh, 0.0025 ммоль, 2.1 мг), Ag₂CO₃ (1.2 экв., 0.12 ммоль, 33 мг) в колбе Шленка добавили ДМФА (3 мл) и оставили интенсивно перемешиваться при 120°C в течение 8 ч. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок Ag (0) отделили

центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2×5 мл). Органические фракции объединили и несколько раз промыли насыщенным раствором NaCl (водн.) с использованием делительной воронки для удаления ДМФА. Органический слой осушили над безводным Na_2SO_4 . После фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1×15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролевым эфиром. В ряде случаев вторую желтоватую полосу элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **9** в виде бесцветного или желтоватого порошка. Третью желтую полосу элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 или ПЭ/ EtOAc (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **11** в виде желтого порошка.

Характеризация соединений

Продукт **11ab** был выделен в виде желтого порошка (42 мг, выход – 73%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).

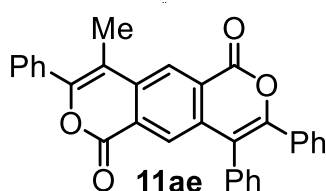


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.28 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.50 – 7.47 (m, 3H), 7.37 – 7.28 (m, 6H), 7.25 – 7.19 (m, 5H), 7.07 – 7.01 (m, 2H), 6.79 – 6.72 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.79 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.22, 160.16, 159.64, 154.08, 138.07, 136.91, 133.42, 132.44, 132.14 (2C), 131.03 (2C), 130.69 (2C), 129.45 (2C), 129.23, 129.20 (2C), 128.63, 127.91 (2C), 127.17, 127.04, 125.60, 124.84, 124.71, 121.05, 116.60, 115.09 (2C), 114.96, 113.42 (2C), 110.27, 55.31, 55.21 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 579.1808, найдено: 579.1798.

Продукт **11ae** был выделен в виде желтого порошка (24 мг, выход – 53%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1). Выход побочного продукта **9ae** – 20 мг (38%).

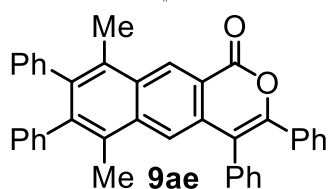


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.69 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.65 – 7.61 (m, 2H), 7.54 – 7.46 (m, 6H), 7.40 – 7.20 (m, 7H), 2.46 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.48, 161.24, 151.73, 137.35, 137.25, 133.29, 132.64, 132.38, 131.01 (2C), 129.87, 129.71, 129.47 (2C), 129.45 (2C), 129.31, 129.22 (2C), 128.68, 128.35 (2C), 127.95 (2C), 127.39, 125.44, 125.32, 124.92, 116.64, 108.92, 13.79 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 457.1435, найдено: 457.1436.

Продукт **9ae** был также получен по аналогичной реакции с использованием $[\text{CrRhI}_2]_n$ (2.5 мол.%) в качестве катализатора и выделен в виде желтоватого порошка (37 мг, выход – 70%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1). Выход побочного продукта **11ae** – 5 мг (10%).

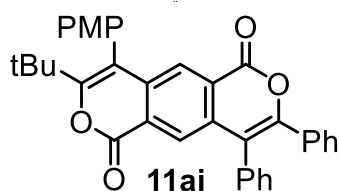


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 9.31 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.46 – 7.34 (m, 7H), 7.25 – 7.18 (m, 3H), 7.17 – 7.03 (m, 6H), 6.97 – 6.92 (m, 2H), 6.92 – 6.87 (m, 2H), 2.56 (s, 3H), 2.17 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.86, 142.91, 140.96, 140.85, 140.56, 135.60, 134.77, 133.68, 131.43, 131.26 (2C), 130.83, 130.16 (2C), 129.92 (2C), 129.72, 129.25 (2C), 129.03 (2C), 128.82, 128.74, 128.57, 128.13, 127.81 (2C), 127.41 (2C), 127.36 (2C), 126.20 (2C), 124.17, 121.83, 118.25, 117.21, 17.10, 16.68 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 529.2162, найдено: 529.2168.

Продукт **11ai** был выделен в виде желтого порошка (41 мг, выход – 79%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1).

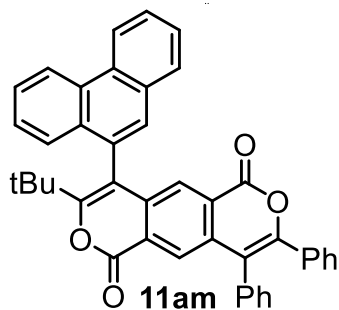


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.13 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.44 – 7.41 (m, 3H), 7.27 (d, J = 8.2 Гц, 2H), 7.25 – 7.14 (m, 7H), 7.00 (d, J = 8.6 Гц, 2H), 3.90 (s, 3H), 1.13 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.28, 161.11, 160.91, 159.66, 151.04, 139.29, 136.73, 133.45, 132.45, 132.29 (2C), 131.00 (2C), 129.41 (2C), 129.18 (3C, overlapped), 128.59, 127.89 (2C), 127.32, 126.53, 126.02, 124.65, 124.42, 116.48, 114.52, 114.26 (2C), 55.27, 38.33, 30.13 (3C) мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 529.2010, найдено: 529.2023.

Продукт **11am** был выделен в виде желтого порошка (41 мг, выход – 69%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:2).

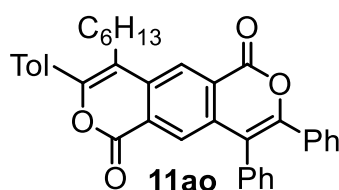


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.83 (t, J = 8.5 Гц, 2H), 8.25 (s, 1H), 7.93 (d, J = 7.9 Гц, 1H), 7.79 (t, J = 7.4 Гц, 1H), 7.74 (d, J = 8.9 Гц, 2H), 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.63 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.53 (d, J = 7.4 Гц, 1H), 7.51 – 7.44 (m, 3H), 7.31 – 7.24 (m, 4H), 7.22 (d, J = 6.7 Гц, 1H), 7.18 (d, J = 7.6 Гц, 2H), 1.11 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.67, 161.36, 151.15, 138.63, 137.08, 133.45, 132.40, 132.16, 131.11, 131.03 (2C, overlapped), 130.79, 130.69, 130.56, 130.26, 129.44 (2C), 129.19, 129.13 (2C), 128.90, 128.64, 127.88 (2C), 127.53, 127.47, 127.21, 127.11 (2C), 126.73, 126.26, 124.96, 124.60, 123.53, 122.87, 116.44, 112.61, 38.64, 29.51 (3C) мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 599.2217, найдено: 599.2215.

Продукт **11ao** был выделен в виде желтого порошка (28 мг, выход – 51%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (1:1). Выход побочного продукта **9ao** – 17 мг (25%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (4:1).

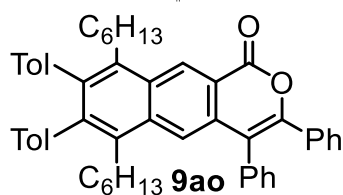


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.69 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 5H), 7.39 – 7.22 (m, 9H), 2.84 – 2.79 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.76 – 1.65 (m, 2H), 1.45 – 1.39 (m, 2H), 1.36 – 1.28 (m, 4H), 0.90 (t, J = 6.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.46, 161.33, 152.22, 139.84, 136.96, 136.59, 133.34, 132.44, 131.00 (2C), 129.87, 129.44 (2C), 129.26, 129.21 (2C), 129.09

(2C), 128.90 (2C), 128.64, 127.94 (2C), 127.57, 125.85, 125.36, 124.93, 122.97, 116.64, 113.68, 31.33, 29.89, 29.12, 26.84, 22.55, 21.40, 13.99 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{37}H_{32}O_4$ $[M+H]^+$: 541.2379, найдено: 541.2369.

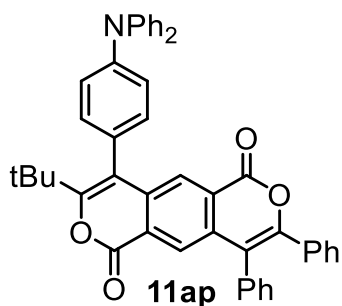


1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 9.31 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.47 – 7.43 (m, 4H), 7.40 – 7.37 (m, 2H), 7.27 – 7.21 (m, 4H), 6.98 – 6.92 (m, 4H), 6.86 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 6.82 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 3.00 – 2.85 (m, 2H), 2.55 – 2.43 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.70 – 1.56 (m, 2H), 1.37 – 1.11 (m, 10H), 0.87 – 0.81 (m, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 142.91, 137.86, 137.72, 136.90, 135.37, 135.08, 134.98, 134.89, 133.24, 131.17 (2C), 130.77, 129.99, 129.77 (2C), 129.41 (2C), 129.18 (2C), 128.99 (2C), 128.65, 128.56, 128.49, 128.39, 127.98, 127.93 (2C), 127.88 (2C), 127.81 (2C), 122.32, 118.00, 31.69, 31.28 (2C), 31.13, 30.50, 30.12, 29.57 (2C), 22.46 (2C), 21.12 (2C), 14.01 (2C) мд. Сигналы двух атомов углерода в $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектре перекрываются. Сигнал четвертичного атома углерода карбоксильной группы в $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектре не наблюдается из-за низкой концентрации.

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{51}H_{52}O_2$ $[M+H]^+$: 697.4046, найдено: 697.4036.

Продукт **11ap** был выделен в виде желтого порошка (50 мг, выход – 75%); элюент: ПЭ/EtOAc (25:1).

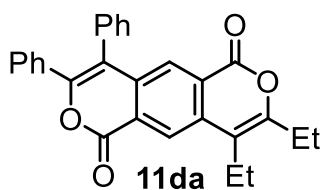


1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.14 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.43 (s, 3H), 7.35 – 7.27 (m, 6H), 7.26 – 7.13 (m, 11H), 7.10 – 7.04 (m, 4H), 1.19 (s, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 161.28, 161.22, 160.86, 151.04, 148.14, 147.45, 139.17, 136.79, 133.47, 132.02 (2C), 131.01 (2C), 129.44 (6C, overlapped), 129.19 (3C, overlapped), 128.61, 127.90 (2C), 127.41, 127.16, 126.57, 125.01 (4C), 124.68, 124.50, 123.42 (2C), 122.61 (2C), 116.52, 114.61, 38.38, 30.14 (3C) мд. Сигналы двух четвертичных атомов углерода в $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектре перекрываются.

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{46}H_{35}NO_4$ $[M+H]^+$: 666.2644, найдено: 666.2633.

Продукт **11da** был выделен в виде желтого порошка (35 мг, выход – 83%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1). Выход побочного продукта **9da** – 3 мг (5%).

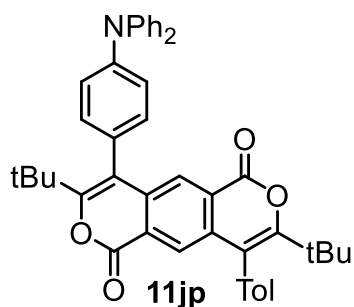


1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.59 (s, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.51 – 7.43 (m, 3H), 7.38 – 7.18 (m, 7H), 2.79 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 2.67 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 1.34 – 1.26 (m, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 161.65, 161.54, 155.81, 150.97, 136.50, 136.28, 133.35, 132.44, 130.99 (2C), 129.42 (2C), 129.21, 129.18 (2C), 128.62, 127.92 (2C), 127.58, 125.60, 124.91, 124.26, 116.60, 112.97, 24.13, 19.45, 14.37, 12.41 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{28}H_{22}O_4$ $[M+H]^+$: 423.1591, найдено: 423.1596.

Продукт **11jp** был выделен в виде желтого порошка (39 мг, выход – 59%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1).



^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 7.93 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.41 – 7.31 (m, 7H), 7.28 – 7.11 (m, 11H), 2.53 (s, 3H), 1.24 (s, 9H), 1.19 (s, 9H) мд.

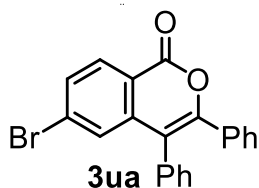
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.54, 161.34, 160.32, 160.14, 148.03, 147.48, 138.56, 138.27, 132.00 (2C), 131.11, 131.03 (2C), 129.48 (2C), 129.41 (4C), 129.18, 127.47, 126.63 (2C), 124.90 (4C), 124.21, 124.14, 123.33 (2C), 122.75 (2C), 114.78, 114.47, 38.28 (2C, overlapped), 30.13 (3C), 30.10 (3C), 21.40 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 660.3114, найдено: 660.3101.

7.15 Синтез изокумарина **3ua** при помощи $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ – катализируемой реакции C–H активации/аннелирования

Смесь *n*-бромбензойной кислоты **1u** (1.0 экв., 2.0 ммоль, 402 мг), толана **2a** (1.0 экв., 2.0 ммоль, 356 мг), катализатора $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (2 мол.% Rh, 0.02 ммоль, 12.4 мг), окислителя AgOAc (2.0 экв., 4.0 ммоль, 668 мг) растворили в метаноле (15 мл) в колбе Шленка объемом 25 мл. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 6 часов. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок Ag (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2×5 мл). Растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1×15 см). Петролейный эфир использовали в качестве первого элюента для удаления избытка непрореагировавшего алкина, затем целевой продукт элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (2:1). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **3ua** в виде желтоватого порошка. Выход: 734 мг (97%).

Характеризация соединений



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.23 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 7.62 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 7.45 – 7.40 (m, 3H), 7.32 – 7.28 (m, 3H), 7.25 – 7.16 (m, 5H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.60, 152.20, 140.41, 133.52, 132.51, 131.45, 131.17, 131.09 (2C), 130.46, 129.29 (2C), 129.25, 129.21 (2C), 128.45, 128.02, 127.90 (2C), 119.08, 115.92 мд.

IR (CCl_4): ν = 1742 (C=O), 1718 (C=O), 1592 (C–C arom), 1473 (C–C arom), 964 (C–Br), 548 (C–Br) cm^{-1} .

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 377.0172, найдено: 377.0176.

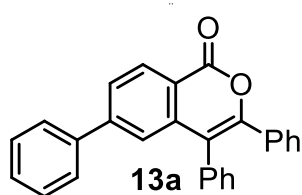
7.16 Общая методика Pd (0) – катализируемой реакции кросс-сочетания Сузуки арилбороновых кислот **12** и изокумарина **3ua**

Смесь изокумарина **3ua** (1.0 экв., 1.5 ммоль, 564 мг), соответствующей арилбороновой кислоты (или ангидрида) (1.0 экв., 1.5 ммоль (или 0.5 ммоль соответственно)), катализатора

(PPh₃)₂PdCl₂ (1 мол.%, 0.015 ммоль, 10.5 мг) и NaHCO₃ (2.9 экв., 4.4 ммоль, 370 мг) растворили в смеси iPrOH/H₂O (3:1; 40 мл) в колбе Шленка объемом 100 мл. Реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 16 часов. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH₂Cl₂ (3 × 10 мл). Растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (1 × 15 см). В качестве элюента использовали смесь ПЭ/CH₂Cl₂ (градиентное соотношение от 2:1 до 1:2). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **13** в виде желтоватого или бесцветного порошка.

Характеризация соединений

Продукт **13a** был выделен в виде бесцветного порошка (472 мг, выход – 84%).



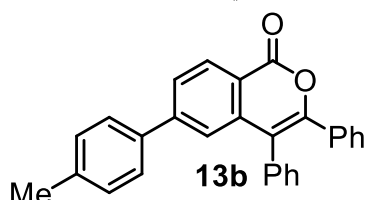
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.46 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.74 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.51 – 7.47 (m, 2H), 7.44 – 7.27 (m, 11H), 7.25 – 7.17 (m, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 162.22, 151.32, 147.46, 139.67, 139.28, 134.21, 132.92, 131.23 (2C), 130.16, 129.24 (2C), 129.12 (2C), 128.99 (2C), 128.96, 128.56, 128.20, 127.85 (2C), 127.42 (2C), 127.17, 123.59, 119.14, 117.01 мд.

IR (CCl₄): ν = 1738 (C=O), 1609 (C-C arom), 1477 (C-C arom) см⁻¹.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₇H₁₈O₂ [M+H]⁺: 375.1380, найдено: 375.1384.

Продукт **13b** был выделен в виде бесцветного порошка (285.5 мг, выход – 49%).



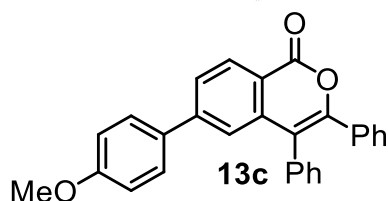
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.45 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.73 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.42 – 7.33 (m, 8H), 7.30 – 7.28 (m, 2H), 7.23 – 7.17 (m, 5H), 2.37 (s, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 162.18, 151.25, 147.39, 139.26, 138.63, 136.79, 134.28, 132.98, 131.23 (2C), 130.10, 129.69 (2C), 129.23 (2C), 129.06 (2C), 128.90, 128.13, 127.81 (2C), 127.24 (2C), 126.94, 123.30, 118.91, 117.02, 21.11 мд.

IR (CCl₄): ν = 1737 (C=O), 1607 (C-C arom), 1480 (C-C arom) см⁻¹.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₈H₂₀O₂ [M+H]⁺: 389.1536, найдено: 389.1537.

Продукт **13c** был выделен в виде бесцветного порошка (340 мг, выход – 56%).



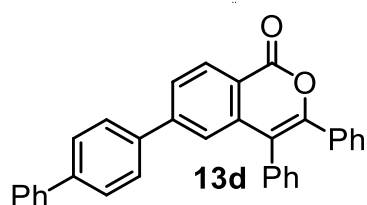
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.40 (d, J = 6.1 Гц, 1H), 7.68 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.42 – 7.39 (m, 5H), 7.33 – 7.26 (m, 5H), 7.23 – 7.15 (m, 3H), 6.91 (d, J = 6.6 Гц, 2H), 3.79 (s, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 162.18, 160.17, 151.24, 146.96, 139.27, 134.31, 133.00, 131.93, 131.24 (2C), 130.11, 129.23 (2C), 129.07 (2C), 128.90, 128.51 (2C), 128.14, 127.82 (2C), 126.61, 122.81, 118.58, 117.02, 114.44 (2C), 55.35 мд.

IR (CCl₄): ν = 2837 (C-H, OMe), 1737 (C=O), 1606 (C-C arom), 1480 (C-C arom) см⁻¹.

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{28}H_{20}O_3$ $[M+H]^+$: 405.1485, найдено: 405.1487.

Продукт **13d** был выделен в виде желтоватого порошка (466 мг, выход – 69%).



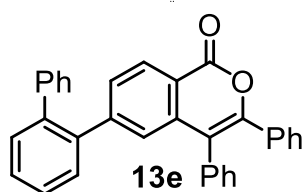
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.47 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.78 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.65 – 7.63 (m, 2H), 7.59 – 7.55 (m, 4H), 7.45 – 7.39 (m, 6H), 7.37 – 7.29 (m, 5H), 7.23 – 7.14 (m, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 146.92, 141.48, 140.21, 139.34, 138.46, 134.24, 132.94, 131.24 (2C), 130.21, 129.24 (2C), 129.11 (2C), 128.95, 128.86 (2C), 128.20, 127.84 (2C), 127.77 (2C), 127.69 (2C), 127.65, 127.34, 127.02 (2C), 126.96, 123.41, 119.18, 116.97 мд.

IR (CCl_4): ν = 1738 (C=O), 1607 (C-C arom), 1478 (C-C arom) cm^{-1} .

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{33}H_{22}O_2$ $[M+H]^+$: 451.1693, найдено: 451.1692.

Продукт **13e** был выделен в виде желтоватого порошка (453 мг, выход – 67%).



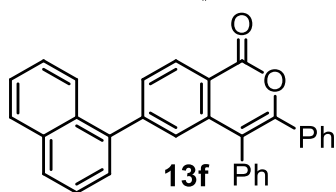
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.37 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.51 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 4H), 7.30 – 7.13 (m, 11H), 7.05 – 7.03 (m, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.78 (d, J = 7.2 Гц, 2H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 162.22, 150.95, 148.01, 140.74, 139.09, 137.88, 133.82, 132.92, 131.03 (2C), 130.87, 130.27, 129.90 (2C), 129.66, 129.50, 129.22 (2C), 128.92 (2C), 128.84, 128.47, 128.26(2C), 127.76 (2C), 127.71 (2C), 127.37, 126.73, 118.55, 116.84 мд. Сигнал одного атома углерода в $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

IR (CCl_4): ν = 1736 (C=O), 1717 (C=O), 1609 (C-C arom), 1487 (C-C arom) cm^{-1} .

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{33}H_{22}O_2$ $[M+H]^+$: 451.1693, найдено: 451.1688.

Продукт **13f** был выделен в виде желтоватого порошка (311 мг, выход – 52%).



1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.49 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.87 – 7.81 (m, 3H), 7.57 (d, J = 6.8 Гц, 1H), 7.50 – 7.47 (m, 3H), 7.44 – 7.39 (m, 3H), 7.34 – 7.29 (m, 4H), 7.23 – 7.14 (m, 4H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 151.39, 147.42, 139.34, 136.95, 134.23, 133.36, 133.06, 132.95, 131.25 (2C), 130.22, 129.25 (2C), 129.12 (2C), 128.96, 128.78, 128.36, 128.22, 127.85 (2C), 127.64, 127.37, 126.68 (2C), 126.63, 125.08, 123.81, 119.18, 117.02 мд. Сигнал одного атома углерода в $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

IR (CCl_4): ν = 1740 (C=O), 1717 (C=O), 1608 (C-C arom), 1473 (C-C arom) cm^{-1} .

HRMS (ESI): рассчитано для $C_{31}H_{20}O_2$ $[M+H]^+$: 425.1536, найдено: 425.1536.

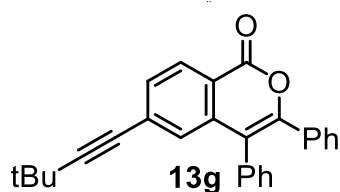
7.17 Общая методика Pd (0) – катализируемой реакции Соногаширы терминальных алкинов и изокумарина **3ua**

Смесь изокумарина **3ua** (1.0 экв., 1.0 ммоль, 376 мг), соответствующего алкина (1.05 экв., 1.05 ммоль), катализатора $(PPh_3)_2PdCl_2$ (5 мол.%, 0.05 ммоль, 37.8 мг), CuI (15 мол.%, 0.15 ммоль, 28.0 мг) растворили в ТГФ (15 мл) в колбе Шленка объемом 50 мл. К

образовавшемуся раствору добавили триэтиламин (8.6 экв., 8.6 ммоль, 1.19 мл). Реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 10 часов. После охлаждения растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (1 × 15 см). В качестве элюента использовали смесь ПЭ/CH₂Cl₂ (градиентное соотношение от 2:1 до 1:2). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **13** в виде желтоватого порошка.

Характеризация соединений

Продукт **13g** был выделен в виде желтоватого порошка (208 мг, выход – 55%).



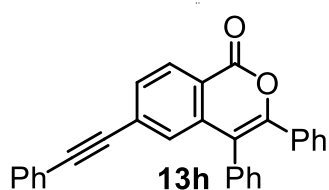
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.29 (d, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.43 – 7.40 (m, 3H), 7.31 – 7.16 (m, 8H), 1.27 (s, 9H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 161.87, 151.43, 138.65, 133.99, 132.85, 131.40, 131.28 (2C), 130.89, 129.33, 129.23 (2C), 129.10 (2C), 128.97, 128.17, 127.82 (2C), 127.66, 118.94, 116.46, 103.29, 78.58, 30.72 (3C), 28.08 мд.

IR (CCl₄): ν = 1741 (C=O), 1602 (C-C arom), 1481 (C-C arom) см⁻¹.

HRMS (ESI): рассчитано для C₂₇H₂₂O₂ [M+H]⁺: 379.1693, найдено: 379.1695.

Продукт **13h** был выделен в виде желтоватого порошка (243 мг, выход – 61%).



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.35 (d, *J* = 5.9 Гц, 1H), 7.61 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.43 – 7.41 (m, 3H), 7.33 – 7.26 (m, 8H), 7.24 – 7.15 (m, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 161.68, 151.63, 138.85, 133.91, 132.78, 132.47, 131.77 (2C), 131.25 (2C), 130.95, 129.90, 129.57, 129.23 (2C), 129.19 (2C), 129.06, 129.03, 128.42 (2C), 128.27, 127.97, 127.86 (2C), 122.22, 119.50, 116.37, 93.51, 88.44 мд.

IR (CCl₄): ν = 1739 (C=O), 1718 (C=O), 1603 (C-C arom), 1492 (C-C arom) см⁻¹.

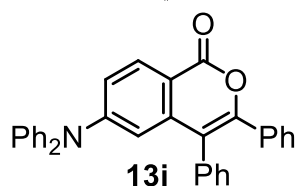
HRMS (ESI): рассчитано для C₂₉H₁₈O₂ [M+H]⁺: 399.1380, найдено: 399.1378.

7.18 Общая методика Pd (0) – катализируемой реакции кросс-сочетания Бухвальда-Хартвига дифениламина и изокумарина **3ua**

Смесь изокумарина **3ua** (1.0 экв., 1.0 ммоль, 376 мг), дифениламина (1.05 экв., 1.05 ммоль, 177 мг), прекализатора Pd(OAc)₂ (5 мол.%, 0.05 ммоль, 11.3 мг) и лиганда RuPhos (10 мол.%, 0.10 ммоль, 46.7 мг) растворили в 1,4-диоксане (15 мл) в колбе Шленка объемом 50 мл. К образовавшемуся раствору добавили триэтиламин (8.6 экв., 8.6 ммоль, 1.19 мл). Реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 10 часов. После охлаждения растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (1 × 15 см). В качестве элюента использовали смесь ПЭ/CH₂Cl₂ (градиентное соотношение от 2:1 до 1:2).

После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **13i** в виде бесцветного порошка. Выход: 368 мг (79%).

Характеризация соединений



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.14 (d, J = 9.0 Гц, 1H), 7.31 – 7.22 (m, 6H), 7.20 – 7.03 (m, 15H), 6.56 (s, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 161.96, 153.30, 151.13, 145.75, 140.25, 134.26, 133.21, 130.94 (2C), 130.85, 129.60 (4C), 129.25 (2C), 128.78, 128.63 (2C), 127.77 (2C), 127.68, 126.18 (4C), 125.13 (2C), 119.51, 116.74, 114.02, 112.40 мд. Сигнал одного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

IR (CCl_4): ν = 1730 (C=O), 1589 (C-C arom), 1494 (C-C arom) cm^{-1} .

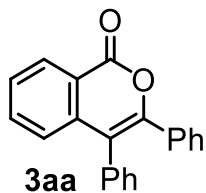
HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 466.1802, найдено: 466.1797.

7.19 Синтез изокумаринов **3aa**, **3ca**, **3fa**, **3va**, **3wa** и **3ed** при помощи $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ – катализируемой реакции C–H активации/аннелирования

Смесь карбоновой кислоты **1a**, **1c**, **1f**, **1v**, **1w** или **1e** (1.0 экв., 0.25 ммоль), алкина **2a** или **2d** (1.5 экв., 0.375 ммоль), катализатора $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (1 мол.% Rh, 0.00125 ммоль, 0.8 мг), окислителя AgOAc (2.0 экв., 4.0 ммоль, 668 мг) растворили в метаноле (2 мл) в пробирке Шленка объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 8 часов. После охлаждения образовавшийся по окончании реакции осадок Ag (0) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2 $\times$ 5 мл). Растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 $\times$ 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролейным эфиром. Вторую окрашенную полосу элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **3** в виде бесцветного или желтого порошка.

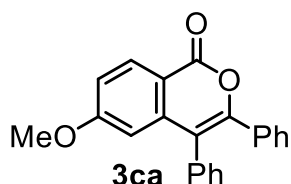
Характеризация соединений

Продукт **3aa** был выделен в виде бесцветного порошка (70 мг, выход – 95%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (4:1).



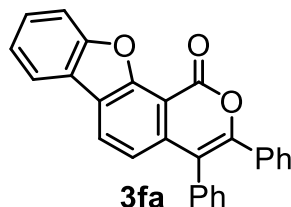
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.44 (d, 1H, J = 8.0 Гц), 7.63 – 7.69 (m, 1H), 7.53 – 7.57 (m, 1H), 7.42 – 7.45 (m, 3H), 7.34 – 7.37 (m, 2H), 7.27 – 7.30 (m, 3H), 7.18 – 7.23 (m, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [167].

Продукт **3ca** был выделен в виде бесцветного порошка (79 мг, выход – 97%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (3:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.37 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.40 – 7.46 (m, 3H), 7.32 – 7.37 (m, 2H), 7.18 – 7.29 (m, 5H), 7.09 (dd, J = 8.8, 2.4 Гц, 1H), 6.60 (d, J = 2.4 Гц, 1H), 3.78 (s, 3H) мд. Спектр соответствует описанному ранее в литературе [210].

Продукт **3fa** был выделен в виде желтого порошка (82 мг, выход – 90%); элюент: CH_2Cl_2 .

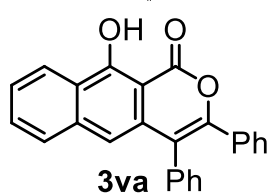


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.17 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.98 (d, J = 7.2 Гц, 1H), 7.87 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.57 (t, J = 7.8 Гц, 1H), 7.42 – 7.50 (m, 4H), 7.37 – 7.41 (m, 2H), 7.32 – 7.36 (m, 2H), 7.21 – 7.29 (m, 3H), 7.18 (d, J = 8.4 Гц, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 158.9, 157.3, 155.1, 151.5, 138.9, 134.8, 132.9, 131.4, 129.4, 129.2, 129.1, 128.3, 128.0, 127.9, 126.8, 124.7, 122.8, 120.4, 120.3, 117.2, 112.8, 106.5 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 389.1177, найдено: 389.1180.

Продукт **3va** был выделен в виде желтого порошка (85 мг, выход – 93%); элюент: CH_2Cl_2 .

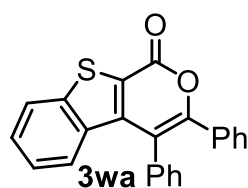


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 12.53 (s, 1H), 8.43 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.53 – 7.66 (m, 2H), 7.49 (t, J = 7.4 Гц, 1H), 7.39 – 7.46 (m, 3H), 7.27 – 7.33 (m, 4H), 7.17 – 7.24 (m, 3H), 6.92 (s, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 167.4, 161.9, 148.6, 137.8, 134.5, 133.1, 132.7, 131.2, 130.5, 129.2, 129.1, 128.9, 128.2, 128.0, 127.9, 125.8, 124.0, 123.0, 118.2, 114.6, 100.3 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 365.1172, найдено: 365.1168.

Продукт **3wa** был выделен в виде желтого порошка (33 мг, выход – 37%); элюент: CH_2Cl_2 .

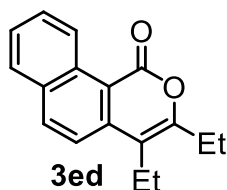


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.91 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.42 – 7.50 (m, 4H), 7.34 – 7.38 (m, 4H), 7.18 – 7.25 (m, 3H), 7.09 (t, J = 7.7 Гц, 1H), 6.66 (d, J = 8.5 Гц, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 158.9, 154.0, 143.8, 143.3, 135.0, 134.3, 132.5, 131.1, 129.4, 129.3, 129.2, 128.9, 128.3, 128.0, 126.2, 124.9, 123.5, 123.4, 116.6 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 355.0792, найдено: 355.0787.

Продукт **3ed** был выделен в виде бесцветного порошка (59 мг, выход – 94%); элюент: ПЭ/ CH_2Cl_2 (7:1).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 9.82 (d, J = 8.8 Гц, 1H), 8.16 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 7.91 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.77 (t, J = 7.8 Гц, 1H), 7.60 – 7.69 (m, 2H), 2.67 – 2.83 (m, 4H), 1.36 (t, J = 7.6 Гц, 3H), 1.27 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 162.0, 156.7, 140.0, 135.8, 131.9, 131.8, 129.0, 128.1, 126.6, 126.3, 120.0, 114.0, 113.4, 24.0, 19.5, 14.3, 12.4$ мд.

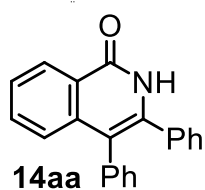
HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 253.1228, найдено: 253.1225.

7.20 Общая методика синтеза изохинолонов 14 из соответствующих изокумаринов

Смесь изокумарина **3aa**, **3ca**, **3fa**, **3va**, **3wa** или **3ed** (1.0 экв., 0.15 ммоль) и HCOONH_4 (8.0 экв., 1.2 ммоль, 75 мг) растворили в ДМСО (1 мл) в пробирке Шленка объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали при 110°C в течение 10 часов. После охлаждения к реакционной смеси прибавили 10 мл H_2O и продукт экстрагировали дихлорметаном (3×10 мл) с использованием делительной воронки. Органические фракции объединили и осушили над безводным Na_2SO_4 . После фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1×15 см). Первую полосу, содержащую непрореагировавший изокумарин, элюировали смесью ПЭ/ CH_2Cl_2 (соотношения для каждого субстрата такие же как указаны в разделе 7.18). Вторую полосу элюировали смесью ацетон/ CH_2Cl_2 (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **14** в виде бесцветного или желтого порошка.

Характеризация соединений

Продукт **14aa** был выделен в виде бесцветного порошка (41 мг, выход – 92%); элюент: CH_2Cl_2 .

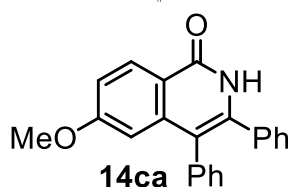


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.62$ (s, 1H), 8.36 – 8.42 (m, 1H), 7.69 (t, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.57 (t, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.31 – 7.38 (m, 3H), 7.26 – 7.31 (m, 5H), 7.19 – 7.23 (m, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{dms}\text{-}d_6$): $\delta = 162.2, 139.0, 138.6, 136.3, 135.0, 133.0, 132.2, 130.3, 129.5, 128.71, 128.65, 128.2, 127.5, 127.3, 126.7, 125.5, 125.4, 115.9$ мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 298.1226, найдено: 298.1226.

Продукт **14ca** был выделен в виде бесцветного порошка (43 мг, выход – 89%); элюент: CH_2Cl_2 .

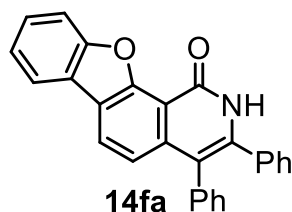


^1H ЯМР (400 МГц, $\text{dms}\text{-}d_6$): $\delta = 11.32$ (s, 1H), 8.20 (d, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.21–7.27 (m, 3H), 7.14 – 7.19 (m, 5H), 7.07 – 7.12 (m, 3H), 6.46 (d, $J = 2.5$ Гц, 1H), 3.62 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{dms}\text{-}d_6$): $\delta = 162.8, 161.8, 140.6, 139.7, 136.4, 135.1, 132.1, 130.3, 129.6, 128.7, 128.7, 128.1, 127.6, 119.4, 115.6, 115.0, 107.6, 55.6$ мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 328.1337, найдено: 328.1328.

Продукт **14fa** был выделен в виде желтого порошка (55 мг, выход – 95%); без хроматографии.

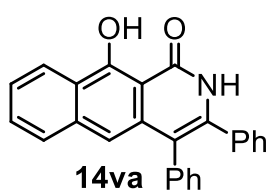


^1H ЯМР (400 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ = 11.77 (s, 1H), 8.34 (dd, J = 8.6, 1.9 Гц, 1H), 8.15 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 7.86 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.55 (t, J = 7.8 Гц, 1H), 7.44 (t, J = 7.7 Гц, 1H), 7.17 – 7.34 (m, 10H), 7.11 (dd, J = 8.6, 1.9 Гц, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ = 160.6, 157.0, 154.8, 139.2, 137.6, 136.1, 134.9, 132.0, 129.2, 128.8, 128.5, 128.5, 127.5, 127.3, 124.9, 123.3, 123.1, 122.9, 120.9, 120.1, 117.6, 112.8, 111.9 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 388.1337, найдено: 388.1328.

Продукт **14va** был выделен в виде желтого порошка (54 мг, выход – 99%); без хроматографии.

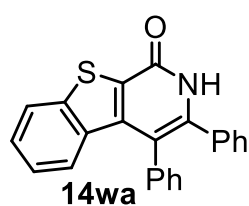


^1H ЯМР (400 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ = 14.87 (s, 1H), 11.81 (s, 1H), 8.32 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 7.74 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.60 (t, J = 7.5 Гц, 1H), 7.51 (t, J = 7.6 Гц, 1H), 7.30 – 7.38 (m, 3H), 7.20 – 7.29 (m, 7H), 6.94 (s, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ = 168.0, 160.9, 137.1, 136.7, 136.3, 135.0, 134.8, 132.0, 130.4, 129.9, 128.8, 128.8, 128.2, 128.2, 127.7, 121.3, 118.1, 112.7, 105.4 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 364.1332, найдено: 364.1335.

Продукт **14wa** был выделен в виде желтого порошка (52 мг, выход – 99%); элюент: ацетон/ CH_2Cl_2 (1:10).

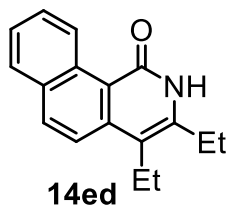


^1H ЯМР (400 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ = 12.11 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.43 (t, J = 7.7 Гц, 1H), 7.28 – 7.36 (m, 3H), 7.22 – 7.28 (m, 4H), 7.16 – 7.22 (m, 3H), 7.07 (t, J = 7.7 Гц, 1H), 6.49 (d, J = 8.4 Гц, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{dms}\text{-d}^6$): δ = 158.8, 142.0, 141.6, 140.9, 136.3, 135.8, 134.3, 131.9, 130.4, 128.9, 128.7, 128.3, 128.0, 127.9, 125.5, 124.8, 124.2, 116.0 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NOS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 354.0952, найдено: 354.0944.

Продукт **14ed** был выделен в виде бесцветного порошка (30 мг, выход – 80%); элюент: ацетон/ CH_2Cl_2 (1:20).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 11.15 (s, 1H), 10.32 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 8.09 (d, J = 9.1 Гц, 1H), 7.92 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.83 (d, J = 9.0 Гц, 1H), 7.72 – 7.78 (m, 1H), 7.62 (t, J = 7.4 Гц, 1H), 2.85 – 2.93 (m, 4H), 1.45 (t, J = 7.6 Гц, 3H), 1.29 – 1.32 (m, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 164.4, 141.7, 140.0, 133.6, 132.5, 131.4, 128.0, 127.9, 127.3, 125.9, 121.3, 118.2, 114.6, 24.3, 20.0, 15.2, 14.2 мд.

HRMS (ESI): рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 252.1388, найдено: 252.1380.

7.21 Общая методика $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ – катализируемой tandemной реакции C-H активации/аннелирования аминобензойных кислот **1 и бензальдегидов **15** с интернальными алкинами **2****

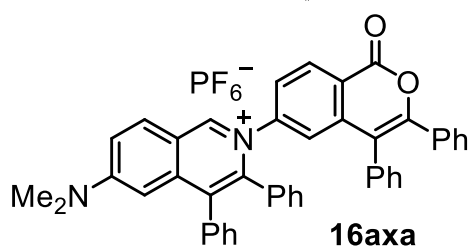
Смесь аминокислот **1x**, **1y**, **1z** или *n*-толуидина **19a** (1.0 экв., 0.2 ммоль), бензальдегида **15** (1.0 экв., 0.2 ммоль), алкина **2** (2.0 экв., 0.4 ммоль), катализатора $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (5 мол.% Rh, 0.005 ммоль, 3.2 мг), окислителя $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.0 экв., 0.6 ммоль, 120 мг) и добавки $\text{AgBF}_4 \cdot \text{dioxane}$ (20 мол.%, 0.04 ммоль, 11.3 мг) растворили в метаноле (3 мл) в пробирке Шленка объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 8 часов. После охлаждения реакционной смеси растворитель удалили в вакууме, а к остатку добавили CH_2Cl_2 (10 мл). Образовавшийся осадок (в основном содержащий соли меди и серебра, а также металлы Cu (0) / Ag(0)) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2 × 5 мл). Растворитель удаляли в вакууме, а остаток растворили в небольшом количестве метанола (около 1 мл). Далее добавили избыток насыщенного водного раствора KPF_6 . Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин на воздухе, и затем экстрагировали CH_2Cl_2 (3 × 15 мл). Органические фракции объединили и осушили над безводным Na_2SO_4 . После фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 × 15 см). Первую оранжевую полосу, содержащую инденилимин **17**, элюировали смесью ПЭ/EtOAc (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **17** в виде оранжевого порошка. Вторую бесцветную полосу, содержащую индениламин **18**, элюировали смесью ПЭ/EtOAc (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **18** в виде бесцветного или желтоватого порошка. Последнюю полосу, содержащую изохинолиниевую соль **16**, элюировали смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **18** в виде бесцветного или желтого порошка.

Оптимизированная методика для получения индениламинов **18**

Смесь аминокислот **1x** (или ароматического амина **19a**, **19b**, **20**) (1.0 экв., 0.2 ммоль), бензальдегида **15** (1.0 экв., 0.2 ммоль), гекс-3-ина **2d** (2.0 экв., 0.4 ммоль (или 1.0 экв., 0.2 ммоль)), катализатора $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (5 мол.% Rh, 0.005 ммоль, 3.2 мг) и добавки $\text{AgBF}_4 \cdot \text{dioxane}$ (20 мол.%, 0.04 ммоль, 11.3 мг) растворили в метаноле (3 мл) в пробирке Шленка объемом 10 мл. После чего к образовавшемуся раствору добавили 30 мкл уксусной кислоты (2.5 экв.) и реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 8 часов. После охлаждения реакционной смеси растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1 × 15 см). В качестве элюента использовали смесь ПЭ/EtOAc (см. ниже соотношения для каждого продукта). После удаления растворителя в вакууме был выделен продукт **18** в виде бесцветного порошка.

Характеризация соединений

Продукт **16аха** был выделен в виде желтого порошка (120 мг, выход – 78%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (2:1).

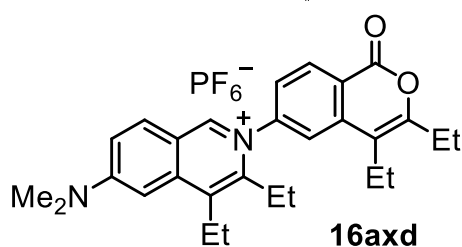


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.44 (s, 1H), 8.40 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.32 (d, *J* = 9.3 Гц, 1H), 7.99 (d, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.54 (t, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.47 – 7.09 (m, 19H), 7.03 (d, *J* = 7.6 Гц, 1H), 6.43 (d, *J* = 2.2 Гц, 1H), 3.18 (s, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 160.15, 156.10, 152.65, 147.43, 146.00, 143.04, 140.82, 139.39, 134.46, 133.47, 133.20, 132.95, 132.75, 132.34, 131.61, 131.34, 131.08, 131.04, 131.00, 130.31, 130.16, 129.40, 129.19, 129.16, 129.15, 129.01, 128.69, 128.48, 128.45, 128.24, 128.04, 127.96, 127.13, 124.99, 120.66, 119.77, 118.96, 116.09, 101.98, 39.61 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в ¹³C{¹H} ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₄₄H₃₃N₂O₂⁺ [M]⁺: 621.2537, найдено: 621.2533.

Продукт **16ахd** был выделен в виде желтого порошка (98 мг, выход – 85%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (1:1).

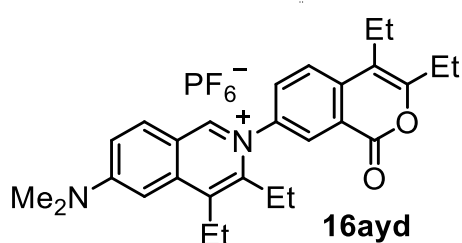


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.21 (s, 1H), 8.53 (d, *J* = 8.3 Гц, 1H), 8.32 (d, *J* = 2.1 Гц, 1H), 8.21 (d, *J* = 9.4 Гц, 1H), 7.97 (dd, *J* = 8.4, 2.1 Гц, 1H), 7.69 (dd, *J* = 9.4, 2.4 Гц, 1H), 7.15 (d, *J* = 2.4 Гц, 1H), 3.43 (s, 6H), 3.25 (q, *J* = 7.5 Гц, 2H), 3.04 – 2.89 (m, 2H), 2.79 – 2.71 (m, 4H), 1.42 (t, *J* = 7.5 Гц, 3H), 1.31 (t, *J* = 7.5 Гц, 3H), 1.22 – 1.17 (m, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 160.69, 157.40, 155.99, 147.05, 145.55, 144.69, 139.72, 139.54, 133.06, 131.97, 131.60, 125.80, 122.18, 122.15, 119.37, 118.02, 112.82, 99.43, 39.89, 23.85, 22.87, 20.94, 18.85, 13.75, 13.22, 12.80, 11.74 мд.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₂₈H₃₃N₂O₂⁺ [M]⁺: 429.2537, найдено: 429.2539.

Продукт **16аyд** был выделен в виде желтого порошка (84 мг, выход – 73%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (20:1).

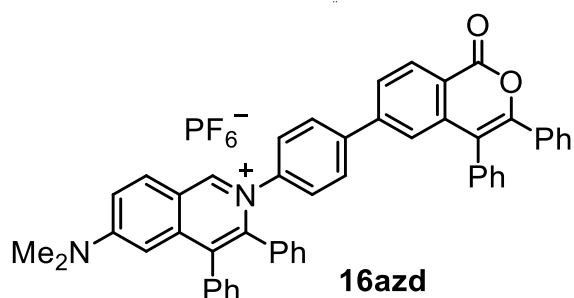


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.15 (s, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.28 (d, *J* = 8.5 Гц, 1H), 8.19 (d, *J* = 9.4 Гц, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.66 (d, *J* = 9.4 Гц, 1H), 7.13 (s, 1H), 3.43 (s, 6H), 3.25 (q, *J* = 7.2 Гц, 2H), 3.03 – 2.90 (m, 2H), 2.86 (q, *J* = 7.3, 6.8 Гц, 2H), 2.80 – 2.68 (m, 2H), 1.44 (t, *J* = 7.1 Гц, 3H), 1.33 – 1.28 (m, 6H), 1.17 (t, *J* = 7.4 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 160.77, 157.26, 155.94, 146.03, 145.04, 140.42, 139.72, 139.44, 133.20, 133.08, 132.02, 127.83, 125.33, 121.70, 119.29, 118.13, 112.82, 99.41, 39.91, 23.86, 22.88, 21.03, 18.98, 13.75, 13.14, 12.82, 11.81 мд.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₂₈H₃₃N₂O₂⁺ [M]⁺: 429.2537, найдено: 429.2545.

Продукт **16azd** был выделен в виде желтого порошка (122 мг, выход – 94%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (1:2).

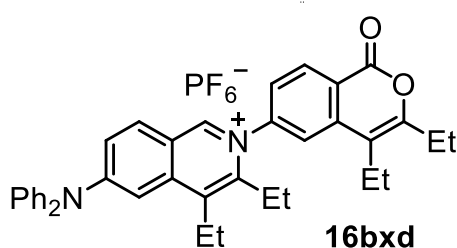


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.13 (s, 1H), 8.29 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.22 (d, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.18 (d, *J* = 9.4 Гц, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.00 (d, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.95 (d, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.62 (dd, *J* = 9.4, 2.3 Гц, 1H), 7.07 (s, 1H), 3.40 (s, 6H), 3.23 (q, *J* = 7.4 Гц, 2H), 2.99 (q, *J* = 7.4 Гц, 2H), 2.85 (q, *J* = 7.5 Гц, 2H), 2.69 (q, *J* = 7.5 Гц, 2H), 1.42 (t, *J* = 7.4 Гц, 3H), 1.31 – 1.25 (m, 6H), 1.21 (t, *J* = 7.5 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 161.44, 155.87, 155.75, 145.83, 145.21, 145.06, 142.18, 141.97, 139.63, 138.32, 132.98, 132.02, 130.34, 129.09, 127.82, 126.22, 121.40, 120.38, 119.28, 118.11, 113.03, 99.38, 39.88, 23.80, 22.89, 21.02, 18.78, 13.94, 13.24, 12.83, 11.89 мд.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₃₄H₃₇N₂O₂⁺ [M]⁺: 505.2850, найдено: 505.2854.

Продукт **16bxд** был выделен в виде желтого порошка (127 мг, выход – 91%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (10:1).

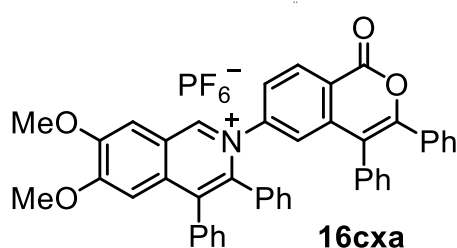


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.36 (s, 1H), 8.50 (d, *J* = 8.3 Гц, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.22 (d, *J* = 9.2 Гц, 1H), 7.97 (d, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.57 (t, *J* = 7.7 Гц, 4H), 7.52 – 7.34 (m, 7H), 7.25 (s, 1H), 3.02 – 2.90 (m, 4H), 2.78 – 2.68 (m, 4H), 1.28 (t, *J* = 7.5 Гц, 3H), 1.20 – 1.14 (m, 9H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 160.69, 157.46, 155.59, 146.91, 146.60, 145.78, 144.53, 139.86, 139.57, 133.49, 133.19, 131.67, 130.50, 130.47, 127.44, 127.29, 125.58, 123.09, 122.30, 122.04, 120.27, 112.88, 106.16, 23.89, 23.06, 21.06, 18.88, 13.78, 13.29, 13.24, 11.79 мд.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₃₈H₃₇N₂O₂⁺ [M]⁺: 553.2850, найдено: 553.2842.

Продукт **16сха** был выделен в виде желтоватого порошка (89 мг, выход – 70%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (3:1).

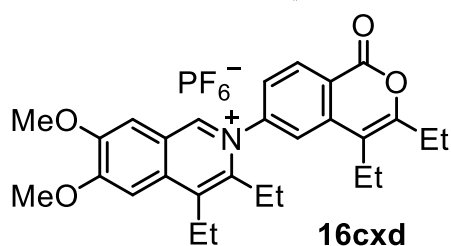


¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.72 (s, 1H), 8.42 (d, *J* = 8.3 Гц, 1H), 8.01 (dd, *J* = 8.4, 2.1 Гц, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.50 (t, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.42 – 7.10 (m, 19H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Гц, 2H), 6.99 (s, 1H), 4.07 (s, 3H), 3.87 (s, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 160.09, 159.56, 153.50, 152.86, 147.50, 145.50, 143.16, 139.48, 137.10, 136.40, 133.93, 133.15, 132.73, 131.89, 131.68, 131.29, 131.22, 131.06, 130.28, 130.18, 129.44, 129.29, 129.26, 129.20, 129.13, 129.08, 128.67, 128.63, 128.50, 128.07, 128.02, 127.96, 126.80, 124.73, 123.67, 121.08, 116.06, 107.69, 104.43, 56.20 мд.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₄₄H₃₂NO₄⁺ [M]⁺: 638.2326, найдено: 638.2321.

Продукт **16схд** был выделен в виде бесцветного порошка (106 мг, выход – 90%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (1:1).

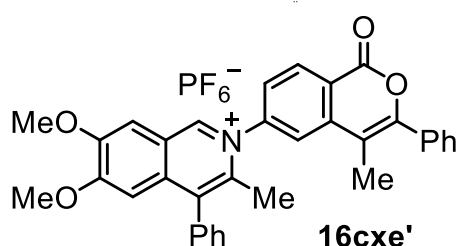


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 9.13 (s, 1H), 8.52 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.86 (d, J = 2.1 Гц, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.47 (dd, J = 8.4, 2.0 Гц, 1H), 7.36 (s, 1H), 4.21 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 3.23 (q, J = 8.0 Гц, 2H), 2.91 (q, J = 8.0 Гц, 2H), 2.81 – 2.61 (m, 4H), 1.48 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.35 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.18 (q, J = 7.4 Гц, 6H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d_6): δ = 160.65, 159.44, 157.60, 153.04, 147.08, 145.12, 144.88, 139.58, 136.62, 135.69, 131.72, 125.28, 122.80, 122.46, 121.76, 112.80, 107.60, 102.54, 56.67, 55.98, 23.87, 23.11, 21.34, 18.87, 13.72, 13.61, 13.29, 11.71 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{NO}_4^+ [\text{M}]^+$: 446.2326, найдено: 446.2321.

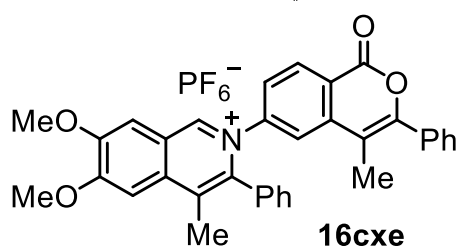
Продукт **16cxe'** был выделен в виде бесцветного порошка (17 мг, выход – 17%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (30:1).



^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 9.73 (s, 1H), 8.61 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.10 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 5H), 7.59 – 7.50 (m, 5H), 6.93 (s, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.34 (s, 3H) мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{NO}_4^+ [\text{M}]^+$: 514.2013, найдено: 514.2008.

Продукт **16cxe** был выделен в виде бесцветного порошка (69 мг, выход – 52%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (20:1).

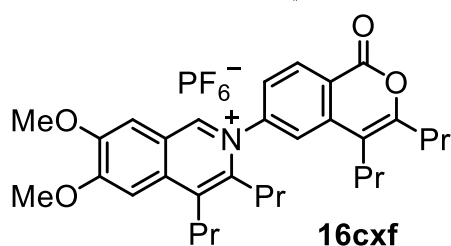


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 9.69 (s, 1H), 8.26 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 8.18 (d, J = 2.0 Гц, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.87 (dd, J = 8.4, 2.0 Гц, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.66 – 7.51 (m, 7H), 7.47 – 7.41 (m, 3H), 4.29 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 2.26 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d_6): δ = 160.29, 159.67, 153.40, 152.65, 147.74, 144.68, 142.79, 139.70, 136.98, 132.85, 132.25, 131.43, 131.03, 130.57, 129.95, 129.83, 129.36, 128.79, 128.47, 126.56, 123.47, 122.99, 121.27, 108.70, 108.11, 103.59, 56.86, 56.16, 15.80, 12.78 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{NO}_4^+ [\text{M}]^+$: 514.2013, найдено: 514.2008.

Продукт **16cxf** был выделен в виде бесцветного порошка (106 мг, выход – 82%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (10:1).

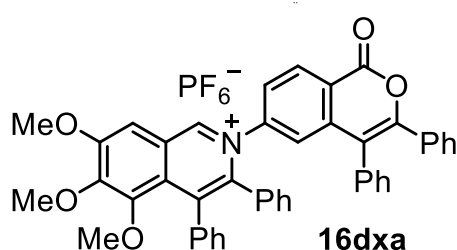


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 9.48 (s, 1H), 8.55 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.39 (d, J = 2.1 Гц, 1H), 8.02 (dd, J = 8.4, 2.0 Гц, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 4.27 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 3.41 – 3.28 (m, 2H), 3.09 – 2.92 (m, 2H), 2.76 – 2.71 (m, 2H), 1.90 – 1.59 (m, 8H), 1.20 (t, J = 7.3 Гц, 3H), 1.06 (t, J = 7.3 Гц, 3H), 0.97 (t, J = 7.3 Гц, 3H), 0.83 (t, J = 7.2 Гц, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d^6): δ = 160.61, 159.34, 156.73, 153.02, 147.09, 144.97, 144.08, 139.73, 136.73, 134.55, 131.64, 125.28, 122.72, 122.37, 121.87, 111.98, 107.55, 102.70, 56.60, 56.00, 32.41, 31.78, 30.08, 27.50, 23.23, 22.89, 22.70, 20.88, 13.78, 13.46, 13.18, 13.10 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{NO}_4^+ [\text{M}]^+$: 502.2952, найдено: 502.2943.

Продукт **16dxa** был выделен в виде желтоватого порошка (107 мг, выход – 66%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (1:1).

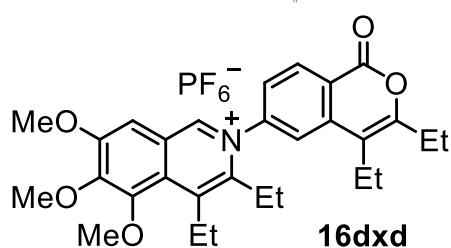


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d^6): δ = 9.57 (s, 1H), 8.38 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.67 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 7.49 – 7.34 (m, 4H), 7.27 – 7.02 (m, 12H), 7.02 – 6.94 (m, 3H), 6.82 (d, J = 5.7 Гц, 1H), 6.61 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 4.10 (s, 6H), 3.23 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d^6): δ = 160.05, 157.06, 152.91, 152.79, 148.70, 147.35, 147.12, 143.62, 139.46, 137.07, 136.08, 133.15, 132.72, 131.94, 131.69, 131.38, 131.28, 131.06, 131.00, 130.10, 129.70, 129.45, 129.30, 129.20, 129.13, 129.06, 128.54, 127.96, 127.76, 127.74, 127.19, 127.08, 126.95, 126.66, 124.85, 124.58, 121.14, 116.04, 105.85, 61.15, 60.84, 56.38 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{NO}_5^+ [\text{M}]^+$: 668.2431, найдено: 668.2413.

Продукт **16dxd** был выделен в виде желтоватого порошка (105 мг, выход – 85%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (1:1).

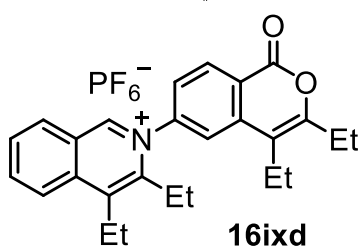


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d^6): δ = 9.57 (s, 1H), 8.55 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.36 (d, J = 1.9 Гц, 1H), 8.03 (dd, J = 8.4, 1.9 Гц, 1H), 7.77 (s, 1H), 4.18 (s, 3H), 4.16 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 3.57 – 3.44 (m, 2H), 3.18 – 3.01 (m, 2H), 2.80 – 2.72 (m, 4H), 1.42 (t, J = 7.3 Гц, 3H), 1.32 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.25 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.20 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d^6): δ = 160.60, 157.60, 156.25, 152.08, 148.92, 146.98, 146.57, 144.94, 139.57, 137.44, 131.70, 129.93, 125.04, 124.25, 122.49, 121.56, 112.82, 105.93, 61.83, 61.10, 56.18, 23.87, 23.17, 22.87, 20.64, 18.84, 15.11, 13.69, 13.33, 11.69 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{NO}_5^+ [\text{M}]^+$: 476.2431, найдено: 476.2438.

Продукт **16ixd** был выделен в виде бесцветного порошка (48 мг, выход – 45%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (1:1).

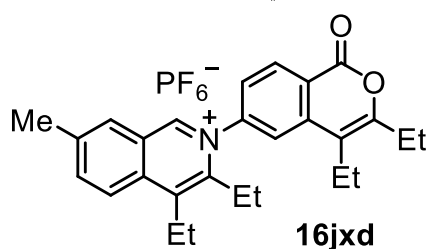


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d^6): δ = 9.97 (s, 1H), 8.61 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 8.56 (d, J = 8.4 Гц, 2H), 8.43 – 8.35 (m, 2H), 8.16 – 8.04 (m, 2H), 3.48 (q, J = 7.7 Гц, 1H), 3.25 – 3.09 (m, 2H), 2.78 – 2.70 (m, 4H), 1.46 (t, J = 7.5 Гц, 2H), 1.28 (dt, J = 13.1, 7.5 Гц, 3H), 1.18 (t, J = 7.5 Гц, 2H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d^6): δ = 160.70, 157.63, 149.92, 146.90, 146.73, 139.58, 138.68, 138.38, 137.99, 131.71, 131.64, 130.77, 126.27, 125.15, 124.26, 122.56, 121.75, 112.89, 23.90, 23.30, 21.42, 18.89, 14.25, 13.73, 13.26, 11.77 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{26}H_{28}NO_2^+ [M]^+$: 386.2115, найдено: 386.2117.

Продукт **16jxd** был выделен в виде бесцветного порошка (57 мг, выход – 52%);
элюент: $CH_2Cl_2/EtOAc$ (1:1).



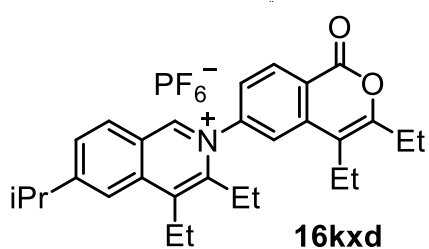
1H ЯМР (400 МГц, $acetone-d_6$): δ = 9.82 (s, 1H), 8.53 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 8.50 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 8.41 (d, J = 2.1 Гц, 1H), 8.33 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 8.26 (dd, J = 8.9, 1.9 Гц, 1H), 8.08 (dd, J = 8.4, 2.0 Гц, 1H), 3.44 (q, J = 7.6 Гц, 2H), 3.20 – 3.07 (m, 2H), 2.78 – 2.70 (m, 4H), 2.69 (s, 3H), 1.45 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.30 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.25 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.19 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $acetone-d_6$): δ = 160.70, 157.61, 148.90, 146.96, 146.05, 141.59, 140.28, 139.57, 138.49, 136.83, 131.69, 129.74, 126.58, 125.16, 124.13, 122.52, 121.74, 112.92, 23.91, 23.21, 21.42, 20.64, 18.90, 14.30, 13.75, 13.30, 11.79 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{27}H_{30}NO_2^+ [M]^+$: 400.2271, найдено: 400.2263.

Элементный анализ: рассчитано для $C_{27}H_{30}NO_2F_6P$ (%): C, 59.45; H, 5.54; N, 2.57, найдено: C, 59.57; H, 5.61; N, 2.61.

Продукт **16kxd** был выделен в виде бесцветного порошка (74 мг, выход – 65%);
элюент: $CH_2Cl_2/EtOAc$ (1:1).

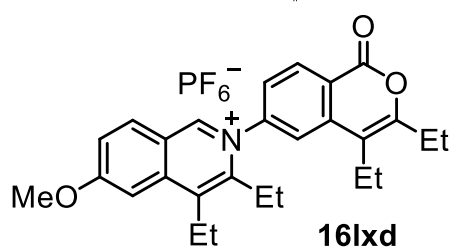


1H ЯМР (400 МГц, $acetone-d_6$): δ = 9.82 (s, 1H), 8.54 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.50 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 8.39 (s, 2H), 8.07 (t, J = 8.1 Гц, 2H), 3.52 – 3.37 (m, 3H), 3.22 – 3.06 (m, 2H), 2.79 – 2.70 (m, 4H), 1.48 – 1.44 (m, 9H), 1.28 (dt, J = 14.6, 7.5 Гц, 6H), 1.19 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $acetone-d_6$): δ = 160.62, 160.47, 157.62, 149.07, 146.88, 146.57, 139.57, 138.75, 137.91, 131.78, 131.70, 130.53, 125.16, 125.00, 122.55, 121.76, 120.71, 112.82, 35.35, 23.88, 23.23, 22.66, 21.25, 18.87, 14.12, 13.67, 13.24, 11.70 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{29}H_{34}NO_2^+ [M]^+$: 428.2584, найдено: 428.2587.

Продукт **16lxd** был выделен в виде бесцветного порошка (68 мг, выход – 62%);
элюент: $CH_2Cl_2/EtOAc$ (1:1).

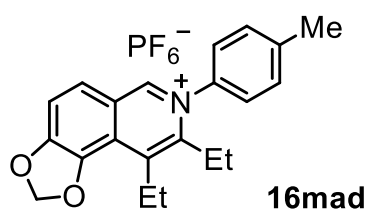


1H ЯМР (400 МГц, $acetone-d_6$): δ = 9.68 (s, 1H), 8.53 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.43 (d, J = 9.1 Гц, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.02 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.68 (d, J = 9.1 Гц, 1H), 4.22 (s, 3H), 3.40 (q, J = 7.4 Гц, 2H), 3.17 – 3.01 (m, 2H), 2.76 – 2.69 (m, 4H), 1.43 (t, J = 7.4 Гц, 3H), 1.28 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.22 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.16 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $acetone-d_6$): δ = 167.35, 160.63, 157.63, 147.87, 146.87, 146.58, 141.25, 139.60, 136.00, 133.68, 131.74, 125.33, 123.83, 122.51, 121.87, 121.62, 112.78, 102.74, 56.45, 23.88, 23.23, 21.26, 18.88, 13.70, 13.50, 13.21, 11.72 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{27}H_{30}NO_3^+ [M]^+$: 416.2220, найдено: 416.2217.

Продукт **16mad** был выделен в виде желтого порошка (87 мг, выход – 93%); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (1:1).



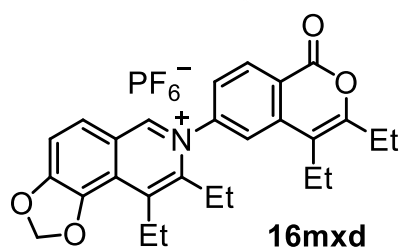
¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.59 (s, 1H), 8.24 (d, *J* = 8.7 Гц, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.7 Гц, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.58 (d, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.57 (s, 2H), 3.37 (q, *J* = 7.5 Гц, 2H), 2.98 (q, *J* = 7.6 Гц, 2H), 2.52 (s, 3H), 1.39 (t, *J* = 7.4 Гц, 3H), 1.16 (t, *J* = 7.6 Гц, 3H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 154.49, 150.57, 145.68, 141.64, 141.22, 139.47, 134.09, 130.48, 129.83, 126.28, 123.66, 122.33, 115.36, 104.06, 22.99, 22.29, 20.34, 14.76, 13.25 мд.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₂₁H₂₂NO₂⁺ [M]⁺: 320.1645, найдено: 320.1643.

Продукт **16mxd** был выделен в виде желтого порошка (общий выход двух региоизомеров **16mxd** и **16mxd'** – 56 мг (49%), *rr* 10:1); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (1:1).

В данном случае для разделения региоизомеров **16mxd** и **16mxd'** смесь дополнительно хроматографировали на SiO₂ смесью Et₂O/MeCN (20:1). Первая фракция была собрана и охарактеризована как чистый изомер **16mxd**, но выделить **16mxd'** в индивидуальной форме не удалось.



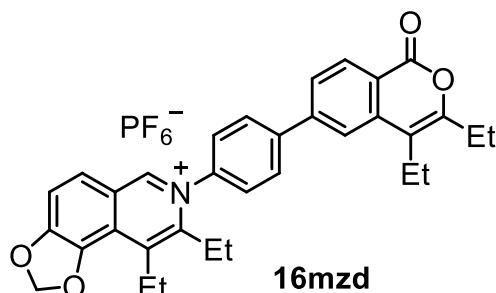
¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.84 (s, 1H), 8.61 (d, *J* = 8.3 Гц, 1H), 8.44 (d, *J* = 2.0 Гц, 1H), 8.34 (d, *J* = 8.6 Гц, 1H), 8.10 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Гц, 1H), 7.92 (d, *J* = 8.7 Гц, 1H), 6.67 (s, 2H), 3.52 – 3.42 (m, 2H), 3.18 – 3.05 (m, 2H), 2.84 – 2.75 (m, 4H), 1.47 (t, *J* = 7.4 Гц, 3H), 1.36 (t, *J* = 7.5 Гц, 3H), 1.30 – 1.23 (m, 6H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 160.58, 157.65, 154.89, 150.45, 146.70, 145.17, 141.35, 139.59, 134.19, 131.75, 130.10, 125.26, 123.69, 122.52, 122.27, 121.80, 115.62, 112.73, 104.26, 23.87, 22.97, 22.42, 18.88, 14.83, 13.69, 13.39, 11.71 мд.

HRMS (ESI, *m/z*) рассчитано для C₂₇H₂₈NO₄⁺ [M]⁺: 430.2013, найдено: 430.2010.

Продукт **16mzd** был выделен в виде желтого порошка (общий выход двух региоизомеров **16mzd** и **16mzd'** – 107 мг (82%), *rr* 25:1); элюент: CH₂Cl₂/EtOAc (1:2).

В данном случае для разделения региоизомеров **16mzd** и **16mzd'** смесь дополнительно хроматографировали на SiO₂ смесью CH₂Cl₂/EtOAc (30:1). Первая фракция была собрана и охарактеризована как чистый изомер **16mzd**, но выделить **16mzd'** в индивидуальной форме не удалось.



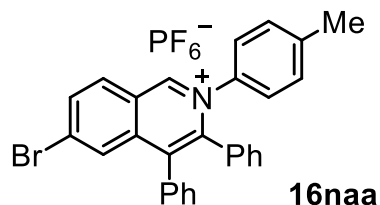
¹H ЯМР (400 МГц, acetone-d₆): δ = 9.72 (s, 1H), 8.34 – 8.24 (m, 4H), 8.12 – 8.07 (m, 3H), 7.98 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Гц, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.6 Гц, 1H), 6.60 (s, 2H), 3.40 (q, *J* = 7.4 Гц, 2H), 3.08 (q, *J* = 7.6 Гц, 2H), 2.87 (q, *J* = 7.5 Гц, 2H), 2.70 (q, *J* = 7.5 Гц, 2H), 1.43 (t, *J* = 7.4 Гц, 3H), 1.31 – 1.23 (m, 9H) мд.

¹³C ЯМР (101 МГц, acetone-d₆): δ = 161.41, 155.83, 154.70, 150.67, 145.53, 145.12, 142.53, 141.95, 141.32, 138.37, 134.15, 130.39, 129.94, 129.20,

127.40, 126.27, 123.68, 122.37, 121.50, 120.50, 115.52, 112.98, 104.19, 23.79, 23.02, 22.43, 18.76, 14.83, 13.92, 13.37, 11.87 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{33}H_{32}NO_4^+ [M]^+$: 506.2326, найдено: 506.2325.

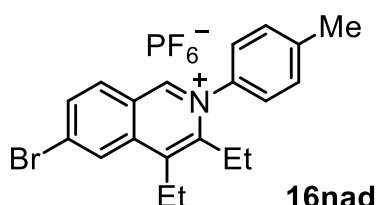
Продукт **16naa** был выделен в виде бесцветного порошка (53 мг, выход – 45%);
элюент: $CH_2Cl_2/EtOAc$ (1:1).

**16naa**

1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 9.54 (s, 1H), 8.36 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.99 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.36 – 7.18 (m, 7H), 7.15 – 6.97 (m, 7H), 2.29 (s, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d_6): δ = 150.09, 145.83, 140.87, 139.75, 139.62, 138.45, 135.01, 134.36, 132.74, 132.61, 131.07, 130.97, 130.32, 130.06, 129.26, 128.99, 128.92, 128.64, 127.95, 126.35, 125.61, 21.19 мд.

Продукт **16nad** был выделен в виде бесцветного порошка (54 мг, выход – 54%);
элюент: $CH_2Cl_2/EtOAc$ (1:1).

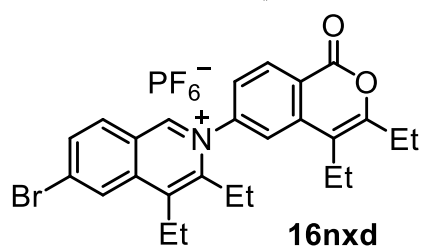
**16nad**

1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 9.21 (s, 1H), 8.37 (d, J = 1.6 Гц, 1H), 8.21 (d, J = 8.8 Гц, 1H), 7.92 (dd, J = 8.8, 1.6 Гц, 1H), 7.45 (d, J = 8.7 Гц, 2H), 7.42 (d, J = 8.7 Гц, 2H), 3.21 (q, J = 7.6 Гц, 2H), 2.94 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 2.49 (s, 3H), 1.43 (t, J = 7.6 Гц, 3H), 1.13 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d_6): δ = 149.28, 148.14, 142.05, 138.92, 138.74, 137.56, 134.25, 134.14, 133.28, 130.78, 126.25, 125.66, 124.65, 23.44, 21.95, 21.35, 14.58, 13.76 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{20}H_{21}BrN^+ [M]^+$: 354.0852, найдено: 354.0852.

Продукт **16nxd** был выделен в виде бесцветного порошка (22 мг, выход – 18%);
элюент: $CH_2Cl_2/EtOAc$ (1:1).

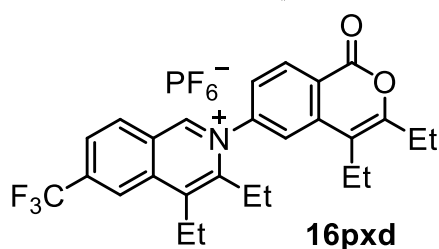
**16nxd**

1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 10.01 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.58 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.51 (d, J = 8.8 Гц, 1H), 8.40 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 8.26 (dd, J = 8.8, 1.4 Гц, 1H), 8.08 (dd, J = 8.4, 1.8 Гц, 1H), 3.50 (dd, J = 14.8, 7.2 Гц, 2H), 3.27 – 3.11 (m, 2H), 2.79 – 2.72 (m, 4H), 1.47 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.33 – 1.26 (m, 3H), 1.19 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d_6): δ = 160.58, 157.74, 150.16, 148.17, 146.75, 139.60, 139.15, 137.92, 134.38, 133.71, 133.25, 131.81, 126.82, 124.98, 122.69, 121.59, 112.76, 23.89, 23.42, 21.35, 18.88, 14.25, 13.69, 13.18, 11.72 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{26}H_{27}BrNO_2^+ [M]^+$: 464.1220, найдено: 464.1211.

Продукт **16pxd** был выделен в виде бесцветного порошка (12 мг, выход – 10%);
элюент: $CH_2Cl_2/EtOAc$ (1:1).



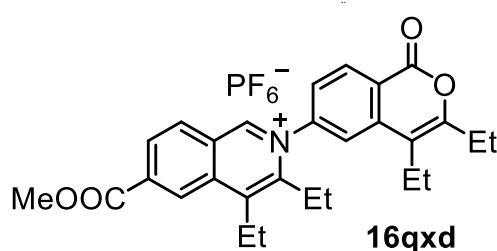
^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 10.20 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.82 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 8.57 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 8.39 (d, J = 2.2 Гц, 1H), 8.33 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 8.07 (dd, J = 8.4, 2.2 Гц, 1H), 3.60 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 3.33 – 3.12 (m, 2H), 2.78 – 2.61 (m, 4H), 1.47 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.30 – 1.25 (m, 6H), 1.16 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

Спектр ^{13}C ЯМР не был зарегистрирован.

^{19}F ЯМР (CDCl_3): δ = -64.04 (s, CF_3), -72.75 (d, J = 707.3 Гц, PF_6^-) мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{NO}_2^+ [\text{M}]^+$: 454.1994, найдено: 454.1991.

Продукт **16qxd** был выделен в виде желтоватого порошка (22 мг, выход – 19%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (1:1).

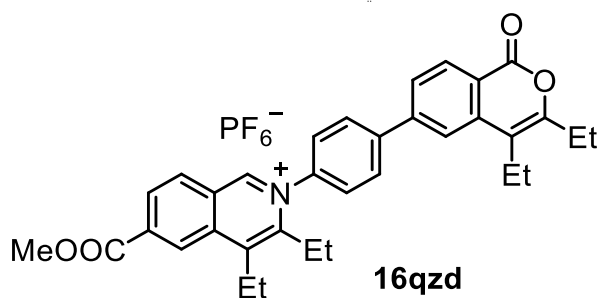


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 10.07 (d, J = 2.0 Гц, 1H), 9.08 (s, 1H), 8.68 (dd, J = 8.6, 2.0 Гц, 1H), 8.56 (dd, J = 8.4, 2.0 Гц, 1H), 8.51 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 8.40 (d, J = 2.1 Гц, 1H), 8.08 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.55 (q, J = 7.7 Гц, 2H), 3.28 – 3.12 (m, 2H), 2.80 – 2.70 (m, 4H), 1.49 (t, J = 7.6, 1H), 1.32 – 1.26 (m, 6H), 1.18 (t, J = 7.5, 1H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d_6): δ = 165.08, 160.62, 157.72, 150.28, 148.02, 146.80, 140.27, 139.61, 138.06, 137.62, 132.41, 131.79, 129.35, 127.95, 125.70, 124.96, 122.70, 121.59, 112.84, 52.76, 23.90, 23.47, 21.58, 18.89, 14.53, 13.71, 13.20, 11.75 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NO}_4^+ [\text{M}]^+$: 444.2169, найдено: 444.2166.

Продукт **16qzd** был выделен в виде желтого порошка (35 мг, выход – 26%); элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ (1:2).

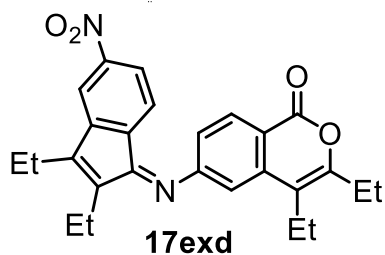


^1H ЯМР (400 МГц, acetone- d_6): δ = 10.09 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 8.71 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 8.52 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 8.34 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 8.31 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 8.16 (d, J = 8.7 Гц, 2H), 8.11 (s, 1H), 8.00 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 4.08 (s, 3H), 3.57 (q, J = 7.6 Гц, 2H), 3.24 (q, J = 7.6 Гц, 2H), 2.88 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 2.71 (q, J = 7.5 Гц, 3H), 1.51 (t, J = 7.4 Гц, 3H), 1.34 – 1.26 (m, 9H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, acetone- d_6): δ = 165.09, 161.46, 155.80, 150.53, 148.39, 145.06, 142.74, 142.13, 140.16, 138.36, 137.92, 137.46, 132.30, 130.38, 129.24, 128.02, 127.12, 126.30, 125.70, 121.54, 120.49, 113.06, 52.75, 23.80, 23.48, 21.62, 18.77, 14.53, 13.94, 13.17, 11.88 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{NO}_4^+ [\text{M}]^+$: 520.2482, найдено: 520.2486.

Продукт **17exd** был выделен в виде оранжевого порошка (75 мг, выход – 87%); элюент: ПЭ/ EtOAc (2:1).

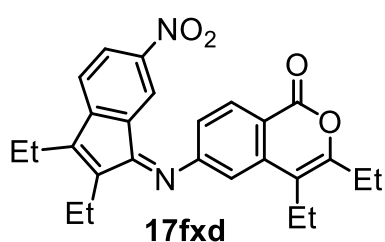


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.33 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.67 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 6.99 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.40 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 2.67 – 2.54 (m, 8H), 1.30 – 1.19 (m, 9H), 1.10 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 164.44, 162.57, 156.77, 155.99, 149.84, 149.70, 147.70, 141.15, 139.24, 133.38, 131.67, 124.92, 122.16, 117.77, 117.08, 113.31, 112.91, 110.39, 24.18, 19.31, 18.98, 17.28, 14.67, 14.31, 12.69, 12.48 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 431.1965, найдено: 431.1960.

Продукт **17fxd** был выделен в виде оранжевого порошка (71 мг, выход – 82%); элюент: ПЭ/EtOAc (2:1).

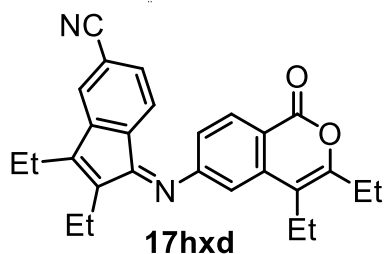


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.41 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 8.19 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.28 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.09 (d, J = 8.2 Гц, 2H), 7.07 (s, 1H), 2.73 – 2.60 (m, 8H), 1.37 – 1.27 (m, 9H), 1.15 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.83, 162.54, 156.13, 155.94, 152.06, 149.93, 146.34, 143.90, 139.21, 131.72, 128.90, 127.32, 119.67, 118.64, 117.85, 117.23, 112.90, 110.55, 24.19, 19.29, 18.98, 17.49, 14.66, 14.18, 12.78, 12.42 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 431.1965, найдено: 431.1969.

Продукт **17hxd** был выделен в виде желто-оранжевого порошка (60 мг, выход – 73%); элюент: ПЭ/EtOAc (2:1).

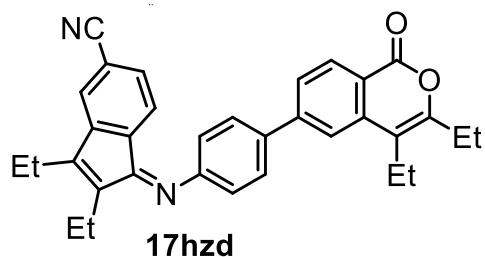


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.31 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.09 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 6.97 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.35 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 2.62 – 2.54 (m, 8H), 1.30 – 1.16 (m, 9H), 1.10 (t, J = 7.6 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 164.91, 162.62, 156.90, 155.95, 150.03, 146.71, 140.48, 139.24, 131.88, 131.64, 130.98, 125.00, 121.38, 118.51, 117.81, 117.03, 114.38, 112.97, 110.41, 24.21, 19.33, 18.97, 17.21, 14.73, 14.34, 12.71, 12.52 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 411.2067, найдено: 411.2067.

Продукт **17hzd** был выделен в виде желто-оранжевого порошка (72 мг, выход – 74%); элюент: ПЭ/EtOAc (5:1).



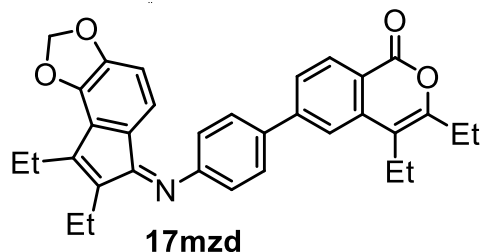
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.38 (d, J = 8.1 Гц, 1H), 7.79 – 7.67 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 7.15 (dd, J = 7.7, 1.5 Гц, 1H), 7.04 (d, J = 8.0 Гц, 2H), 6.58 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 2.75 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 2.70 – 2.55 (m, 6H), 1.36 – 1.18 (m, 12H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 164.95, 162.85, 155.49, 151.61, 149.17, 146.74, 146.57, 140.84, 138.25, 135.89, 131.91, 130.86, 130.57, 128.30, 125.84,

125.03, 121.15, 120.26, 119.49, 118.88, 118.70, 113.93, 113.12, 24.20, 19.38, 18.91, 17.26, 14.79, 14.50, 12.78, 12.59 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{33}H_{30}N_2O_2^+$ $[M+H]^+$: 487.2380, найдено: 487.2380.

Продукт **17mzd** был выделен в виде желтого порошка (12 мг, выход – 12%); элюент: ПЭ/EtOAc (30:1).

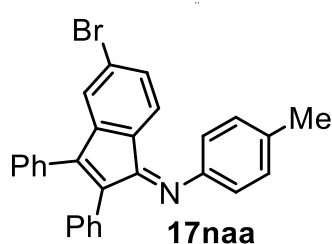


1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.40 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.78 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 7.72 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 7.05 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 6.22 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 6.11 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 5.99 (s, 2H), 2.77 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 2.71 – 2.62 (m, 4H), 2.54 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 1.36 – 1.25 (m, 9H), 1.22 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 165.63, 163.01, 155.37, 152.82, 150.91, 147.80, 147.00, 139.78, 139.63, 138.22, 134.87, 130.53, 128.30, 126.07, 125.86, 124.02, 120.59, 120.14, 119.27, 119.01, 113.20, 104.09, 101.35, 24.21, 20.60, 19.39, 17.07, 15.07, 14.52, 13.29, 12.61 мд.

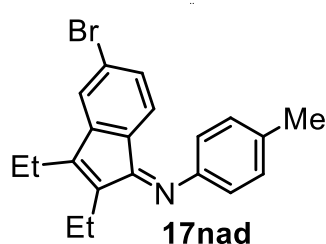
HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{33}H_{31}NO_4^+$ $[M+H]^+$: 506.2326, найдено: 506.2327.

Продукт **17naa** не был выделен в индивидуальном виде (выход – 66%). Выход указан в соответствии с 1H ЯМР спектром смеси продуктов.



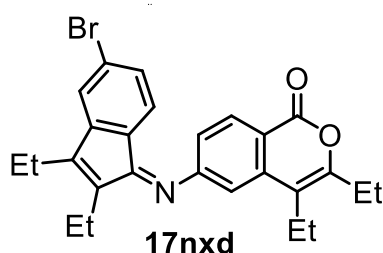
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.43 (d, J = 7.9 Гц, 1H), 7.39 – 7.21 (m, 10H), 7.17 (d, J = 7.1 Гц, 2H), 7.05 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 6.83 (d, J = 7.1 Гц, 2H), 6.40 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 2.39 (s, 3H) мд.

Продукт **17nad** был выделен в виде желтого порошка (6 мг, выход – 8%). элюент: ПЭ/EtOAc (20:1).



1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.21 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 7.18 (d, J = 8.0 Гц, 2H), 6.95 (dd, J = 7.9, 1.8 Гц, 1H), 6.81 (d, J = 8.0 Гц, 2H), 6.24 (d, J = 7.9 Гц, 1H), 2.64 – 2.48 (m, 4H), 2.41 (s, 3H), 1.28 – 1.18 (m, 6H) мд.

Продукт **17nxd** был выделен в виде желтого порошка (52 мг, выход – 56%); элюент: ПЭ/EtOAc (15:1). Выход указан для реакции в ДМФА вместо MeOH.



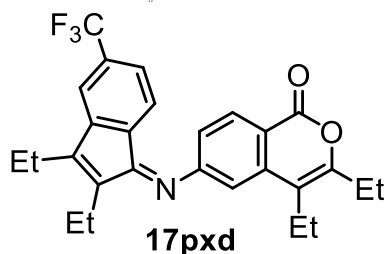
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.29 (dd, J = 8.3, 2.2 Гц, 1H), 7.18 (s, 1H), 6.99 – 6.93 (m, 2H), 6.88 (d, J = 7.9 Гц, 1H), 6.10 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 2.65 – 2.46 (m, 8H), 1.27 (t, J = 7.6 Гц, 3H), 1.24 – 1.15 (m, 6H), 1.10 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 165.59, 162.83, 157.47, 155.71, 150.02, 148.03, 139.68, 139.17, 131.54, 128.77, 127.21, 126.09,

125.89, 122.43, 118.13, 116.72, 113.08, 110.61, 24.20, 19.35, 18.95, 17.16, 14.89, 14.37, 12.89, 12.57 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{26}H_{26}BrNO_2^+$ $[M+H]^+$: 464.1220, найдено: 464.1226.

Продукт **17pxd** был выделен в виде желтого порошка (10 мг, выход – 11%); элюент: ПЭ/EtOAc (10:1).



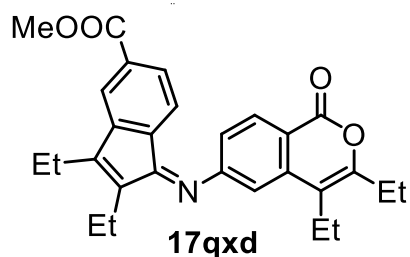
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.31 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.04 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 6.98 (d, J = 8.9 Гц, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.35 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 2.62 – 2.153 (m, 8H), 1.30 – 1.18 (m, 9H), 1.10 (t, J = 7.6 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 165.36, 162.73, 157.25, 155.84, 150.31, 146.75, 139.91, 139.22, 132.90 (q, J_{CF} = 32.0 Гц), 131.61, 131.43, 128.81, 124.83, 123.59 (q, J_{CF} = 4.0 Гц), 117.98, 115.50 (q, J_{CF} = 277.0 Гц), 115.30 (q, J_{CF} = 4.0 Гц), 113.02, 110.51, 24.21, 19.35, 18.96, 17.19, 14.80, 14.34, 12.83, 12.53 мд.

^{19}F ЯМР ($CDCl_3$): δ = -63.13 (s, CF_3) мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{27}H_{26}F_3NO_2^+$ $[M+H]^+$: 454.1988, найдено: 454.1986.

Продукт **17qxd** был выделен в виде желтого порошка (52 мг, выход – 59%); элюент: ПЭ/EtOAc (10:1).

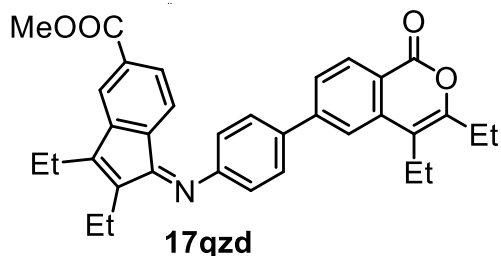


1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.35 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.52 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 7.04 (dt, J = 8.3, 2.0 Гц, 1H), 7.00 (d, J = 1.9 Гц, 1H), 6.37 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.74 – 2.53 (m, 8H), 1.36 – 1.21 (m, 9H), 1.14 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 166.48, 165.78, 162.81, 157.43, 155.73, 150.87, 146.16, 139.23, 139.19, 132.41, 131.58, 128.38, 124.66, 119.34, 118.13, 116.78, 113.07, 110.61, 52.33, 24.20, 19.34, 19.02, 17.17, 14.83, 14.35, 12.90, 12.55 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{28}H_{29}NO_4^+$ $[M+H]^+$: 444.2169, найдено: 444.2160.

Продукт **17qzd** был выделен в виде желтого порошка (56 мг, выход – 54%); элюент: ПЭ/EtOAc (10:1).

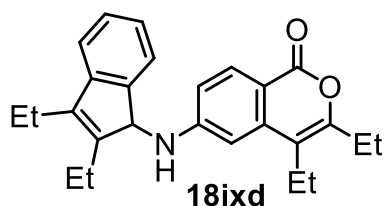


1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.40 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.82 – 7.68 (m, 5H), 7.56 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 7.07 (d, J = 7.6 Гц, 2H), 6.56 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.77 (q, J = 7.5 Гц, 2H), 2.68 – 2.65 (m, 4H), 2.59 (q, J = 7.4 Гц, 2H), 1.35 – 1.22 (m, 12H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 166.56, 165.84, 162.91, 155.39, 152.07, 149.96, 146.77, 146.17, 139.57, 138.20, 135.55, 132.41, 132.00, 130.52, 128.23, 128.19, 125.86, 124.62, 120.21, 119.37, 119.05, 119.02, 113.13, 52.23, 24.16, 19.35, 18.93, 17.19, 14.85, 14.48, 12.93, 12.56 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $C_{34}H_{33}NO_4^+$ $[M+H]^+$: 520.2482, найдено: 520.2492.

Продукт **17ixd** был выделен в виде бесцветного порошка (30 мг, выход – 39%);
элюент: ПЭ/EtOAc (1:1).

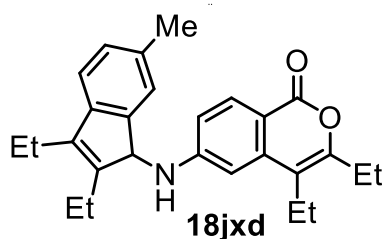


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.05 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.41 (d, J = 7.4 Гц, 1H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.15 – 7.11 (m, 1H), 6.73 (dd, J = 8.7, 2.3 Гц, 1H), 6.10 (bs, 1H), 5.02 (bs, 2H), 2.67 – 2.57 (m, 2H), 2.55 – 2.46 (m, 3H), 2.33 – 2.24 (m, 3H), 1.28 – 1.20 (m, 6H), 1.14 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 0.86 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.15, 155.07, 152.50, 144.21, 143.94, 143.04, 139.84, 139.67, 131.35, 128.06, 125.05, 122.81, 119.05, 114.38, 112.85, 110.29, 103.16, 61.06, 24.09, 19.29, 19.01, 18.65, 14.85, 13.99, 13.71, 12.57 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 388.2271, найдено: 388.2270.

Продукт **18jxd** был выделен в виде бесцветного порошка (31 мг, выход – 39%);
элюент: ПЭ/EtOAc (2:1).

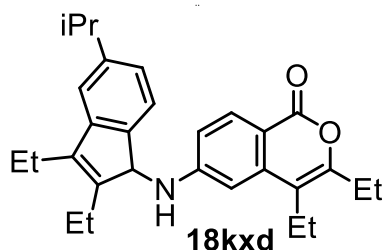


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.03 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.19 (d, J = 7.0 Гц, 1H), 7.11 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 6.70 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 6.12 (bs, 1H), 4.98 (bs, 2H), 2.65 – 2.40 (m, 6H), 2.29 (s, 3H), 2.26 – 2.21 (m, 2H), 1.27 – 1.18 (m, 6H), 1.09 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 0.85 (t, J = 7.6 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.19, 155.05, 152.60, 143.33, 142.98, 141.31, 139.86, 139.56, 134.82, 131.34, 128.57, 123.80, 118.76, 114.36, 112.91, 110.16, 103.15, 60.84, 24.10, 21.38, 19.30, 18.97, 18.71, 14.87, 14.01, 13.74, 12.59 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 402.2428, найдено: 402.2426.

Продукт **18kxd** был выделен в виде бесцветного порошка (27 мг, выход – 31%);
элюент: ПЭ/EtOAc (1:1).

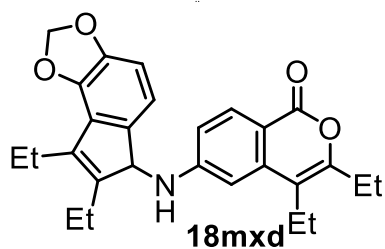


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.01 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.28 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.96 (d, J = 7.4 Гц, 1H), 6.68 (dd, J = 8.8, 2.3 Гц, 1H), 6.07 (bs, 1H), 4.96 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 4.84 (bs, 1H), 2.92 (hept, J = 6.8 Гц, 1H), 2.60 – 2.40 (m, 5H), 2.28 – 2.19 (m, 3H), 1.27 – 1.15 (m, 12H), 1.08 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 0.81 (t, J = 7.6 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.11, 155.08, 152.50, 149.22, 144.30, 144.14, 139.84, 139.77, 131.34, 123.16, 122.67, 117.26, 114.40, 112.82, 110.28, 103.14, 60.70, 34.42, 24.28, 24.10, 19.29, 19.03, 18.60, 14.86, 14.05, 13.78, 12.57 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 430.2741, найдено: 430.2744.

Продукт **18mxd** был выделен в виде бесцветного порошка (22 мг, выход – 26%);
элюент: ПЭ/EtOAc (5:1).

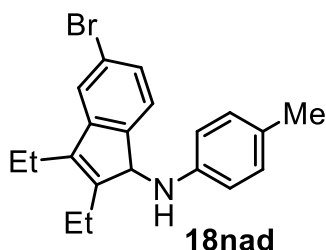


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.05 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 7.28 (s, 1H), 6.87 (d, J = 7.6 Гц, 1H), 6.70 (dd, J = 8.9, 2.2 Гц, 1H), 6.59 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 6.16 (s, 1H), 6.07 – 5.98 (m, 2H), 5.03 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 4.87 (s, 1H), 2.63 – 2.44 (m, 5H), 2.40 – 2.19 (m, 3H), 1.24 (q, J = 7.4 Гц, 6H), 1.12 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 0.92 (t, J = 7.4 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.05, 155.14, 152.25, 148.23, 144.67, 139.95, 139.78, 137.68, 137.48, 131.39, 125.88, 115.92, 114.33, 112.77, 110.40, 104.71, 103.28, 100.96, 61.18, 24.11, 20.04, 19.38, 18.89, 14.79, 14.15, 13.89, 12.56 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 432.2169, найдено: 432.2162.

Продукт **18nad** был выделен в виде бесцветного порошка (57 мг, выход – 80%); элюент: ПЭ/EtOAc (5:1). Выход указан для реакции в оптимизированных для получения индениламинов условиях.

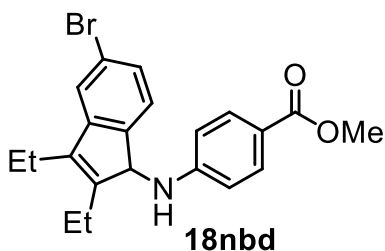


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.39 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 7.24 (d, J = 7.8 Гц, 1H), 7.20 (dd, J = 7.9, 1.7 Гц, 1H), 6.99 (d, J = 8.1 Гц, 2H), 6.56 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 4.95 (s, 1H), 3.71 (bs, 1H), 2.56 – 2.46 (m, 3H), 2.43 – 2.32 (m, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.21 (t, J = 7.6 Гц, 3H), 1.15 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 147.59, 146.41, 145.26, 144.16, 138.03, 129.85, 127.24, 126.99, 124.22, 121.88, 121.66, 113.76, 61.11, 20.43, 19.14, 18.41, 14.76, 13.51 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrN}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 356.1008, найдено: 356.0889.

Продукт **18nbd** был выделен в виде бесцветного порошка (61 мг, выход – 76%); элюент: ПЭ/EtOAc (5:1). Выход указан для реакции в оптимизированных для получения индениламинов условиях.

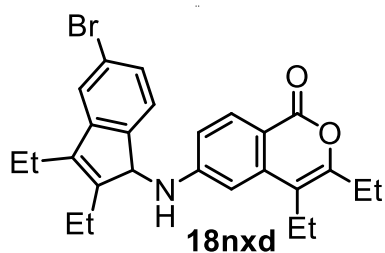


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 7.84 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 5.02 (d, J = 9.3 Гц, 1H), 4.36 (d, J = 9.5 Гц, 1H), 3.86 (s, 1H), 2.55 – 2.44 (m, 3H), 2.33 – 2.24 (m, 1H), 1.20 (t, J = 7.6 Гц, 3H), 1.12 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 167.19, 151.47, 146.36, 146.31, 142.91, 138.89, 131.57, 127.56, 124.14, 122.15, 122.07, 118.88, 112.25, 60.25, 51.61, 19.07, 18.43, 14.70, 13.44 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 400.0907, найдено: 400.0867.

Продукт **18nxd** был выделен в виде бесцветного порошка (85 мг, выход – 91%); элюент: ПЭ/EtOAc (1:1). Выход указан для реакции в оптимизированных для получения индениламинов условиях.

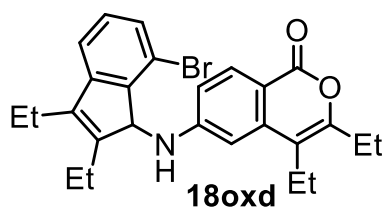


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.04 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 7.45 (d, J = 1.3 Гц, 1H), 7.25 (d, J = 1.1 Гц, 2H), 6.70 (dd, J = 8.8, 2.3 Гц, 1H), 6.03 (bs, 1H), 4.96 (bs, 2H), 2.61 – 2.45 (m, 5H), 2.33 – 2.23 (m, 3H), 1.25 – 1.20 (m, 6H), 1.13 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 0.86 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.98, 155.19, 152.08, 146.31, 146.06, 141.79, 139.80, 138.91, 131.41, 127.68, 124.10, 122.27, 122.12, 114.28, 112.71, 110.58, 103.13, 60.78, 24.06, 19.29, 19.06, 18.51, 14.67, 13.86, 13.53, 12.49 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 466.1376, найдено: 466.1372.

Продукт **18oxd** был выделен в виде бесцветного порошка (61 мг, выход – 65%); элюент: ПЭ/ЕtОAc (3:1).

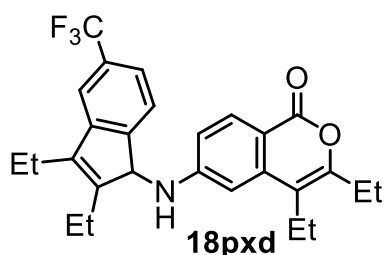


^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.03 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 7.27 (dd, J = 6.5, 1.6 Гц, 1H), 7.25 – 7.17 (m, 2H), 6.68 (dd, J = 8.8, 2.3 Гц, 1H), 6.07 (bs, 1H), 5.07 – 4.87 (m, 2H), 2.69 – 2.46 (m, 5H), 2.37 – 2.25 (m, 3H), 1.29 – 1.13 (m, 9H), 0.86 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.03, 155.00, 152.30, 146.73, 146.02, 139.72, 138.48, 131.26, 129.97, 128.84, 118.73, 117.98, 114.64, 112.76, 110.68, 102.93, 62.72, 24.07, 19.32, 19.05, 18.66, 14.74, 14.09, 13.61, 12.55 мд. Сигнал одного четвертичного атома углерода в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре перекрывается.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 466.1376, найдено: 466.1372.

Продукт **18pxd** был выделен в виде бесцветного порошка (80 мг, выход – 88%); элюент: ПЭ/ЕtОAc (2:1). Выход указан для реакции в оптимизированных для получения индениламинов условиях.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 10.20 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.82 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 8.57 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 8.39 (d, J = 2.2 Гц, 1H), 8.33 (d, J = 8.7 Гц, 1H), 8.07 (dd, J = 8.4, 2.2 Гц, 1H), 3.60 (q, J = 7.1 Гц, 2H), 3.33 – 3.12 (m, 2H), 2.78 – 2.61 (m, 4H), 1.47 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.30 – 1.25 (m, 6H), 1.16 (t, J = 7.5 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 162.96, 155.22, 151.96, 146.78, 146.65, 144.55, 139.83, 138.92, 131.39, 130.61 (q, J_{CF} = 31.8 Гц), 124.43 (q, J_{CF} = 272.4), 122.83, 122.06 (q, J_{CF} = 4.1 Гц), 115.62 (q, J_{CF} = 4.0 Гц), 114.38, 112.69, 110.67, 103.07, 61.14, 24.04, 19.20, 19.07, 18.50, 14.61, 13.73, 13.53, 12.44 мд.

^{19}F ЯМР (CDCl_3): δ = -62.04 (s, CF_3) мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 456.2145, найдено: 456.2143.

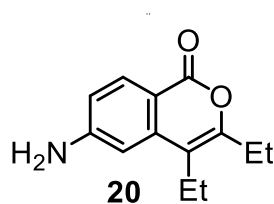
7.22 Реакция С-Н активации/аннелирования **15a** и **1x** с одним эквивалентом алкина **2d** при сниженной загрузке окислителя **8**

Смесь аминобензойной к-ты **1x** (1.0 экв., 0.2 ммоль, 27 мг), 4-(диметиламино)бензальдегида **15a** (1.0 экв., 0.2 ммоль, 30 мг), гекс-3-ина **2d** (1.0 экв., 0.2 ммоль), катализатора $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (5 мол.% Rh, 0.005 ммоль, 3.2 мг), окислителя

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.5 экв., 0.1 ммоль, 20 мг) и добавки $\text{AgBF}_4 \cdot \text{dioxane}$ (20 мол.%, 0.04 ммоль, 11.3 мг) растворили в метаноле (3 мл) в пробирке Шленка объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 8 часов. После охлаждения реакционной смеси растворитель удалили в вакууме, а к остатку добавили CH_2Cl_2 (10 мл). Образовавшийся осадок (в основном содержащий соли меди и серебра, а также металлы Cu (0) / Ag (0)) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2×5 мл). Растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1×15 см). В качестве элюента использовали смесь $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:20) для получения **20** в виде желтоватого твердого вещества. Выход – 22 мг (51%). Затем вторую полосу элюировали смесью $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1), с получением 10 мг желтого твердого вещества, содержащего преимущественно соли катиона **16axd**, согласно спектрам ЯМР ^1H и HRMS.

Характеризация соединений

Продукт **20** был выделен в виде бесцветного порошка (61 мг, выход – 76%); элюент: ПЭ/ EtOAc (5:1). Выход указан для реакции в оптимизированных для получения индениламинов условиях.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 8.06 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 6.69 (d, J = 8.6 Гц, 1H), 6.60 (s, 1H), 4.36 (s, 2H), 2.56 – 2.49 (m, 4H), 1.22 (t, J = 7.5 Гц, 3H), 1.13 (t, J = 7.6 Гц, 3H) мд.

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ = 163.0, 155.2, 152.4, 139.9, 132.0, 114.7, 112.6, 111.3, 105.2, 24.1, 19.3, 14.2, 12.5 мд.

HRMS (ESI, m/z) рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_2^+ [\text{M}+\text{H}]^+$: 218.1176, найдено: 218.1174.

7.23 Эксперимент с изотопной меткой в растворителе

Смесь аминобензойной к-ты **1x** (1.0 экв., 0.2 ммоль, 27 мг), 4-(диметиламино)бензальдегида **15a** (1.0 экв., 0.2 ммоль, 30 мг), гекс-3-ина **2d** (2.0 экв., 0.4 ммоль), катализатора $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (5 мол.% Rh, 0.005 ммоль, 3.2 мг), окислителя $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.0 экв., 0.6 ммоль, 120 мг) и добавки $\text{AgBF}_4 \cdot \text{dioxane}$ (20 мол.%, 0.04 ммоль, 11.3 мг) растворили в метаноле- d_4 (3 мл) или в метаноле (3 мл) с добавкой воды- d_2 (400 мкл) в пробирке Шленка объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 8 часов. После охлаждения реакционной смеси растворитель удалили в вакууме, а к остатку добавили CH_2Cl_2 (10 мл). Образовавшийся осадок (в основном содержащий соли меди и серебра, а также металлы Cu (0) / Ag (0)) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2×5 мл). Растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1×15 см). В качестве элюента использовали смесь $\text{EtOAc}/\text{ПЭ}$ (1:1) для получения **18nxd** в виде бесцветного твердого вещества после удаления растворителя в вакууме. Отсутствие внедрения дейтерия в структуру молекулы

продукта детектировали при помощи ^1H ЯМР спектроскопии (сигнал С-Н группы инденового фрагмента и его интегральные интенсивности в спектрах были идентичны продукту реакции в метаноле).

7.24 Попытка прямого гидрирования **17nxd** в **18nxd** при стандартных условиях реакции

Смесь имина **17nxd** (1.0 экв., 0.2 ммоль, 93 мг), катализатора $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (5 мол.% Rh, 0.005 ммоль, 3.2 мг) и окислителя $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.0 или 2.0 экв.) растворили в метаноле (3 мл) в пробирке Шленка объемом 10 мл. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 8 часов. После охлаждения реакционной смеси растворитель удалили в вакууме, а к остатку добавили CH_2Cl_2 (10 мл). Образовавшийся осадок (в основном содержащий соли меди, а также металл Cu (0)) отделили центрифугированием в пенициллиновом флаконе и дополнительно его промыли CH_2Cl_2 (2×5 мл). Растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (1×15 см). В качестве элюента использовали EtOAc. В качестве единственного продукта был выделен непрореагировавший исходный имин **17nxd** (88 мг).

7.25 УФ-спектроскопия поглощения и испускания (флуоресценции)

Спектры поглощения регистрировали на двухлучевом УФ-видимом спектрофотометре Agilent Cary 300 в стандартной кварцевой кювете диаметром 1 см (Helma QS с фторопластовой пробкой). Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуорометре Agilent Cary Eclipse при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в стандартной кварцевой кювете диаметром 1 см. Наблюдаемая флуоресценция регистрировалась под прямым углом к возбуждающему лучу. Спектры флуоресценции были скорректированы с учетом неравномерности спектральной чувствительности детектора и нормализованы к интенсивности возбуждающего света, полученной на основе значений откалиброванного встроенного эталонного датчика. В качестве стандартов для измерения квантового выхода люминесценции были использованы фенантрен в этаноле (квантовый выход в стандартных условиях = 0.125 ± 0.007), сульфат хинина в 0.5 М водном растворе H_2SO_4 (квантовый выход в стандартных условиях = 0.55 ± 0.03), а также 9,10-дифенилантрацен в циклогексане (квантовый выход в стандартных условиях = 0.97 ± 0.03). Квантовый выход люминесценции рассчитывали с использованием уравнения:

$$\varphi_i = \varphi_0 \frac{(1 - 10^{-D_0}) \times S_i \times n_i^2}{(1 - 10^{-D_i}) \times S_0 \times n_0^2}$$

где ϕ_i и ϕ_0 - квантовые выходы люминесценции исследуемого образца и стандартного соединения соответственно; D_i и D_0 - оптическая плотность исследуемого образца и стандарта соответственно; S_i и S_0 - площади под кривыми спектров люминесценции исследуемого образца и стандарта соответственно; n_i и n_0 - показатели преломления растворителей исследуемого образца и стандартного раствора.

Для проведения измерения спектров поглощения и испускания использовались растворители со степенью очистки для ВЭЖХ (HPLC-grade) без дополнительной очистки. Концентрированные растворы (в MeCN и CH₂Cl₂) готовили и хранили в стеклянных флаконах, герметично закрытых крышками. Для измерения спектров поглощения и испускания в других растворителях разбавленные растворы ($1 \cdot 10^{-5}$ М) готовили путем разбавления высококонцентрированных растворов в CH₂Cl₂ ($1 \cdot 10^{-3}$ М) требуемым растворителем.

Для выявления эффекта агрегационно-индуцируемой эмиссии (AIE) разбавленные растворы ($1 \cdot 10^{-5}$ М) готовили путем разбавления высококонцентрированных растворов в ТГФ ($1 \cdot 10^{-3}$ М) требуемым количеством ТГФ и воды.

7.26 Квантово-химические расчеты

Оптимизация геометрии в основном состоянии S_0 была выполнена на уровне B3LYP/6-31G(d) с использованием программного обеспечения Gaussian 09 (редакция D.01) [216] с поправками на энергию сольватацию в дихлорметане (модель PCM). Оптимизированные структуры не содержали отрицательных частот. Оценка энергий вертикальных возбуждений на основе оптимизированной геометрии S_0 производилась при помощи TD-DFT расчетов на уровне B3LYP/6-31G(d). При расчетах были рассмотрены первые 10 синглетных и триплетных возбужденных состояний. Геометрии молекул в возбужденном состоянии S_1 и T_1 были оптимизированы с использованием метода TDA-DFT [217] на уровне B3LYP/6-31G(d).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1) Разработаны подходы управления эффективностью и селективностью реакции С-Н активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами в синтезе изокумаринов и полиароматических углеводов. 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.

Перспективы дальнейшего развития данной работы заключаются в более подробном изучении фотофизических свойств наиболее перспективных полученных соединений, в том числе на предмет наличия TADF-эффекта, с целью дальнейшего создания на их основе высокоэффективных OLED-устройств. Кроме того, обнаруженные в работе

теоретические закономерности и синтетические подходы могут найти применение в рациональном дизайне фотоактивных материалов с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helfrich W. Recombination radiation in anthracene crystals / W. Helfrich, W. G. Schneider // *Physical Review Letters*. — 1965. — Vol. 14, № 7. — P. 229.
2. Tang C. W. Organic electroluminescent diodes / C. W. Tang, S. A. VanSlyke // *Applied Physics Letters*. — 1987. — Vol. 51, № 12. — P. 913-915.
3. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence / H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu [et al.] // *Nature*. — 2012. — Vol. 492, № 7428. — P. 234-238.
4. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications / X. Liu, J. M. Cole, P. G. Waddell [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2012. — Vol. 116, № 1. — P. 727-737.
5. π -Expanded coumarins: synthesis, optical properties and applications / M. Tasior, D. Kim, S. Singha [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2015. — Vol. 3, № 7. — P. 1421-1446.
6. Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors / D. Cao, Z. Liu, P. Verwilt [et al.] // *Chemical Reviews*. — 2019. — Vol. 119, № 18. — P. 10403-10519.
7. Design, synthesis and application in analytical chemistry of photo-sensitive probes based on coumarin / G. Tian, Z. Zhang, H. Li [et al.] // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. — 2021. — Vol. 51, № 6. — P. 565-581.
8. Khan D. Coumarin-based fluorescent sensors / D. Khan, Shaily // *Applied Organometallic Chemistry*. — 2023. — Vol. 37, № 7. — P. e7138.
9. Li H. Coumarin-derived fluorescent chemosensors / H. Li, L. Cai, Z. Chen // *Advances in Chemical Sensors*. — 2012. — Vol. 1. — P. 121-150.
10. Katerinopoulos H. E. The coumarin moiety as chromophore of fluorescent ion indicators in biological systems / H. E. Katerinopoulos // *Current Pharmaceutical Design*. — 2004. — Vol. 10, № 30. — P. 3835-3852.
11. Bright polariton coumarin-based OLEDs operating in the ultrastrong coupling regime / A. Genco, A. Ridolfo, S. Savasta [et al.] // *Advanced Optical Materials*. — 2018. — Vol. 6, № 17. — P. 1800364.
12. A novel coumarin-based red fluorogen with AIE, self-assembly, and TADF properties / L. Q. Yan, Z. N. Kong, Y. Xia, Z. J. Qi // *New Journal of Chemistry*. — 2016. — Vol. 40, № 8. — P. 7061-7067.
13. Intramolecular locking and coumarin insertion: a stepwise approach for TADF design / S. Paredis, T. Cardeynals, S. Brebels [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2023. — Vol. 25, № 43. — P. 29842-29849.
14. Design, Synthesis, and Photophysical Characterization of Biocompatible Thermally Activated Delayed Fluorescent Carbazole-Coumarins for Sensing Applications / A. Cocco, S. Paniziutti, C. Olla [et al.] // *Chemistry—A European Journal*. — 2024. — Vol. 30, № 55. — P. e202401263.
15. Synthesis and characterization of SFX-based coumarin derivatives for OLEDs / H. Zhang, X. Liu, Y. Gong [et al.] // *Dyes and Pigments*. — 2021. — Vol. 185. — P. 108969.
16. Multiple-color AIE coumarin-based Schiff bases and potential application in yellow OLEDs / L. Yan, R. Li, W. Shen, Z. Qi // *Journal of Luminescence*. — 2018. — Vol. 194. — P. 151-155.
17. Investigation of novel carbazole-functionalized coumarin derivatives as organic luminescent materials / T. Yu, Z. Zhu, Y. Bao [et al.] // *Dyes and Pigments*. — 2017. — Vol. 147. — P. 260-269.
18. Efficient green coumarin dopants for organic light-emitting devices / M. T. Lee, C. K. Yen, W. P. Yang [et al.] // *Organic Letters*. — 2004. — Vol. 6, № 8. — P. 1241-1244.

19. Functional isocoumarin-containing polymers synthesized by rhodium-catalyzed oxidative polycoupling of aryl diacid and internal diyne / T. Han, H. Deng, Y. Y. Chris [et al.] // *Polymer Chemistry*. — 2016. — Vol. 7, № 14. — P. 2501-2510.
20. Rhodium (III)-catalysed decarbonylative annulation through C–H activation: Expedient access to aminoisocoumarins by weak coordination / S. Mayakrishnan, Y. Arun, N. U. Maheswari, P. T. Perumal // *Chemical Communications*. — 2018. — Vol. 54, № 84. — P. 11889-11892.
21. Palladium-catalyzed C–H arylation of coumarins with arylboronic acids / M. Shimizu, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2009. — Vol. 74, № 9. — P. 3478-3483.
22. Novel strategy to develop exciplex emitters for high-performance OLEDs by employing thermally activated delayed fluorescence materials / W. Liu, J. X. Chen, C. J. Zheng [et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2016. — Vol. 26, № 12. — P. 2002-2008.
23. Coumarin-based thermally activated delayed fluorescence emitters with high external quantum efficiency and low efficiency roll-off in the devices / J. X. Chen, W. Liu, C. J. Zheng [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2017. — Vol. 9, № 10. — P. 8848-8854.
24. Synthesis and photophysical properties of isocoumarin-based D- π -A systems / V. Pirovano, M. Marchetti, J. Carbonaro [et al.] // *Dyes and Pigments*. — 2020. — Vol. 173. — P. 107917.
25. Facile access to isocoumarin-based DAD triad: A thermally activated delayed-fluorescence host for efficient red phosphorescent OLEDs / S. Qian, H. Zhang, J. Lan, Z. Bin // *Organic Electronics*. — 2020. — Vol. 84. — P. 105792.
26. Ruthenium (II)-Catalyzed Homocoupling of Weakly Coordinating Sulfoxonium Ylides via C–H Activation/Annulations: Synthesis of Functionalized Isocoumarins / M. D. Zhou, Z. Peng, H. Wang [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2019. — Vol. 361, № 22. — P. 5191-5197.
27. Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes / K. H. Kim, S. Lee, C. K. Moon [et al.] // *Nature Communications*. — 2014. — Vol. 5, № 1. — P. 4769.
28. Origin of thermally activated delayed fluorescence in a donor–acceptor type emitter with an optimized nearly planar geometry / J. X. Chen, Y. F. Xiao, K. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2020. — Vol. 8, № 38. — P. 13263-13269.
29. A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence / W. Li, D. Liu, F. Shen [et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2012. — Vol. 22, № 13. — P. 2797-2803.
30. Rational Design of Coumarin-Based Hybridized Local and Charge-Transfer Blue Emitters for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes / Q. Xie, C. Liao, H. Liu [et al.] // *Chemistry—A European Journal*. — 2024. — Vol. 30, № 39. — P. e202401078.
31. Oxygen heterocyclic coumarin-based hybridized local and charge-transfer deep-blue emitters for solution-processed organic light-emitting diodes / Q. Xie, C. Liao, H. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2024. — Vol. 12, № 29. — P. 11085-11093. —
32. Sharma K. Pd (II)-catalyzed oxidative annulation via double C–H activations: synthesis and photophysical properties of bis-coumarins / K. Sharma, K. Neog, P. Gogoi // *Organic Letters*. — 2019. — Vol. 22, № 1. — P. 73-77.
33. Tani Y. Palladium-Catalyzed Double Carbonylative Cyclization of Benzoin: Synthesis and Photoluminescence of Bis-Ester-Bridged Stilbenes / Y. Tani, T. Ogawa // *Organic Letters*. — 2018. — Vol. 20, № 23. — P. 7442-7446.

34. Synthesis of 4-hydroxyindole fused isocoumarin derivatives and their fluorescence "Turn-off" sensing of Cu (II) and Fe (III) ions / S. Pathak, D. Das, A. Kundu [et al.] // RSC Advances. — 2015. — Vol. 5, № 22. — P. 17308-17318.
35. A novel fluorescent probe based on isocoumarin for Hg²⁺ and Fe³⁺ ions and its application in live-cell imaging / S. N. K. Elmas, Z. E. Dincer, A. S. Erturk [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2020. — Vol. 224. — P. 117402.
36. Tandem generation of isocoumarins in hollow microporous organic networks: nitrophenol sensing based on visible light / N. Park, K. C. Ko, H. W. Shin [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2016. — Vol. 4, № 21. — P. 8010-8014.
37. Pal S. Isocoumarin and its derivatives: An overview on their synthesis and applications / S. Pal, V. Chatare, M. Pal // Current Organic Chemistry. — 2011. — Vol. 15, № 5. — P. 782-800.
38. Ashraf Z. Metal-catalyzed synthesis of isocoumarin derivatives (microreview) / Z. Ashraf // Chemistry of Heterocyclic Compounds. — 2016. — Vol. 52. — P. 149-151.
39. Advances in transition-metal-catalyzed synthesis of 3-substituted isocoumarins / A. Saeed, M. Haroon, F. Muhammad [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. — 2017. — Vol. 834. — P. 88-103.
40. Saddiqa A. Isocoumarins and 3, 4-dihydroisocoumarins, amazing natural products: a review / A. Saddiqa, O. Çakmak, M. Usman // Turkish Journal of Chemistry. — 2017. — Vol. 41, № 2. — P. 153-178.
41. 1. Saikia P. Isocoumarins: General aspects and recent advances in their synthesis / P. Saikia, S. Gogoi // Advanced Synthesis & Catalysis. — 2018. — Vol. 360, № 11. — P. 2063-2075.
42. Isocoumarin / H. W. Johnston, C. E. Kaslow, A. Langsjoen, R. L. Shriner // The Journal of Organic Chemistry. — 1948. — Vol. 13, № 4. — P. 477-483.
43. Warnell J. L. The ozonolysis of indene in ethanol / J. L. Warnell, R. L. Shriner // Journal of the American Chemical Society. — 1957. — Vol. 79, № 12. — P. 3165-3167.
44. Barber J. A. A diastereoselective synthesis of the polyketide antibiotic citrinin using toluate anion chemistry / J. A. Barber, J. Staunton, M. R. Wilkinson // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. — 1986. — P. 2101-2109.
45. Singh H. N. A New Synthesis of a Naturally Occurring Isocoumarin. 3,4-Dimethyl-8-hydroxyisocoumarin (Oospolactone)(I) / H. N. Singh, R. P. Singh // ChemInform. — 1989. — Vol. 20, № 19.
46. Hauser F. M. A new procedure for regiospecific syntheses of benzopyran-1-ones / F. M. Hauser, V. M. Baghdanov // The Journal of Organic Chemistry. — 1988. — Vol. 53, № 20. — P. 4676-4681.
47. Kusumoto S. Acceptorless Dehydrogenation of C–C Single Bonds Adjacent to Functional Groups by Metal–Ligand Cooperation / S. Kusumoto, M. Akiyama, K. Nozaki // Journal of the American Chemical Society. — 2013. — Vol. 135, № 50. — P. 18726-18729.
48. Newman M. S. Reactions proceeding by bicyclic mechanisms / M. S. Newman, S. Mladenovic, L. K. Lala // Journal of the American Chemical Society. — 1968. — Vol. 90, № 3. — P. 747-750.
49. Studies in SRN1 series. Part 14. Direct synthesis of benzo [c] phenanthridines and benzo [c] phenanthridones via SRN1 reactions / R. Beugelmans, J. Chastanet, H. Ginsburg [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. — 1985. — Vol. 50, № 24. — P. 4933-4938.
50. Duval O. A convenient synthesis of 2-(2-furyl)-cycloalkanones: an application to benzo [c] phenanthridone ring formation / O. Duval, L. M. Gomès // Tetrahedron Letters. — 1988. — Vol. 29, № 26. — P. 3243-3246.

51. Total synthesis of ($\pm$)-mellein and ($\pm$)-ochracin / A. V. R. Rao, A. K. Singh, B. V. Rao, M. K. Reddy // *Heterocycles*. — 1994. — Vol. 37, № 3. — P. 1893-1896.
52. Korte D. E. Synthesis of isocoumarins, dihydroisocoumarins, and isoquinolones via π -allylnickel halide and π -olefin-palladium complexes / D. E. Korte, L. S. Hegedus, R. K. Wirth // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1977. — Vol. 42, № 8. — P. 1329-1336.
53. Five- and Six-Membered Nickelacyclic Carboxylates as Reagents for the Facile Synthesis of δ -Ketocarboxylic Acids, Isocoumarins, and 1, 3-Dicarbonyl Derivatives of Benzoic Acid / J. Langer, M. Gaertner, H. Goerls, D. Walther // *Synthesis*. — 2006. — № 16. — P. 2697-2706.
54. PtO₂/PTSA system catalyzed regioselective hydration of internal arylalkynes bearing electron withdrawing groups / H. P. Lin, N. Ibrahim, O. Provot [et al.] // *RSC Advances*. — 2018. — Vol. 8, № 21. — P. 11536-11542.
55. ortho-Induced transition-metal-free C-arylation cyclization reaction for the synthesis of polysubstituted isocoumarins / L. Liu, J. Hu, X. C. Wang [et al.] // *Tetrahedron*. — 2012. — Vol. 68, № 27-28. — P. 5391-5395.
56. Barry R. D. Isocoumarins. Developments since 1950 / R. D. Barry // *Chemical Reviews*. — 1964. — Vol. 64, № 3. — P. 229-260.
57. Novel, potent, and orally active substance P antagonists: synthesis and antagonist activity of N-benzylcarboxamide derivatives of pyrido [3, 4-b] pyridine / H. Natsugari, Y. Ikeura, Y. Kiyota [et al.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. — 1995. — Vol. 38, № 16. — P. 3106-3120.
58. Novel, potent, and selective phosphodiesterase 5 inhibitors: synthesis and biological activities of a series of 4-aryl-1-isoquinolinone derivatives / T. Ukita, Y. Nakamura, A. Kubo [et al.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. — 2001. — Vol. 44, № 13. — P. 2204-2218.
59. Stephens R. D. The substitution of aryl iodides with cuprous acetylides. A synthesis of tolanes and heterocyclics¹ / R. D. Stephens, C. E. Castro // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1963. — Vol. 28, № 12. — P. 3313-3315.
60. Castro C. E. Indoles, benzofurans, phthalides, and tolanes via copper (I) acetylides / C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1966. — Vol. 31, № 12. — P. 4071-4078.
61. Batu G. Synthesis of natural isocoumarins, artemidin and 3-propylisocoumarin / G. Batu, R. Stevenson // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1980. — Vol. 45, № 8. — P. 1532-1534.
62. 5-Nitroisocoumarins from tandem Castro–Stephens coupling—6-endo-dig cyclisation of 2-iodo-3-nitrobenzoic acid and arylethynes and ring-closure of methyl 2-alkynyl-3-nitrobenzoates with electrophiles / E. C. Woon, A. Dhami, M. F. Mahon, M. D. Threadgill // *Tetrahedron*. — 2006. — Vol. 62, № 20. — P. 4829-4837.
63. Synthesis of 3-aryl isocoumarins, including thunberginols A and B, unsymmetrical 3, 4-disubstituted isocoumarins, and 3-ylidenephthalides via iodolactonization of methyl 2-ynylbenzoates or the corresponding carboxylic acids / R. Rossi, A. Carpita, F. Bellina [et al.] // *Tetrahedron*. — 2003. — Vol. 59, № 12. — P. 2067-2081.
64. Palladium-catalyzed triethylammonium formate reduction of aryl triflates. A selective method for the deoxygenation of phenols / S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortari // *Tetrahedron Letters*. — 1986. — Vol. 27, № 45. — P. 5541-5544.
65. Isocoumarins as estrogen receptor beta selective ligands: Isomers of isoflavone phytoestrogens and their metabolites / M. De Angelis, F. Stossi, M. Waibel [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. — 2005. — Vol. 13, № 23. — P. 6529-6542.
66. Mehta S. Iodine/palladium approaches to the synthesis of polyheterocyclic compounds / S. Mehta, R. C. Larock // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2010. — Vol. 75, № 5. — P. 1652-1658.

67. Divergent syntheses of iodinated isobenzofuranones and isochromenones by iodolactonization of 2-alkynylbenzoic acids in ionic liquids / R. Mancuso, C. C. Pomelli, F. Malafronte [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2017. — Vol. 15, № 22. — P. 4831-4841.
68. Oliver M. A. The identity of 4-bromo-3-phenylisocoumarin. A facile preparation by bromolactonization of alkyl 2-(2-phenylethynyl) benzoates / M. A. Oliver, R. D. Gandour // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1984. — Vol. 49, № 3. — P. 558-559.
69. Yao T. Synthesis of isocoumarins and α -pyrones via electrophilic cyclization / T. Yao, R. C. Larock // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2003. — Vol. 68, № 15. — P. 5936-5942.
70. Condensed Heteroaromatic Ring Systems. VIII.: Synthesis of 3-Substituted Isocoumarins from o-Halobenzoic Acid Derivatives / T. Sakamoto, M. An-Naka, Y. Kondo, H. Yamanaka // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. — 1986. — Vol. 34, № 7. — P. 2754-2759.
71. Metal-free synthesis of 4-chloroisocoumarins by TMSCl-catalyzed NCS-induced chlorinative annulation of 2-alkynylaryloate esters / K. Norseeda, N. Chaisan, C. Thongsornkleeb [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2019. — Vol. 84, № 24. — P. 16222-16236.
72. Catalyst-free synthesis of borylated lactones from esters via electrophilic oxyboration / D. J. Faizi, A. Issaian, A. J. Davis, S. A. Blum // *Journal of the American Chemical Society*. — 2016. — Vol. 138, № 7. — P. 2126-2129.
73. Synthesis of 4-chloroisocoumarins via intramolecular halolactonization of o-alkynylbenzoates: PhICl₂-mediated C–O/C–Cl bond formation / L. Xing, Y. Zhang, B. Li, Y. Du // *Organic Letters*. — 2019. — Vol. 21, № 7. — P. 1989-1993.
74. In situ formation of RSCl/ArSeCl and their application to the synthesis of 4-chalcogenylisocoumarins/pyrones from o-(1-alkynyl) benzoates and (z)-2-alken-4-ynoates / L. Xing, Y. Zhang, B. Li, Y. Du // *Organic Letters*. — 2019. — Vol. 21, № 10. — P. 3620-3624.
75. Regioselective synthesis of isochromenones by iron (III)/PhSeSePh-mediated cyclization of 2-alkynylaryl esters / A. Speranca, B. Godoi, S. Pinton [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2011. — Vol. 76, № 16. — P. 6789-6797.
76. Facile synthesis of sulfenyl-substituted isocoumarins, heterocycle-fused pyrones and 3-(inden-1-ylidene) isobenzofuranones by FeCl₃-promoted regioselective annulation of o-(1-alkynyl) benzoates and o-(1-alkynyl) heterocyclic carboxylates with disulfides / Z. Li, J. Hong, L. Weng, X. Zhou // *Tetrahedron*. — 2012. — Vol. 68, № 5. — P. 1552-1559.
77. Construction of 4-(Methylthio) isochromenones Skeleton through Regioselective Intramolecular Cyclization of 2-Alkynylbenzoate Mediated by DMSO/[D6] DMSO and SOCl₂ / X. An, B. Zhang, X. Li [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2020. — Vol. 2020, № 7. — P. 852-859.
78. Synthesis of 4-Selanyl-And 4-Tellanyl-1 H-isochromen-1-ones Promoted by Diorganyl Dichalcogenides and Oxone / H. A. Goulart, J. S. Neto, A. M. Barcellos [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2021. — Vol. 86, № 20. — P. 14016-14027.
79. Shaikh S. A. Diselenide-and disulfide-mediated synthesis of isocoumarins / S. A. Shaikh, C. Venin, T. Wirth // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2010. — Vol. 2010, № 18. — P. 3465-3472.
80. Regiocontrolled Intramolecular Cyclizations of Carboxylic Acids to Carbon–Carbon Triple Bonds Promoted by Acid or Base Catalyst / M. Uchiyama, H. Ozawa, K. Takuma [et al.] // *Organic Letters*. — 2006. — Vol. 8, № 24. — P. 5517-5520.
81. Synthesis of isocoumarin via PTSA-catalyzed annulation of diarylalkynes / G. Le Bras, A. Hamze, S. Messaoudi [et al.] // *Synthesis*. — 2008. — № 10. — P. 1607-1611.
82. Tunable Synthesis of 3-Acyl-2-naphthols and 3-Substituted Isocoumarins via Jones Reagent Promoted Cascade Reactions of 2-(4-Hydroxy-but-1-ynyl) benzaldehydes / Y. He, X. Zhang,

- N. Shen, X. Fan // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2013. — Vol. 78, № 20. — P. 10178-10191.
83. Tovar J. D. Pyrylium salts via electrophilic cyclization: applications for novel 3-arylisoquinoline syntheses / J. D. Tovar, T. M. Swager // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1999. — Vol. 64, № 17. — P. 6499-6504.
 84. Solid-phase synthesis of isocoumarins: a traceless halocyclization approach / M. Peuchmaur, V. Lisowski, C. Gandreuil [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2009. — Vol. 74, № 11. — P. 4158-4165.
 85. Li Y. (Trifluoromethyl) thiolation of 2-Alkynylbenzoates: An Efficient Route to 4-[(Trifluoromethyl) thio]-1H-isochromen-1-ones / Y. Li, G. Li, Q. Ding // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2014. — Vol. 2014, № 23. — P. 5017-5022.
 86. Soltani Y. Stoichiometric and catalytic C–C and C–H bond formation with B(C₆F₅)₃ via cationic intermediates / Y. Soltani, L. C. Wilkins, R. L. Melen // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2017. — Vol. 56, № 39. — P. 11995-11999.
 87. Park J. H. NHC-catalyzed oxidative cyclization reactions of 2-alkynylbenzaldehydes under aerobic conditions: synthesis of O-heterocycles / J. H. Park, S. V. Bhilare, S. W. Youn // *Organic Letters*. — 2011. — Vol. 13, № 9. — P. 2228-2231.
 88. Novel One-pot Synthesis of Polysubstituted Isocoumarins from Arynes and Trifluoroacetylated β -Diketones / K. Okuma, K. Hirano, Y. Tanabe [et al.] // *Chemistry Letters*. — 2014. — Vol. 43, № 4. — P. 492-494.
 89. Coumarin to isocoumarin: one-pot synthesis of 3-substituted isocoumarins from 4-hydroxycoumarins and benzyne precursors / K. Neog, D. Dutta, B. Das, P. Gogoi // *Organic Letters*. — 2017. — Vol. 19, № 3. — P. 730-733.
 90. Hennessy E. J. A general and mild copper-catalyzed arylation of diethyl malonate / E. J. Hennessy, S. L. Buchwald // *Organic Letters*. — 2002. — Vol. 4, № 2. — P. 269-272.
 91. Assembly of isoquinolines via CuI-catalyzed coupling of β -Keto esters and 2-halobenzylamines / B. Wang, B. Lu, Y. Jiang [et al.] // *Organic Letters*. — 2008. — Vol. 10, № 13. — P. 2761-2763.
 92. An efficient one-pot copper-catalyzed approach to isoquinolin-1 (2 H)-one derivatives / F. Wang, H. Liu, H. Fu [et al.] // *Organic Letters*. — 2009. — Vol. 11, № 11. — P. 2469-2472.
 93. Lu J. Copper-catalyzed cascade synthesis of alkyl 6-aminobenzimidazo [2, 1-a] isoquinoline-5-carboxylates / J. Lu, H. Fu // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2011. — Vol. 76, № 11. — P. 4600-4605.
 94. Bruggink A. A study of the copper-catalysed direct arylation of β -dicarbonyl compounds with 2-bromobenzoic acids / A. Bruggink, A. McKillop // *Tetrahedron*. — 1975. — Vol. 31, № 20. — P. 2607-2619.
 95. McKillop A. Copper-Catalysed Direct Arylation of α -Substituted β -Dicarbonyl Compounds with 2-Bromobenzoic Acid / A. McKillop, D. P. Rao // *Synthesis*. — 1977. — Vol. 1977, № 11. — P. 759-760.
 96. Cai S. Assembly of 3-substituted isocoumarins via a CuI-catalyzed domino coupling/addition/deacylation process / S. Cai, F. Wang, C. Xi // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — Vol. 77, № 5. — P. 2331-2336.
 97. Total Synthesis of Elmenols A and B and Related Rearranged Angucyclinones / V. A. Ikonnikova, P. N. Solov'yev, S. S. Terekhov [et al.] // *ChemistrySelect*. — 2021. — Vol. 6, № 42. — P. 11775-11778.

98. Tandem Reactions Leading to Benzo [c] chromen-6-ones and 3-Substituted Isocoumarins / X. Fan, Y. He, L. Cui [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — Vol. 2012, № 28. — P. 5480-5486.
99. Cai S. Synthesis of 3-substituted isocoumarin derivatives via CuI-catalyzed reaction of o-bromobenzamides with 1, 3-diketones / S. Cai, F. Wang, C. Xi // *Synthesis*. — 2012. — Vol. 44, № 12. — P. 1892-1897.
100. Synthesis of isocoumarin derivatives via the copper-catalyzed tandem sequential cyclization of 2-halo-N-phenyl benzamides and acyclic 1, 3-diketones / V. Kavala, C. C. Wang, D. K. Barange [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — Vol. 77, № 11. — P. 5022-5029.
101. Copper nanoparticles catalyzed economical synthesis of 3-substituted isocoumarins from 2-chlorobenzoic acids/amides and 1, 3-diketones / X. Wang, C. Wu, Y. Sun, X. Yao // *Tetrahedron Letters*. — 2017. — Vol. 58, № 32. — P. 3164-3167.
102. Green heterocycle synthesis, isochromenones and artemidin / T. A. Bryson, J. J. Stewart, J. M. Gibson [et al.] // *Green Chemistry*. — 2003. — Vol. 5, № 2. — P. 174-176.
103. Synthesis of 3-Substituted Isocoumarins via a Cascade Intramolecular Ullmann-Type Coupling–Rearrangement Process / Z. Y. Ge, X. D. Fei, T. Tang [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — Vol. 77, № 13. — P. 5736-5743.
104. Liang Y. Cy₂NH· HX-promoted cyclizations of o-(alk-1-ynyl) benzoates and (Z)-alk-2-en-4-ynoate with copper halides to synthesize isocoumarins and α -pyrone / Y. Liang, Y. X. Xie, J. H. Li // *Synthesis*. — 2007. — Vol. 2007, № 3. — P. 400-406.
105. Hellal M. 6-endo-dig Cyclization of heteroarylesters to alkynes promoted by Lewis acid catalyst in the presence of Brønsted acid / M. Hellal, J. J. Bourguignon, F. J. J. Bihel // *Tetrahedron Letters*. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 62-65.
106. Synthesis of isocoumarins via Pd/C-mediated reactions of o-iodobenzoic acid with terminal alkynes / V. Subramanian, V. R. Batchu, D. Barange, M. Pal // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2005. — Vol. 70, № 12. — P. 4778-4783.
107. Copper-catalyzed preparation of γ -alkylidenebutenolides and isocoumarins under mild palladium-free conditions / S. Inack-Ngi, G. Pilet, A. Jutand [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2009. — Vol. 351, № 5. — P. 779-788.
108. Regioselective One-Pot Synthesis of Isocoumarins and Phthalides from 2-Iodobenzoic Acids and Alkynes by Temperature Control / M. R. Kumar, F. M. Irudayanathan, J. H. Moon, S. Lee // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2013. — Vol. 355, № 16. — P. 3221-3230.
109. Cu-catalyzed coupling-cyclization in PEG 400 under ultrasound: a highly selective and greener approach towards isocoumarins / R. G. Chary, G. R. Reddy, Y. S. S. Ganesh [et al.] // *RSC Advances*. — 2013. — Vol. 3, № 25. — P. 9641-9644.
110. Guo X. X. Synthesis of isocoumarin derivatives by copper-catalyzed addition of o-halobenzoic acids to active internal alkynes / X. X. Guo // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2013. — Vol. 78, № 4. — P. 1660-1664.
111. Chen X. Copper-catalyzed one-pot reactions of acetyl chloride, o-halobenzoic acids and Wittig reagents toward 3-methyl isocoumarin synthesis / X. Chen, Y. Liu // *RSC Advances*. — 2017. — Vol. 7, № 60. — P. 37839-37843.
112. Yoo W. J. Synthesis of isocoumarins through three-component couplings of alkynes, terminal alkynes, and carbon dioxide catalyzed by an NHC–copper complex / W. J. Yoo, T. V. Q. Nguyen, S. Kobayashi // *Angewandte Chemie*. — 2014. — Vol. 126, № 38. — P. 10377-10381.
113. Ogawa Y. γ -ALKYLIDENEBUTENOLIDES, AND γ -ALKYLIDENEBUTYRO / Y. Ogawa, M. Mamno, T. Wakamatsu // *Heterocycles*. — 1995. — Vol. 41, № 11. — P. 2587-2590.

114. Ogawa Y. Efficient synthesis of naturally occurring ligustilide / Y. Ogawa, M. Maruno, T. Wakamatsu // *Synlett*. — 1995. — Vol. 1995, № 8. — P. 871-872.
115. Regioselective synthesis of natural and unnatural (Z)-3-(1-alkylidene) phthalides and 3-substituted isocoumarins starting from methyl 2-hydroxybenzoates / F. Bellina, D. Ciucci, P. Vergamini, R. Rossi // *Tetrahedron*. — 2000. — Vol. 56, № 16. — P. 2533-2545.
116. Product Selectivity Control in the Heteroannulation of o-(1-Alkynyl) benzamides / G. Bianchi, M. Chiarini, F. Marinelli [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2010. — Vol. 52, № 1. — P. 136-142.
117. On-water silver (I)-catalyzed cycloisomerization of acetylenic free amines/amides towards 7-azaindole/indole/isoquinolone derivatives / H. Sun, L. Xiao, W. Li [et al.] // *Synthesis*. — 2017. — Vol. 49, № 21. — P. 4845-4852.
118. p-TSA-Based DESs as "Active Green Solvents" for Microwave Enhanced Cyclization of 2-Alkynyl-(hetero)-arylcarboxylates: an Alternative Access to 6-Substituted 3, 4-Fused 2-Pyranones / F. Curti, M. Tiecco, V. Pirovano [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2019. — Vol. 2019, № 9. — P. 1904-1914.
119. Gianni J. Silver triflate/p-TSA co-catalysed synthesis of 3-substituted isocoumarins from 2-alkynylbenzoates / J. Gianni, V. Pirovano, G. Abbiati // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2018. — Vol. 16, № 17. — P. 3213-3219.
120. Modular synthesis of 3-substituted isocoumarins via silver-catalyzed aerobic oxidation/6-endo heterocyclization of ortho-alkynylbenzaldehydes / H. Wu, Y. C. Wang, A. Shatskiy [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2021. — Vol. 19, № 30. — P. 6657-6664.
121. Santhi J. An Unusual Conversion of 2-(Alkynonyl) Alkynylbenzenes to Isocoumarins by a Retro-Favorskii-like Degradation / J. Santhi, B. Baire // *Chemistry—An Asian Journal*. — 2019. — Vol. 14, № 18. — P. 3161-3165.
122. Panda N. Synthesis of isocoumarins via silver (I)-mediated annulation of enol esters / N. Panda, P. Mishra, I. Mattan // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2016. — Vol. 81, № 3. — P. 1047-1056.
123. Room temperature Au (I)-catalyzed exo-selective cycloisomerization of acetylenic acids: an entry to functionalized γ -lactones / E. Genin, P. Y. Toullec, S. Antoniotti [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2006. — Vol. 128, № 10. — P. 3112-3113.
124. Cycloisomerization of γ - and δ -acetylenic acids catalyzed by gold (I) chloride / E. Marchal, P. Uriac, B. Legouin, [et al.] // *Tetrahedron*. — 2007. — Vol. 63, № 40. — P. 9979-9990.
125. Feng Y. Studies toward the unique pederin family member psymberin: full structure elucidation, two alternative total syntheses, and analogs / Y. Feng, X. Jiang, J. K. De Brabander // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, № 41. — P. 17083-17093.
126. Quach R. Total synthesis of the resorcylic acid lactone spiroketal citreoviranol / R. Quach, D. P. Furkert, M. A. Brimble // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2016. — Vol. 81, № 18. — P. 8343-8350.
127. Gold (I)-catalyzed cyclization for the synthesis of 8-hydroxy-3-substituted isocoumarins: Total synthesis of exserolide F / N. A. Mallampudi, G. S. Reddy, S. Maity, D. K. Mohapatra // *Organic Letters*. — 2017. — Vol. 19, № 8. — P. 2074-2077.
128. Catalyzed catalysis using carbophilic Lewis acidic gold and Lewis basic palladium: synthesis of substituted butenolides and isocoumarins / Y. Shi, K. E. Roth, S. D. Ramgren, S. A. Blum // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131, № 50. — P. 18022-18023.
129. Al-Amin M. Selectivity, compatibility, downstream functionalization, and silver effect in the gold and palladium dual-catalytic synthesis of lactones / M. Al-Amin, J. S. Johnson, S. A. Blum // *Organometallics*. — 2014. — Vol. 33, № 19. — P. 5448-5456.

130. Assembly of fused indenenes via Au (I)-catalyzed C1–C5 cyclization of enediynes bearing an internal nucleophile / Q. Hou, Z. Zhang, F. Kong [et al.] // *Chemical Communications*. — 2013. — Vol. 49, № 7. — P. 695-697.
131. Photopromoted Entry to Benzothiophenes, Benzoselenophenes, 3H-Indoles, Isocoumarins, Benzosultams, and (Thio) flavones by Gold-Catalyzed Arylative Heterocyclization of Alkynes / B. Alcaide, P. Almendros, E. Busto [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2017. — Vol. 359, № 15. — P. 2640-2652.
132. Cooperative photoredox/gold catalysed cyclization of 2-alkynylbenzoates with arenediazonium salts: synthesis of 3, 4-disubstituted isocoumarins / V. Pirovano, E. Brambilla, G. Fanciullacci, G. Abbiati // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2022. — Vol. 20, № 41. — P. 8065-8070.
133. Sashida H. Palladium-catalyzed intramolecular cyclization of o-ethynylbenzoic acids and o-ethynylbenzamides: Preparation of isocoumarins and isoquinolin-1-ones / H. Sashida, A. Kawamukai // *Synthesis*. — 1999. — Vol. 1999, № 7. — P. 1145-1148.
134. A convenient metal-free synthesis of (E)-3-styrylisocoumarins through annulation of (E)-1, 4-diarylenynes / G. Zhao, L. Z. Yuan, M. Roudier [et al.] // *Synthesis*. — 2016. — Vol. 48, № 19. — P. 3382-3392.
135. Kundu N. G. Synthesis of phthalides through palladium-catalysed heteroannulation of acetylenic compounds / N. G. Kundu, M. Pal // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. — 1993. — № 1. — P. 86-88.
136. Palladium-catalyzed synthesis of stereodefined 3-[(1, 1-unsymmetrically disubstituted) methylidene] isobenzofuran-1 (3H)-ones and stereodefined 5-[(1, 1-unsymmetrically disubstituted) methylidene] furan-2 (5H)-ones / R. Rossi, F. Bellina, M. Biagetti [et al.] // *Tetrahedron Letters*. — 2000. — Vol. 41, № 27. — P. 5281-5286.
137. Wang H. Palladium (II)-catalyzed tandem annulation reaction of o-alkynylbenzoates with methyl vinyl ketone for the synthesis of isocoumarins / H. Wang, X. Han, X. Lu // *Tetrahedron*. — 2013. — Vol. 69, № 40. — P. 8626-8631.
138. Oxypalladation initiating the oxidative Heck reaction with alkenyl alcohols: Synthesis of isocoumarin-alkanones / M. Zheng, L. Huang, Q. Tong [et al.] // *Organic Letters*. — 2016. — Vol. 18, № 10. — P. 2475-2478.
139. Palladium-catalyzed cascade cyclization–oxidative olefination of tert-butyl 2-alkynylbenzoates / P. Zhao, D. Chen, G. Song [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — Vol. 77, № 3. — P. 1579-1584.
140. Palladium (II)-Catalyzed Direct Access to Indeno [1, 2-c] isochromen-5 (11H)-Ones via Intramolecular Oxypalladation-Initiated Cascade Process / M. Karuppasamy, B. S. Vachan, T. Jandial [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2020. — Vol. 362, № 13. — P. 2716-2724.
141. Liao H. Y. Synthesis of isocoumarins from o-iodobenzoic acid and terminal acetylenes mediated by palladium complexes and zinc chloride / H. Y. Liao, C. H. Cheng // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1995. — Vol. 60, № 12. — P. 3711-3716.
142. Alkyne reactions with arylpalladium compounds / W. Tao, L. J. Silverberg, A. L. Rheingold, R. F. Heck // *Organometallics*. — 1989. — Vol. 8, № 11. — P. 2550-2559.
143. Synthesis of aromatic heterocycles via palladium-catalyzed annulation of internal alkynes / R. C. Larock, E. K. Yum, M. J. Doty, K. K. Sham // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1995. — Vol. 60, № 11. — P. 3270-3271.

144. Larock R. C. Synthesis of isocoumarins and α -pyrones via palladium-catalyzed annulation of internal alkynes / R. C. Larock, M. J. Doty, X. Han // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1999. — Vol. 64, № 24. — P. 8770-8779.
145. Palladium colloid stabilized by block copolymer micelles as an efficient catalyst for reactions of C–C and C–heteroatom bond formation / I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, A. E. Litvinov [et al.] // *Organometallics*. — 2006. — Vol. 25, № 1. — P. 154-158.
146. Palladium-catalyzed annulation of internal alkynes in aqueous medium / W. J. Ang, C. H. Tai, L. C. Lo, Y. Lam // *RSC Advances*. — 2014. — Vol. 4, № 10. — P. 4921-4929.
147. Synthesis of 3-substituted isocoumarins through acyloxypalladation of o-alkenylbenzoic acids / T. Minami, A. Nishimoto, Y. Nakamura, M. Hanaoka // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. — 1994. — Vol. 42, № 8. — P. 1700-1702.
148. Synthesis of isocoumarins and α -pyrones via tandem Stille reaction/heterocyclization / K. Cherry, J. L. Parrain, J. Thibonnet [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2005. — Vol. 70, № 17. — P. 6669-6675.
149. Chakravarty M. Palladium-catalyzed coupling of allenylphosphonates, phenylallenes, and allenyl esters: Remarkable salt effect and routes to novel benzofurans and isocoumarins / M. Chakravarty, K. C. Kumara Swamy // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1996. — Vol. 61, № 18. — P. 6129-6135.
150. Zhang S. L. Divergent synthesis of indoles, oxindoles, isocoumarins and isoquinolinones by general Pd-catalyzed retro-aldol/ α -arylation / S. L. Zhang, Z. L. Yu // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2016. — Vol. 14, № 44. — P. 10511-10515.
151. Pd-catalyzed/iodide-promoted α -arylation of ketones for the regioselective synthesis of isocoumarins / A. Casnati, R. Maggi, G. Maestri [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2017. — Vol. 82, № 15. — P. 8296-8303.
152. Tadd A. C. Palladium-catalyzed aryl halide carbonylation–intramolecular O-enolate acylation: efficient isocoumarin synthesis, including the synthesis of thunberginol A / A. C. Tadd, M. R. Fielding, M. C. Willis // *Chemical Communications*. — 2009. — № 44. — P. 6744-6746.
153. Frutos-Pedreño R. 2-Arylacetamides as Versatile Precursors for 3-Aminoisocoumarin and Homophthalimide Derivatives: Palladium-Catalyzed Cascade Double Carbonylation Reactions / R. Frutos-Pedreño, J. A. García-López // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2016. — Vol. 358, № 16. — P. 2692-2700.
154. Palladium-catalyzed carbonylative synthesis of isocoumarins and phthalides by using phenyl formate as a carbon monoxide source / Q. Yuan, Z. B. Chen, F. L. Zhang, Y. M. Zhu // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2017. — Vol. 15, № 7. — P. 1628-1635.
155. Palladium-catalyzed synthesis of isocoumarins and phthalides via tert-butyl isocyanide insertion / X. D. Fei, Z. Y. Ge, T. Tang [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — Vol. 77, № 22. — P. 10321-10328.
156. Oxidative Cross-Coupling of N-(2 ‘-Phenylphenyl) benzene-sulfonamides or Benzoic and Naphthoic Acids with Alkenes Using a Palladium–Copper Catalyst System under Air / M. Miura, T. Tsuda, T. Satoh [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1998. — Vol. 63, № 15. — P. 5211-5215.
157. One-step synthesis of isocoumarins and 3-benzylidenephthalides via ligandless Pd-catalyzed oxidative coupling of benzoic acids and vinylarenes / D. Nandi, D. Ghosh, S. J. Chen [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2013. — Vol. 78, № 7. — P. 3445-3451.
158. Palladium-catalyzed sequential nucleophilic addition/oxidative annulation of bromoalkynes with benzoic acids to construct functionalized isocoumarins / G. Jiang, J. Li, C. Zhu [et al.] // *Organic Letters*. — 2017. — Vol. 19, № 17. — P. 4440-4443.

159. Chen G. Palladium-catalyzed annulation via acyl C–H bond activation / G. Chen, Y. Yu, X. Huang // *Synlett*. — 2018. — Vol. 29, № 16. — P. 2087-2092.
160. InBr₃-promoted divergent approach to polysubstituted indoles and quinolines from 2-ethynylanilines: switch from an intramolecular cyclization to an intermolecular dimerization by a type of terminal substituent group / N. Sakai, K. Annaka, A. Fujita [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2008. — Vol. 73, № 11. — P. 4160-4165.
161. Synthesis of isocoumarins: Rhenium complex-catalyzed cyclization of 2-ethynylbenzoic acids / R. Umeda, S. Yoshikawa, K. Yamashita, Y. Nishiyama // *Heterocycles*. — 2015. — Vol. 91, № 11. — P. 2172-2179.
162. Kajita Y. Nickel-catalyzed decarbonylative addition of anhydrides to alkynes / Y. Kajita, T. Kurahashi, S. Matsubara // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, № 51. — P. 17226-17227.
163. Synthesis of (1 H)-Isochromen-1-imines by Nickel-catalyzed Reaction of 2-Iodobenzamides with Alkynes / T. Miura, K. Hiraga, T. Toyoshima [et al.] // *Chemistry Letters*. — 2012. — Vol. 41, № 8. — P. 798-800.
164. Matsuura A. Nickel-catalyzed CF/OH [4+ 2] Annulation of ortho-Fluoro Aromatic Carboxylic Acids with Alkynes / A. Matsuura, N. Chatani // *Chemistry Letters*. — 2021. — Vol. 50, № 12. — P. 1990-1992.
165. New method for the synthesis of lactones via Nickel-catalyzed isocyanides insertion / X. D. Fei, T. Tang, Z. Y. Ge, Y. M. Zhu // *Synthetic Communications*. — 2013. — Vol. 43, № 24. — P. 3262-3271.
166. Iridium-Catalyzed Cycloisomerization of Alkynoic Acids: Synthesis of Unsaturated Lactones / Y. Huang, X. Zhang, X. Q. Dong, X. Zhang // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2020. — Vol. 362, № 4. — P. 782-788.
167. Ueura K. Rhodium-and iridium-catalyzed oxidative coupling of benzoic acids with alkynes via regioselective C–H bond cleavage / K. Ueura, T. Satoh, M. Miura // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2007. — Vol. 72, № 14. — P. 5362-5367.
168. Cp* IrIII-catalyzed oxidative coupling of benzoic acids with alkynes / D. A. Frasco, C. P. Lilly, P. D. Boyle, E. A. Ison // *ACS Catalysis*. — 2013. — Vol. 3, № 10. — P. 2421-2429.
169. Mandal R. Cp* Co (III)-catalyzed annulation of carboxylic acids with alkynes / R. Mandal, B. Sundararaju // *Organic Letters*. — 2017. — Vol. 19, № 10. — P. 2544-2547.
170. Oxidative Annulation of Arenecarboxylic and Acrylic Acids with Alkynes under Ambient Conditions Catalyzed by an Electron-Deficient Rhodium (III) Complex / E. Kudo, Y. Shibata, M. Yamazaki [et al.] // *Chemistry—A European Journal*. — 2016. — Vol. 22, № 40. — P. 14190-14194.
171. Ueura K. An efficient waste-free oxidative coupling via regioselective C–H bond cleavage: Rh/Cu-catalyzed reaction of benzoic acids with alkynes and acrylates under air / K. Ueura, T. Satoh, M. Miura // *Organic Letters*. — 2007. — Vol. 9, № 7. — P. 1407-1409.
172. Rhodium-Promoted C–H Activation/Annulation between DNA-Linked Terminal Alkyne and Aromatic Acid: A Finding from the Selection Outcomes / Y. Lv, M. Wu, W. Lu [et al.] // *Organic Letters*. — 2024. — Vol. 26, № 23. — P. 4958-4962.
173. Nguyen T. T. Cobalt-Catalyzed Coupling of Benzoic Acid C–H Bonds with Alkynes, Styrenes, and 1, 3-Dienes / T. T. Nguyen, L. Grigorjeva, O. Daugulis // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2018. — Vol. 57, № 6. — P. 1688-1691.
174. Electrocatalytic C–H Activation / N. Sauermann, T. H. Meyer, Y. Qiu, L. Ackermann // *ACS Catalysis*. — 2018. — Vol. 8, № 8. — P. 7086-7103.

175. Electrooxidative iridium-catalyzed regioselective annulation of benzoic acids with internal alkynes / Q. L. Yang, H. W. Jia, Y. Liu [et al.] // *Organic Letters*. — 2021. — Vol. 23, № 4. — P. 1209-1215.
176. Electrochemical C–H/N–H activation by water-tolerant cobalt catalysis at room temperature / C. Tian, L. Massignan, T. H. Meyer, L. Ackermann // *Angewandte Chemie*. — 2018. — Vol. 130, № 9. — P. 2407-2411.
177. Rhodium (III)-Catalyzed, C–H Activated Annulation to Form Isocoumarins and α -Pyrone using the O–N Bond as an Internal Oxidant / X. G. Li, K. Liu, G. Zou, P. N. Liu // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2014. — Vol. 356, № 7. — P. 1496-1500.
178. Mo J. Rhodium (III)-Catalyzed C–H Activation/Alkyne Annulation by Weak Coordination of Peresters with O–O Bond as an Internal Oxidant / J. Mo, L. Wang, X. Cui // *Organic Letters*. — 2015. — Vol. 17, № 20. — P. 4960-4963.
179. Rhodium-Catalyzed Selective C (sp²)-H Activation/Annulation of tert-Butyl Benzoyloxycarbamates with 1, 3-Diynes: A One Step Access to Alkynylated Isocoumarins and Bis-Isocoumarins / B. V. Pati, S. K. Banjare, G. K. Das Adhikari [et al.] // *Organic Letters*. — 2022. — Vol. 24, № 31. — P. 5651-5656.
180. N–O bond as external oxidant in group 9 Cp* M (III)-catalyzed oxidative C–H coupling reactions / X. G. Liu, H. Gao, S. S. Zhang [et al.] // *ACS Catalysis*. — 2017. — Vol. 7, № 8. — P. 5078-5086.
181. Rh (III)-catalyzed oxidative coupling of benzoic acids with geminal-substituted vinyl acetates: synthesis of 3-substituted isocoumarins / M. Zhang, H. J. Zhang, T. Han [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2015. — Vol. 80, № 1. — P. 620-627.
182. Rh (III)-catalyzed C–H activation/cyclization of benzamides and diazo compounds to form isocoumarins and α -pyrones / X. G. Li, M. Sun, K. Liu [et al.] // *Chemical Communications*. — 2015. — Vol. 51, № 12. — P. 2380-2383.
183. Synthesis of isocoumarins from cyclic 2-diazo-1, 3-diketones and benzoic acids via Rh (III)-Catalyzed C–H activation and esterification / C. Yang, X. He, L. Zhang [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2017. — Vol. 82, № 4. — P. 2081-2088.
184. Rh (III)-catalyzed CH activation of primary benzamides and tandem cyclization with cyclic 2-diazo-1, 3-diketones for the synthesis of isocoumarins / X. He, G. Han, Y. Zuo, Y. Shang // *Tetrahedron*. — 2018. — Vol. 74, № 49. — P. 7082-7088.
185. Dong G. Rh (III)-catalyzed annulation of Boc-protected benzamides with diazo compounds: approach to isocoumarins / G. Dong, C. Li, H. Liu // *Molecules*. — 2019. — Vol. 24, № 5. — P. 937.
186. Synthetic and Computational Studies on RhIII-Catalyzed Redox-Neutral Cascade of Carbenoid Functionalization and Dephosphonylative Annulation / S. Bera, P. Mondal, D. Sarkar [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2021. — Vol. 86, № 10. — P. 7069-7077.
187. Rh-catalyzed coupling of acrylic/benzoic acids with α -diazocarbonyl compounds: An alternative route for α -pyrones and isocoumarins / C. Hong, S. Yu, Z. Liu, Y. Zhang // *Organic Letters*. — 2022. — Vol. 24, № 3. — P. 815-820.
188. Rhodium (III)-catalyzed chemodivergent annulations between N-methoxybenzamides and sulfoxonium ylides via C–H activation / Y. Xu, G. Zheng, X. Yang, X. Li // *Chemical Communications*. — 2018. — Vol. 54, № 6. — P. 670-673.
189. Catalytic formation of α -aryl ketones by C–H functionalization with cyclic alkenyl carbonates and one-pot synthesis of isocoumarins / Y. Hara, S. Onodera, T. Kochi, F. Kakiuchi // *Organic Letters*. — 2015. — Vol. 17, № 19. — P. 4850-4853.

190. Concise Synthesis of Isocoumarins through Rh-Catalyzed Direct Vinylene Annulation: Scope and Mechanistic Insight / G. Mihara, K. Ghosh, Y. Nishii, M. Miura // *Organic Letters*. — 2020. — Vol. 22, № 14. — P. 5706–5711.
191. Regioselective synthesis of isochromenones by iron (III)/PhSeSePh-mediated cyclization of 2-alkynylaryl esters / A. Speranca, B. Godoi, S. Pinton, [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2011. — Vol. 76, № 16. — P. 6789–6797.
192. Versatile synthesis of isocoumarins and α -pyrones by ruthenium-catalyzed oxidative C–H/O–H bond cleavages / L. Ackermann, J. Pospech, K. Graczyk, K. Rauch // *Organic Letters*. — 2012. — Vol. 14, № 3. — P. 930–933.
193. Electrooxidative ruthenium-catalyzed C–H/O–H annulation by weak O-coordination / Y. Qiu, C. Tian, L. Massignan [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2018. — Vol. 57, № 20. — P. 5818–5822.
194. Ruthenium (II)-Catalyzed C–H Activation/Alkyne Annulation by Weak Coordination with O₂ as the Sole Oxidant / S. Warratz, C. Kornhaass, A. Cajaraville [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — Vol. 54, № 18. — P. 5513–5517.
195. A Strategy for Site- and Chemoselective C–H Alkenylation through Osmaelectrooxidative Catalysis / I. Choi, A. M. Messinis, X. Hou, L. Ackermann // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2021. — Vol. 60, № 52. — P. 27005–27012.
196. Brodzka A. Dual Activity of Grubbs-Type Catalyst in the Transvinilation of Carboxylic Acids and Ring-Closing Metathesis Reactions / A. Brodzka, D. Koszelewski, R. Ostaszewski // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2020. — Vol. 85, № 23. — P. 15305–15313.
197. Loginov D. A. Rhodacarboranes as catalysts for oxidative coupling of benzoic acid with diphenylacetylene / D. A. Loginov, A. O. Belova, A. R. Kudinov // *Russian Chemical Bulletin*. — 2014. — Vol. 63. — P. 983–986.
198. Connelly N. G. Chemical redox agents for organometallic chemistry / N. G. Connelly, W. E. Geiger // *Chemical Reviews*. — 1996. — Vol. 96, № 2. — P. 877–910.
199. Loginov D. A. Synthesis and fluorescence of 3, 4, 6, 7, 8, 9-hexaphenyl-1H-benzo [g] isochromen-1-one / D. A. Loginov, A. P. Molotkov, N. E. Shepel // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 2018. — Vol. 867. — P. 67–70.
200. Preparation of monoalkyl terephthalates: An overview / E. D. Chenot, D. Bernardi, A. Comel, G. Kirsch // *Synthetic Communications*. — 2007. — Vol. 37, № 3. — P. 483–490.
201. Room Temperature Decarboxylative and Oxidative [2+ 2+ 2] Annulation of Benzoic Acids with Alkynes Catalyzed by an Electron-Deficient Rhodium (III) Complex / Y. Honjo, Y. Shibata, E. Kudo [et al.] // *Chemistry—A European Journal*. — 2018. — № 2. — P. 317–321.
202. Easy Access to Versatile Catalytic Systems for C–H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium (III) Complexes / V. B. Kharitonov, S. A. Runikhina, Y. V. Nelyubina [et al.] // *Chemistry—A European Journal*. — 2021. — № 42. — P. 10903–10912.
203. Kinder, M. A. Solid state photochemistry of isocoumarins and isothiocoumarins / M. A. Kinder, J. Kopf, P. Margaretha // *Tetrahedron*. — 2000. — V. 56, № 36. — P. 6763–6767.
204. Effect of Alkoxy Substituents on the Regioselectivity of Catalytic CH Activation in Benzoic Acids: Experimental and DFT Study / V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov // *Catalysts*. — 2023. — V. 13, № 2. — P. 389.
205. Triphenylcyclopentadienyl Rhodium Complexes in Catalytic C–H Annulations. Application for Synthesis of Natural Isocoumarins / V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2023. — № 5. — P. 2869–2883.

206. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters / H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa [et al.] // *Nature communications*. — 2014. — № 1. — P. 4016.
207. (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl) Rhodium and-Iridium Compounds / C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey // *Inorganic Syntheses*. — 1992. — P. 228–234.
208. Arene complexes $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta\text{-C}_6\text{R}_6)]^{2+}$ (M= Rh, Ir) / D. A. Loginov, M. M. Vinogradov, Z. A. Starikova [et al.] // *Russian chemical bulletin*. — 2004. — № 9. — P. 1949–1953.
209. Tayim H. A. Reactions of metal salts with melted ligands: A convenient method for the preparation of complexes with some group VA donors / H. A. Tayim, A. Bouldoukian, F. Awad // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1970. — № 12. — P. 3799–3803.
210. Bej A. Solvent free, phosphine free Pd-catalyzed annulations of aryl bromides with diarylacetylenes / A. Bej, A. Chakraborty, A. Sarkar // *RSC Advances*. — 2013. — № 36. — P. 15812–15819.
211. KiranáChinnagolla R. Regioselective synthesis of isocoumarins by ruthenium-catalyzed aerobic oxidative cyclization of aromatic acids with alkynes / R. KiranáChinnagolla // *Chemical Communications*. — 2012. — № 14. — P. 2030–2032.
212. Hsieh, J. C. O-Dihaloarenes as aryne precursors for nickel-catalyzed $[2+2+2]$ cycloaddition with alkynes and nitriles / J. C. Hsieh, C. H. Cheng // *Chemical Communications*. — 2008. — № 26. — P. 2992–2994.
213. Straightforward assembly of benzoxepines by means of a rhodium (III)-catalyzed C–H functionalization of o-vinylphenols / A. Seoane, N. Casanova, N. Quinones [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — № 3. — P. 834–837.
214. Carboxylation of Organoboronic Esters with Potassium Methyl Carbonate under Copper Catalysis / H. A. Duong, T. M. Nguyen, N. Z. B. Rosman, L. J. L. Tan // *Synthesis*. — 2014. — № 14. — P. 1881–1885.
215. Palladium-Catalyzed Carboxylate-Assisted Ethoxycarboxylation of Aromatic Acids To Synthesize Monoethyl Phthalate Derivatives with Ethyl Bromodifluoroacetate / N. Tao, J. Wang, C. Yuan [et al.] // *Organic Letters*. — 2019. — № 21. — P. 8607–8610.
216. Frisch M. gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian // Inc, Wallingford CT. – 2009. – V. 201.
217. Grimme, S. A simplified Tamm-Dancoff density functional approach for the electronic excitation spectra of very large molecules / S. Grimme // *The Journal of chemical physics*. — 2013. — № 24.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Molotkov A. P. Effect of Cp-Ligand Methylation on Rhodium (III)-Catalyzed Annulations of Aromatic Carboxylic Acids with Alkynes: Synthesis of Isocoumarins and PAHs for Organic Light-Emitting Devices / A. P. Molotkov, **M. A. Arsenov**, D. A. Kapustin, D. V. Muratov, N. E. Shepel', Y. V. Fedorov, A. F. Smol'yakov E. I. Knyazeva, D. A. Lypenko, A. V. Dmitriev, A. E. Aleksandrov, E. I. Maltsev D. A. Loginov // ChemPlusChem. – 2020. – V. 85. – № 2. – P. 334-345.
2. **Arsenov M. A.** Recent advances in the synthesis of isocoumarins and polyaromatic hydrocarbons for photoactive materials / M. A. Arsenov, D. A. Loginov // INEOS OPEN. — 2021. — V. 4. — P. 133-139.
3. **Arsenov M. A.** Synthesis of isocoumarins and PAHs with electron-withdrawing substituents: impact of the substituent nature on the photophysical behavior / M. A. Arsenov, Y. V. Fedorov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov // Dyes and Pigments. – 2022. – V. 206. – P. 110653.
4. **Arsenov M. A.** Tandem C–H Annulation Reaction of Benzaldehydes and Aminobenzoic Acids with Two Equivalents of Alkyne toward Isocoumarin-Conjugated Isoquinolinium Salts: A Family of Organic Luminophores / M. A. Arsenov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – V. 88. – № 13. – P. 9360-9371.
5. Kharitonov V. B. Facile two-step synthesis of isoquinolones from benzoic acids and alkynes and their comparative photoluminescent study vs isocoumarins / V. B. Kharitonov, **M. A. Arsenov**, A. A. Danshina, D. A. Loginov // INEOS OPEN. – 2023. – V. 6. – № 1. – P. 10-15.
6. Fedina E. S. Synthesis and photophysical activity of 6-substituted isocoumarins / E. S. Fedina, **M. A. Arsenov**, K. L. Isakovskaya, D. V. Muratov, D. A. Loginov // Mendeleev Communications. – 2024. – V. 34. – № 1. – P. 107-109.
7. **Arsenov M. A.** Step-by-step synthesis of unsymmetrically substituted pyranoisocoumarins from terephthalic acid / M. A. Arsenov, A. V. Semenikhin, D. A. Loginov // INEOS OPEN. – 2025. – V. 8. – P. 37-39.
8. **Арсенов М. А.** Синтез и фотофизические свойства изокумаринов / М. А. Арсенов, Д. А. Логинов // Успехи химии. – 2025. – Т. 94. – № 7. – С. 1-39.

Тезисы конференций:

1. **M. A. Arsenov**, D. A. Loginov Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons via C–H activation for photoactive materials // Book of abstracts, Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures), Nizhny Novgorod, Russia, September 16-21, 2019. – P. 72.

2. **M. A. Arsenov**, D. A. Loginov Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons via C–H activation for organic light-emitting devices // Book of abstracts, Chemistry of Organoelement compounds and polymers 2019 (INEOS 65); Moscow, Russia, November 19-22, 2019. – P. 136.
3. **M. A. Arsenov**, D. A. Loginov Expansion of substrate scope for synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons via C-H activation reactions // Book of abstracts, 12th International Conference on Chemistry for Young Scientists, Saint Petersburg, Russia, September 6-10, 2021. – P. 177.
4. **М. А. Арсенов**, Д. А. Логинов Синтез изокумарин-замещенных изохинолиниевых катионов с помощью каскадной родий-катализируемой СН активации/аннелирования // Сборник тезисов, XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков – Нижний Новгород, Россия, 18-20 апреля, 2023. – С 16.
5. **M. A. Arsenov**, D. A. Loginov Aminobenzoic acids as key building blocks for the synthesis of isocoumarin-substituted isoquinolinium salts, indenone imines or indenyl amines // Book of abstracts, «New Emerging Trends in Chemistry», Erevan, Armenia, September 24-28, 2023. – P. 73.
6. **M. A. Arsenov**, D. A. Loginov Aminobenzoic acids as key building blocks for the synthesis of isocoumarin-substituted isoquinolinium salts, indenone imines or indenyl amines // Book of abstracts, « Modern trends in organometallic chemistry and catalysis», Moscow, Russia, May 23-27, 2023. – P. 50.
7. **M. A. Arsenov**, D. A. Loginov Synthesis of octa-substituted anthracenes via two sequential rhodium- catalyzed C-H activation/annulations of terephthalic acid // Book of abstracts, 30th International conference on organometallic chemistry «ICOMC», Agra, India, July 14-18, 2024. – P. 286.
8. **M. A. Arsenov**, D. A. Loginov CpRh(III)–catalyzed two-fold C-H activation/annulation reactions of terephthalic acid for the synthesis of unsymmetrical octa-substituted anthracenes// Book of abstracts, The international conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers – 2024», Moscow, Russia, November 18-22, 2024. – P. 109.