

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Валиева Мария Игоревна

**НОВЫЕ «PUSH-PULL» ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ
С6-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 5-АРИЛ-(2,2'-БИ)ПИРИДИНОВ,
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.3. Органическая химия

**Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук
Копчук Дмитрий Сергеевич

Екатеринбург – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1 Методы синтеза C6-функционализированных 2,2'-бипиридинов (литературный обзор) ..	9
1.1 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в α -положении.....	9
1.1.1 Катализируемые и не катализируемые сочетания моно-пиридиновых фрагментов	9
1.1.1.1 Реакции кросс-сочетания	9
1.1.1.2 Реакции через литийорганические соединения.....	10
1.1.1.3 Реакции димеризации.....	11
1.1.2 Нуклеофильное замещение водорода или атомов галогенов.....	12
1.1.2.1 Нуклеофильное замещение атома водорода	12
1.1.2.2 Замещение атомов галогена	13
1.1.3 Реакции гетероциклизации	14
1.1.4 Синтез с использованием 1,2,4-триазиновых предшественников.....	16
1.2 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками тиофенолов в α -положении	16
1.2.1 Реакция гетероциклизации	17
1.2.2 Замещение атомов галогена	17
1.2.3 Реакции кросс-сочетания	18
1.2.4 Реакции через 1,2,4-триазиновые аналоги	19
1.3 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками циклических аминов в α -положении	19
1.3.1 Реакции гетероциклизации	19
1.3.2 Реакции кросс-сочетания	20
1.3.3 Замещение атомов галогена	21
1.4 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками пиррол-2-ила, фуран-2-ила и тиофен-2-ила в α -положении.....	22
1.4.1 Реакции гетероциклизации	23
1.4.2 Реакции кросс-сочетания.....	25
1.4.3 Использование литийорганических интермедиатов	26
1.4.4 Реакции через 1,2,4-триазиновые аналоги	26
1.5 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатком индол-3-ила и карбазол-3-ила в α -положении	28
1.6 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатком полиядерных ароматических соединений в α -положении.....	29
1.6.1 Реакции кросс-сочетания	29
1.6.2 Реакции гетероциклизации	32
1.6.3 Реакции через 1,2,4-триазиновые аналоги	33
1.7 Параллельные/конкурентные процессы, протекающие наряду с реакцией Боджера.....	33
1.8 Заключение.....	38

2 Обсуждение результатов	40
2.1 Общая стратегия синтеза	41
2.2 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками спиртов в положении С6	42
2.2.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками спиртов в положении С6	42
2.2.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками спиртов в положении С6	45
2.3 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками тиофенолов в положении С6.....	49
2.3.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками тиофенолов в положении С6.....	49
2.3.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками тиофенолов в положении С6	51
2.4 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками циклических аминов в положении С6	56
2.4.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками циклических аминов в положении С6.....	56
2.4.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками циклических аминов в положении С6	58
2.5 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов тиофен-2-ила в положении С6	63
2.5.1 Синтез 2,2'-бипиридинов с остатками тиофен-2-ила в положении С6.....	63
2.5.2 Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками тиофен-2-илов в положении С6	67
2.6 Синтез и свойства 2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении С6.....	68
2.6.1 Синтез 5-арил-2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении С6	68
2.6.2 Синтез незамещенных по положению С5 2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении С6.....	69
2.6.3 Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении С6	72
2.6.4 Синтез 5-арил-(2,2'-бипиридин)-6-карбоновой кислоты	74
2.7 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками пиррол-2-ила в положении С6	75
2.7.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками пиррол-2-ила в положении С6	75
2.7.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками пиррол-2-ила в положении С6	76
2.7.3 Окрашивание клеточных структур пирролил-замещенным 2,2'-бипиридином	78
2.8 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками различных индол-3-илов и карбазол-3-ила в положении С6.....	80
2.8.1 Синтез 6-индолил и 6-карбазолил-замещенных (2,2'-би)пиридинов.....	80
2.8.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками различных индол-3-илов и карбазол-3-ила в положении С6.....	83
2.8.3 Исследование явления агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE) для индолил замещенного бипиридина	88
2.8.4 Изучение отклика индолил-замещенного 2,2'-бипиридина на изменение значения pH среды.....	90
2.8.5 Окрашивание клеточных структур индолил-замещенным 2,2'-бипиридином	93

2.9 Синтез и свойства 2,2'-бипиридинов с остатками полиароматических соединений в положении С6	93
2.9.1 Синтез 2,2'-бипиридинов с остатками полиароматических соединений в положении С6	93
2.9.2 Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками полиароматических соединений в положении С6	95
2.9.3 Исследование периленсодержащих флуорофоров в условиях двухфотонного возбуждения.....	98
2.9.4 Окрашивание клеточных структур периленовыми флуорофорами	99
Основные результаты и выводы	102
3 Экспериментальная часть	104
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	182
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	183

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Флуорофоры, основанные на различных классах органических соединений, находят широкое практическое применение, например, в качестве химических сенсоров, красителей клеток и клеточных структур для исследований в области химической биологии и медицинской диагностики. Они также используются в органических светодиодах в качестве устройств отображения и сенсibilизаторов для солнечных элементов. Однако лишь немногие флуорофоры обладают оптимальными свойствами (длинноволновые максимумы поглощения, большой Стоксов сдвиг и высокий молярный коэффициент экстинкции в сочетании с высоким квантовым выходом) и, следовательно, имеют широкий практический потенциал. Поэтому поиск и оптимизация удобных методов получения новых флуорофоров/флуоресцентных красителей с улучшенными прикладными свойствами по-прежнему представляет значительный интерес. Однако, разработка новых флуорофорных каркасов остается очень сложной задачей. Так, на сегодняшний день часто используемые красители в биохимических исследованиях ограничены несколькими химическими классами, такими как производные родамина, BODIPY и кумарина. К сожалению, в настоящее время имеются лишь некоторые общие рекомендации по разработке новых красителей, в частности, за счет усиления “push–pull” эффекта достигается bathochromic сдвиг максимумов поглощения и испускания. В этом аспекте 2,2'-бипиридин является достаточно хорошим каркасом для построения новых красителей благодаря своему электроноакцепторному характеру, т.к. в случае введения в его структуру электронодонорных заместителей возможно получение новых “push–pull” флуорофоров.

Однако анализ литературных данных показал, что синтетические подходы к таким бипиридинам ограничены и не всегда позволяют варьировать заместители в широких пределах. Следовательно, настройка их свойств и, соответственно, практического потенциала также не может быть реализована в полной мере. Таким образом, поиск и оптимизация удобных методов получения новых производных 2,2'-бипиридина, функционализированных электронодонорными заместителями, представляет значительный интерес.

Целью работы является поиск удобных и эффективных методов получения новых флуорофоров 2,2'-бипиридинового ряда с электронодонорными заместителями и изучение свойств полученных соединений. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- разработка удобных методов синтеза новых соединений 2,2'-бипиридинового ряда с электронодонорными заместителями в положении С6;
- изучение фотофизических свойств полученных соединений с использованием УФ-видимой спектрофотометрии, спектрофлуориметрии, измерения абсолютного квантового выхода флуоресценции, в т.ч. в растворителях различной полярности;
- анализ полученных данных с точки зрения выявления основных закономерностей «структура-свойства»;
- изучение возможности практического применения полученных соединений.

Научная новизна и практическая значимость. Разработаны эффективные методы синтеза (2,2'-би)пиридинов, имеющих в положении С6 такие электронодонорные группы, как остатки спиртов, тиофенолов, циклических аминов, полиароматических соединений, 2-тиенилы, 2-фурил, пиррол-2-илы, индол-3-илы, карбазол-3-илы с использованием «1,2,4-триазиновой» методологии. Показано, что в некоторых случаях желаемые (би)пиридины могут быть получены только при использовании повышенных температуры и давления на стадии превращения триазинового цикла в пиридиновый.

Впервые показано, что реакция Боджера 5-(3,4-диметокситиофен-2-ил)-1,2,4-триазинов, а также 3-(8-метоксихинолин-2-ил)-1,2,4-триазинов с 2,5-норборнадиеном в условиях автоклава протекает параллельно с деметилированием метоксигруппы соответственно по положению С3 тиофена или С8 хинолина. Для первого случая изучено влияние природы заместителя в положении С6 триазина на протекание процесса.

Обнаружено, что реакция 5-(2-фурил)-1,2,4-триазинов с 1-морфолиноциклопентеном сопровождается нуклеофильным замещением водорода в положении С6 на остаток морфолин-4-ила. Изучено влияние заместителей в положениях С3 и С5 триазина на возможность реализации данного процесса. Предложены вероятные механизмы обнаруженных превращений.

Продемонстрированы перспективные фотофизические свойства полученных С6-замещенных (2,2'-би)пиридинов, показано влияние природы заместителей в их составе на свойства (диапазон излучения от синего до зеленого цвета). В ряде случаев доказан “push-pull” характер новых флуорофоров, для соединения с остатком индол-3-ила показаны эффект агрегационно-индуцированной эмиссии и отклик на изменение значения рН среды, а также 6-(перилен-3-ил)-2,2'-бипиридины оказались пригодны для применения двухфотонного возбуждения.

Показана возможность использования соединений с остатками пиррол-2-ила, индол-3-ила и перилен-3-ила в качестве красителей для биовизуализации.

Личный вклад автора состоял в поиске, анализе и систематизации литературных данных, касающихся цели и задач исследования; формировании на их основе литературного обзора; планирования, осуществления и описания экспериментальных синтезов; обработке и обсуждения их результатов; измерении фотофизических свойств полученных соединений; подготовке публикаций на их основе, а также представлении этих результатов на конференциях.

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена применением необходимого набора инструментальных методов доказательства структуры органических соединений (ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа; в ряде случаев: РСА, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии). Исследования проведены при использовании оборудования ЦКП «САОС» ИОС УрО РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы получения (2,2'-би)пиридинов с электронодонорными заместителями в положении С6.
2. Новые процессы, протекающие параллельно реакции Боджера, а именно реакция деметилирования метоксигруппы в составе тиенильного и хинолинового заместителей, а также реакция нуклеофильного замещения водорода в положении С6 триазина на остаток морфолина.
3. Фотофизические свойства полученных соединений, в т.ч. в экспериментах по двухфотонному возбуждению.
4. Математический анализ явления сольватохромизма с использованием уравнения Липперта-Матаги и классификация сенсоров по степени ICT-состояния.
5. Способность полученных соединений окрашивать биологические объекты.

Апробация работы. Основное содержание работы изложено в 7 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в базах данных *Scopus* и *Web of Science*, а также в 4 тезисах докладов на международных конференциях. Результаты работы представлены на VI Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2022 г.) и VI-VII Международных конференциях «MOSM» (Екатеринбург, 2022 и 2023 гг.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из четырех разделов: введения, аналитического обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Объем работы составляет 201 страница. Диссертация содержит 71 схему, 14 таблиц и 37 рисунков. Библиографический список состоит из 200 наименований.

Благодарности. Автор выражает сердечную благодарность и глубочайшую признательность за наставничество и поддержку научному руководителю д.х.н. Д.С. Копчуку; д.х.н. Г.В. Зырянову, к.х.н. О.С. Тания, к.х.н. А.Ф. Хасанову, к.х.н. А.П. Криночкину, к.х.н. И.Л. Никонову, к.х.н. И.А. Халымбадже, Е.С. Старновской, Я.К. Штайцу, Е.Д. Ладину, С.С. Рыбаковой, Е.А. Кудряшовой, Н.В. Словесновой и А.С. Минину (ИИФ УрО РАН) за выполнение экспериментов по биовизуализации, А.А. Калининцеву (ресурсный центр «Лазерные и оптические методы исследования веществ» при СПбГУ) за помощь при выполнении экспериментов по двухфотонному возбуждению, к.х.н. О.С. Ельцову и всему коллективу лаборатории структурных исследований и физико-химических методов анализа ХТИ УрФУ за проведение спектроскопии ЯМР; к.х.н. П.А. Слепухину, к.ф.-м.н. В.С. Гавико (ИФМ УрО РАН) и д.х.н. В.В. Шарутину (ЮУрГУ) за выполнение РСА; д.х.н. В.А. Мамедову (ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН) за помощь в обсуждении механизмов; заведующему кафедрой органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, д.х.н., чл.-корр. РАН В.Л. Русинову, директору ХТИ УрФУ, д.х.н., доценту М.В. Вараксину, директору НОиИЦХФТ, д.х.н., профессору А.Н. Козициной, директору ИОС УрО РАН, д.х.н. Е.В. Вербицкому, д.х.н., академику В.Н. Чарушину, д.х.н., академику О.Н. Чупахину, а также коллективам кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ и ИОС УрО РАН за помощь и поддержку при проведении диссертационного исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10205), а также Министерства науки и Высшего образования РФ (мегагрант в рамках 220 Постановления Правительства РФ, соглашение № 075-15-2022-1118 от 29.06.2022 г.).

1 Методы синтеза C6-функционализированных 2,2'-бипиридинов (литературный обзор)

Объектом исследования настоящей диссертационной работы являются 2,2'-бипиридины, которые представляют существенный практический интерес в качестве лигандов для катионов переходных металлов [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Также необходимо отметить важность фотофизических свойств как собственно бипиридинов, так и их металлокомплексов [7, 8, 9, 10, 11]. Настоящий обзор посвящен методам синтеза 2,2'-бипиридинов, функционализированных в соответствии с тематикой диссертации, а именно имеющих в положении C6 такие электронодонорные заместители, как остатки спиртов, тиофенолов, циклических аминов, некоторых пятичленных гетероциклов (пиррол, фуран, тиофен), индолов и карбазола, а также полиядерных ароматических соединений. Кроме того, рассмотрены параллельные/конкурентные процессы, протекающие наряду с реакцией Боджера, ввиду обнаружения в ходе проведенного исследования новых вариантов таких превращений.

1.1 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в α -положении

1.1.1 Катализируемые и не катализируемые сочетания моно-пиридиновых фрагментов

1.1.1.1 Реакции кросс-сочетания

Для получения 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в α -положении достаточно часто применяются различные варианты реакций кросс-сочетания, в ходе чего может быть реализована сборка 2,2'-бипиридиновой системы, при этом в качестве одного из субстратов используется пиридин, заранее содержащий в α -положении алкоксигруппу. Так, метоксипроизводное **L1** может быть получено по стандартной реакции Стилле на основе 2-бром-6-метоксипиридина **L2**, в качестве катализатора используют $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в присутствии LiCl (схема 1.1) [12, 13, 14, 15].

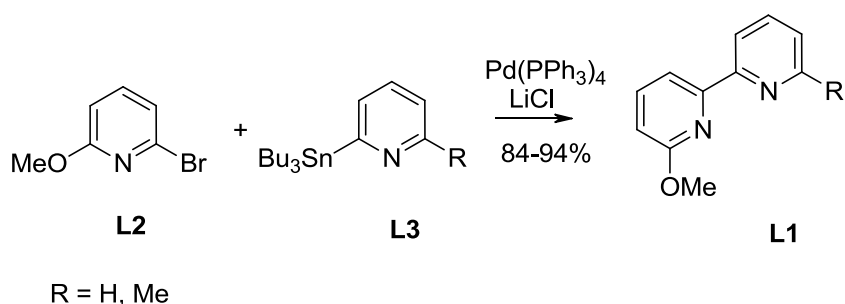


Схема 1.1

Использование реакции кросс-сочетания по Негиши также приводит к желаемым продуктам. В этом случае реакция идет через образование цинкорганического соединения. Реакция катализируется Ni- или Pd- катализаторами (схема 1.2) [16, 17, 18, 19].

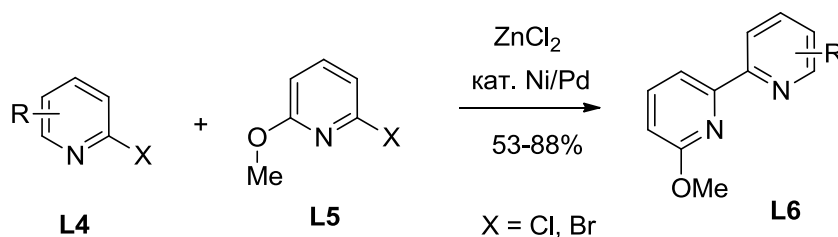


Схема 1.2

Еще одной разновидностью реакций кросс-сочетания, используемой для получения 6-алкокси-2,2'-бипиридинов, является реакция Сузуки-Мияуры. В этом случае в качестве исходных соединений используются соответствующие 2-галогенпиридин **L7** и пиридин-2-бороновая кислота **L8**, причем фрагмент спирта может находиться как в составе арилгалогенида, так и арилборной кислоты. Реакция катализируется комплексами Pd(0) (схема 1.3) [20, 21, 22, 23].

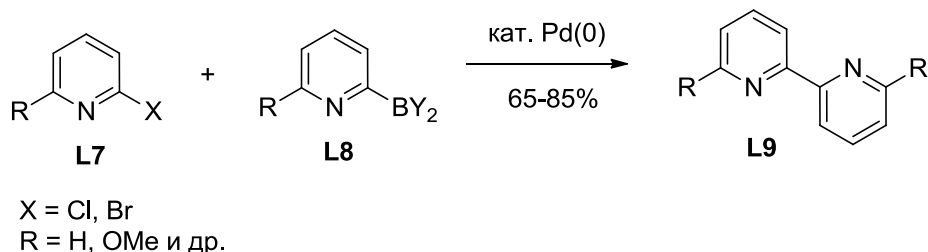


Схема 1.3

1.1.1.2 Реакции через литийорганические соединения

В литературе также имеются примеры сочетания литиевых солей 2-метоксипиридинов **L10**, полученных *in situ*, с различными производными пиридина (схема 1.4), в результате чего были получены соединения **L11** [24].

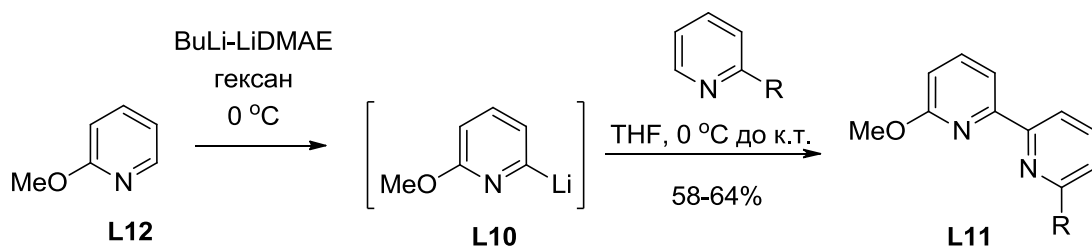


Схема 1.4

1.1.1.3 Реакции димеризации

Одним из способов получения бипиридинов с остатками спиртов в положении С6 является димеризация замещенного пиридина **L13** при нагревании в присутствии молекулярного иода и меди. Дальнейшее замещение нитрогруппы на метоксигруппу проводят в присутствии метилата натрия при нагревании, что приводит к тетраметоксизамещенному бипиридину **L14** (схема 1.5) [25]. К сожалению, данные по выходам для представленных превращений отсутствуют.

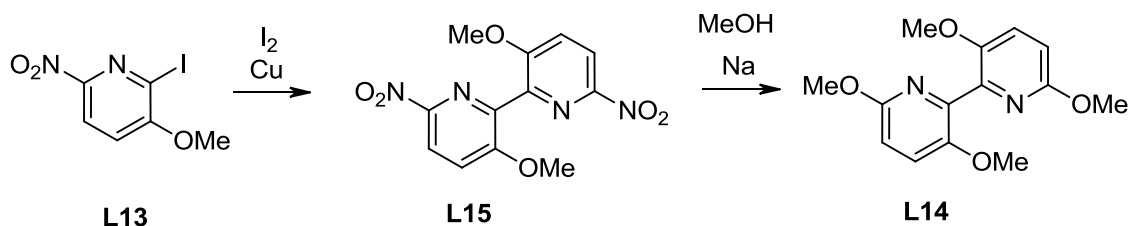


Схема 1.5

Кроме этого, взаимодействие двух молекул 6-метокси-4-трифторметил-2-хлорпиридина **L16** в присутствии цинка, триэтиламмония иодида и $NiCl_2(PPh_3)_2$ приводит к 6,6'-диметокси-4,4'-дитрифторметил-2,2'-бипиридину **L17** в результате димеризации (схема 1.6) [26].

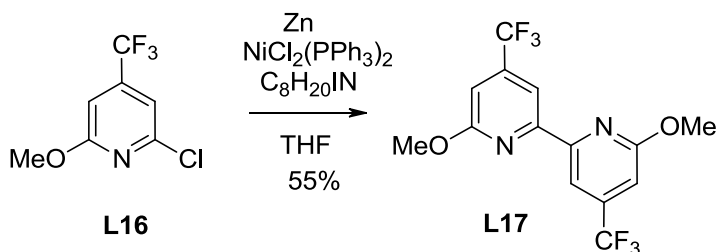


Схема 1.6

Также следует упомянуть в этом контексте реакцию сочетания по Ульману, которая может быть использована для синтеза 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в положении С6. Для катализа данного гомосочетания используются различные металлы, а именно медь, никель, палладий (схема 1.7) [27, 28, 29, 30, 31, 32].

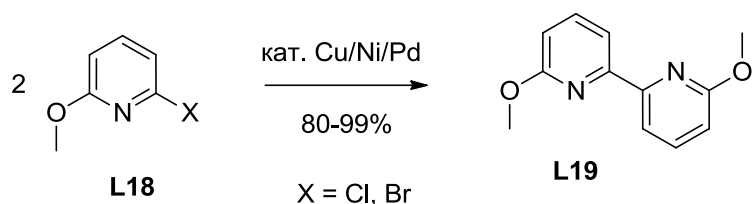


Схема 1.7

1.1.2 Нуклеофильное замещение водорода или атомов галогенов

1.1.2.1 Нуклеофильное замещение атома водорода

Взаимодействие 1,1'-дифтор-2,2'-бипиридин бис(тетрафторбората) **L20** (MEC-31) с различными первичными спиртами приводит к бипиридинам, содержащим нефторированные остатки спиртов **L21**. В случае использования фторированных спиртов данная реакция не протекает. Однако, был предложен метод получения соединений с такими остатками, основанный на взаимодействии бипиридина **L20** с диэтиленгликолем **L22** с последующей обработкой трифторид диэтиламиносульфидом (DAST) или трифторид бис(2-метоксиэтил)аминосульфидом (Deoxofluor) (схема 1.8) [33].

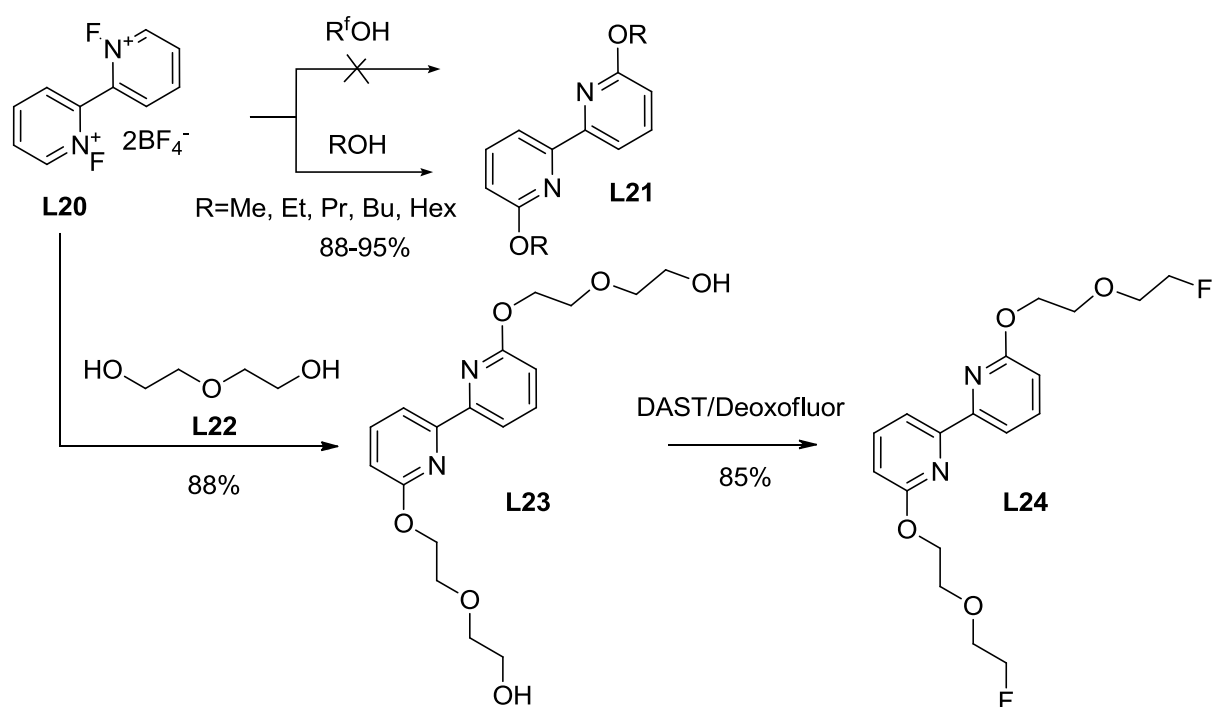


Схема 1.8

1.1.2.2 Замещение атомов галогена

Также возможно получение 6-алкоксизамещенных бипиридинов в результате нуклеофильного замещения атомов галогенов в соответствующих галогенпроизводных по реакции Вильямсона [34, 35, 36, 37]. В литературе имеется достаточно большое количество примеров таких реакций, причем в случае конденсированного аналога бипиридина – 1,10-фенантролина такое нуклеофильное замещение протекает легче (зачастую требуется меньше времени на протекание реакции), и примеров таких реакций значительно больше, чем реакций нуклеофильного замещения галогенов в структуре 2,2'-бипиридина [38, 39, 40, 41, 42]. Это можно объяснить более высокой подвижностью атомов галогенов в структуре полиядерных ароматических соединений. Обобщенная схема реакции, а также разнообразие спиртов, используемых в данных превращениях, представлены ниже.

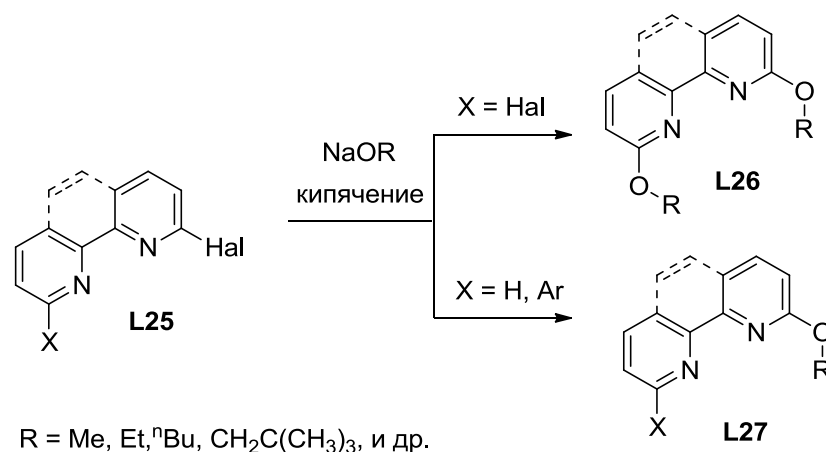


Схема 1.9

Имеются примеры проведения данной реакции с использованием микроволнового излучения. Так, взаимодействие исходного 6-бром-2,2'-бипиридина **L28** с соответствующим алколятом натрия под микроволновым излучением приводит к целевым бипиридинам **L29** (схема 1.10) [43].

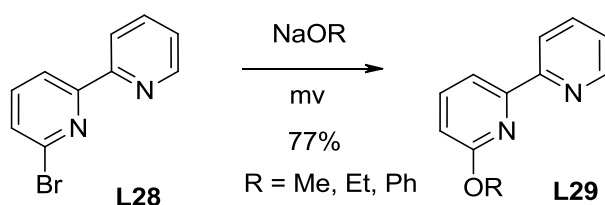


Схема 1.10

В случае 1,10-фенантролина **L30** показана возможность введения в соединения 2,2'-бипиридинового типа фрагментов спиртов в результате реакции нуклеофильного *теле*-замещения. Для этого фенантролин подвергают действию раствора хлорноватистой кислоты с образованием 5,5-дихлор-6-оксо-5,6-дигидро-1,10-фенантролина **L31**, который в среде метанола при нагреве превращается в 6-гидрокси-2-метокси-5-хлор-1,10-фенантролин **L32** (схема 1.11) [44].

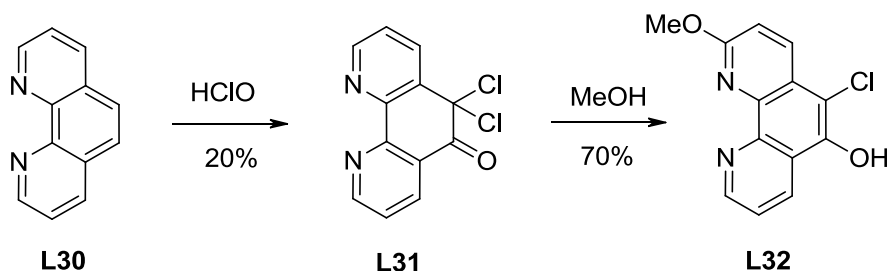


Схема 1.11

1.1.3 Реакции гетероциклизации

В литературе описан ряд примеров получения α -алкокси-2,2'-бипиридинов в результате использования различных вариантов гетероциклизации с применением соответствующих синтонов. В частности, в результате взаимодействия различных альдегидов **L33**, 2-ацетилпиридина **L34** и малондинитрила **L35** был получен широкий спектр бипиридинов **L36** [45, 46]. Реакция проводилась в метаноле с использованием хлорида индия(III) при кипячении (схема 1.12).

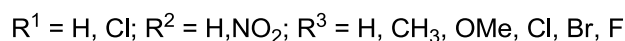
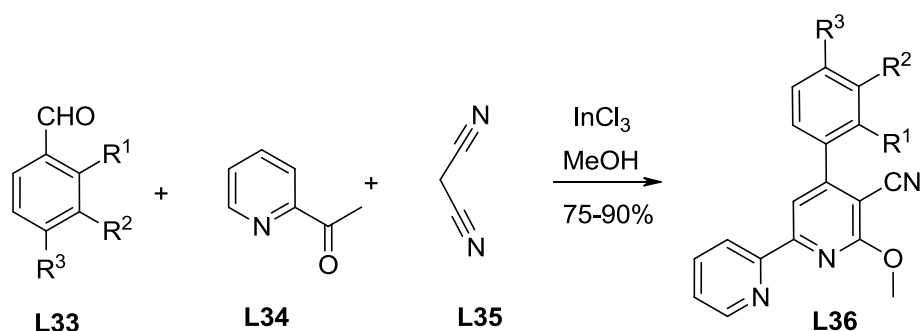


Схема 1.12

Кроме этого, взаимодействие замещенных производных малонилдинитрила **L37** при комнатной температуре в присутствии алкоголята натрия с 2-ацетилпиридином **L38** приводит к 2-алкокси-2,2'-бипиридинам **L39** (схема 1.13) [47, 48].

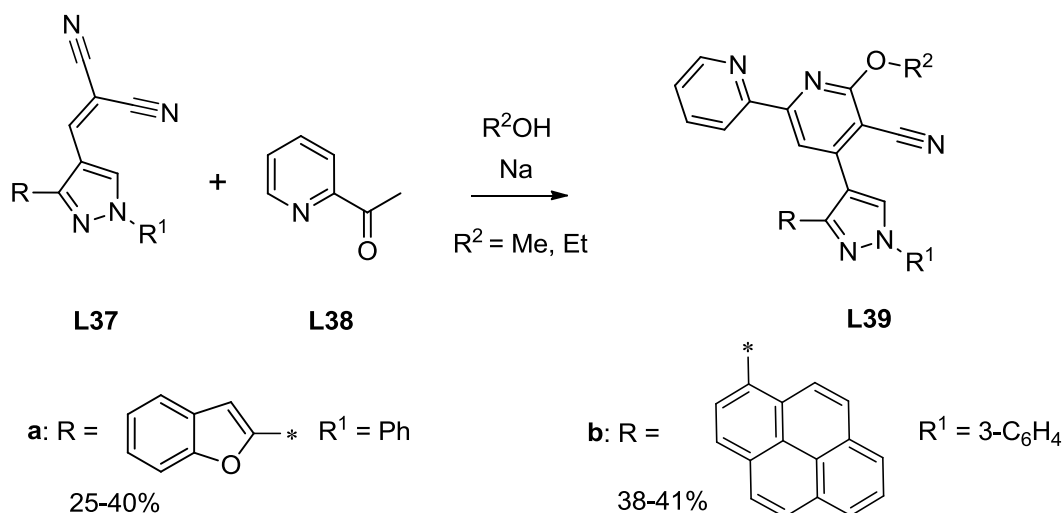


Схема 1.13

Предложен метод получения 6-метоксисодержащих 2,2'-бипиридинов **L40** в результате взаимодействия 3,3-диметилтио-1-(2-пиридил)проп-2-ен-1-она **L41** с арилацетонитрилами **L42** в присутствии щелочи и последующей внутримолекулярной циклизацией (схема 1.14) [49].

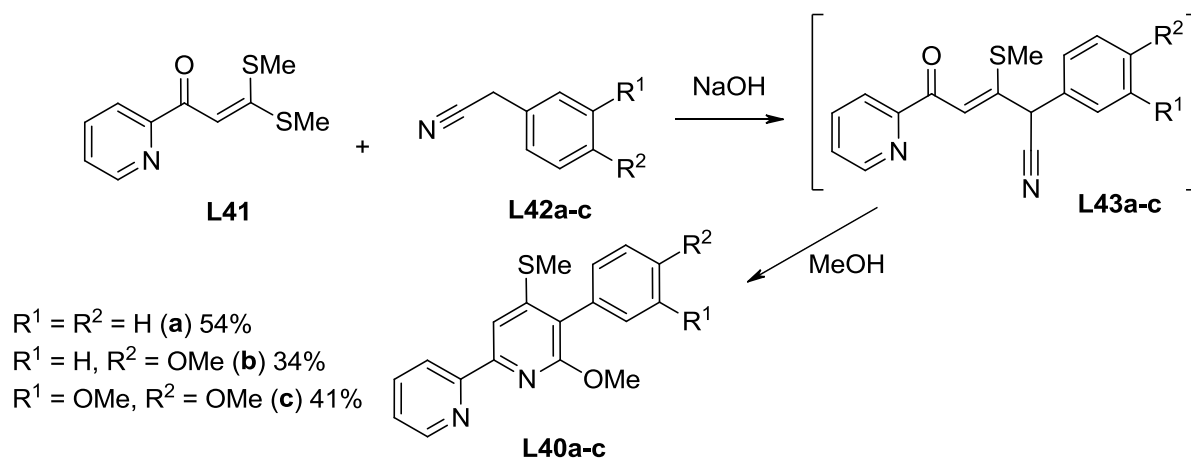


Схема 1.14

Для 2,9-диметокси-1,10-фенантролина **L44** описана двойная внутримолекулярная циклизация диалкинилдиизоцианобензола **L45** в среде метанола в присутствии карбоната калия (схема 1.15) [50].

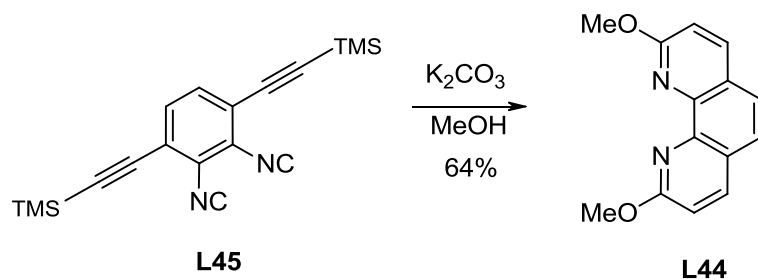


Схема 1.15

1.1.4 Синтез с использованием 1,2,4-триазиновых предшественников

Отдельно необходимо отметить возможность получения таких соединений через их 1,2,4-триазиновые аналоги, что является эффективной методологией во многих случаях [51, 52, 53, 54]. В частности, предложен метод получения 6,6'-диметокси-2,2'-бипиридина **L45** на основе бис-1,2,4-триазинового прекурсора **L46**, который возможно получить прямой димеризацией 3-метокси-1,2,4-триазина **L47** (схема 1.16). Исходный триазин **L47** был получен путем конденсации соответствующего глиоксаля **L48** и *S*-метилтиосемикарбазида **L49** [55]. В данном примере на последней стадии используется реакция Боджера с 2,5-норборнадиеном [56].

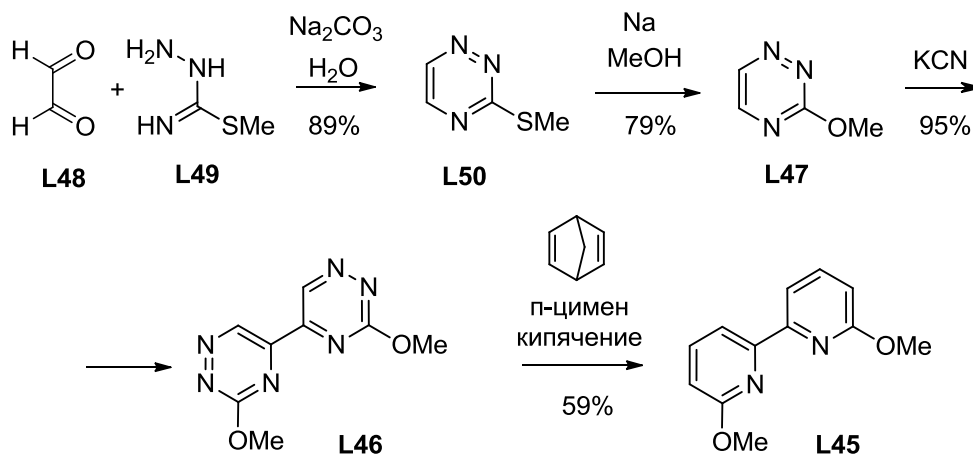


Схема 1.16

1.2 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками тиофенолов в α-положении

В настоящее время известно относительно ограниченное количество подходов к синтезу арилсульфанил-замещенных 2,2'-бипиридинов; далее они будут последовательно рассмотрены.

1.2.1 Реакция гетероциклизации

Для синтеза арилсульфанил (би)пиридинов может быть использована реакция гетероциклизации. Так, был синтезирован ряд производных 2-*n*-толилсульфанил-пиридина **L51** с помощью трехкомпонентной реакции халконов **L52**, малондинитрила **L53** и 4-метилбензотиола **L54**, катализируемой триэтиламинем при микроволновом облучении (схема 1.17) [57]. Также авторами данной статьи была проведена оптимизация условий реакций, целевые продукты были получены с отличными выходами (табл. 1.1).

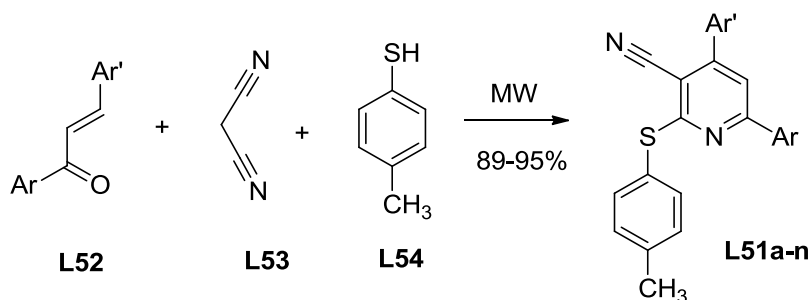


Схема 1.17

Таблица 1.1

№	Продукт	Халкон L52		Время, мин	Выход, %
		Ar	Ar'		
1	L51a	4-BrC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	9	95
2	L51b	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	93
3	L51c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	9	92
4	L51d	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	10	90
5	L51e	4-BrC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	8	94
6	L51f	Бензо[d][1,3]диоксол-6-ил	4-CH ₃ C ₆ H ₄	9	93
7	L51g	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph	9	89
8	L51h	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	9	90
9	L51i	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Ph	10	91
10	L51j	4-FC ₆ H ₄	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	7	94
11	L51k	4-FC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	7	94
12	L51l	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	8	93
13	L51m	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2-Py	7	90
14	L51n	4-BrC ₆ H ₄	2-Py	7	90

1.2.2 Замещение атомов галогена

Для синтеза (би)пиридинов с остатками тиофенолов описана реакция *ипсо*-замещения атома галогена. В частности, замещение атома брома на остаток 3,4-дихлортиофенола **L55** было осуществлено за счет взаимодействия с натриевой солью соответствующего тиофенола, которая была получена с использованием гидрида натрия (схема 1.18) [58].

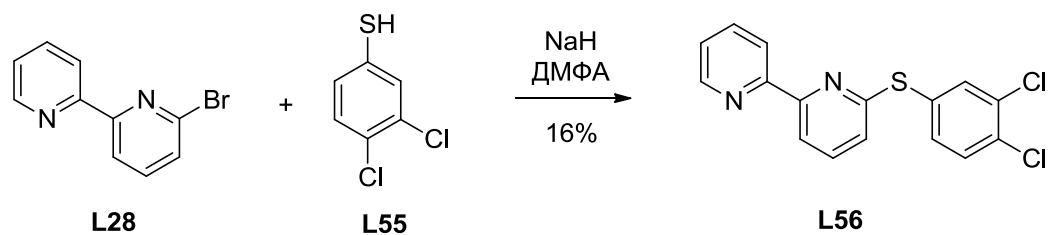


Схема 1.18

Замещение атома брома на остаток тиофенола было также осуществлено в условиях микроволнового излучения и повышенного давления. В качестве растворителя был использован *N*-метилпирролидон, в результате чего было получено соединение **L57** (схема 1.19) [43].

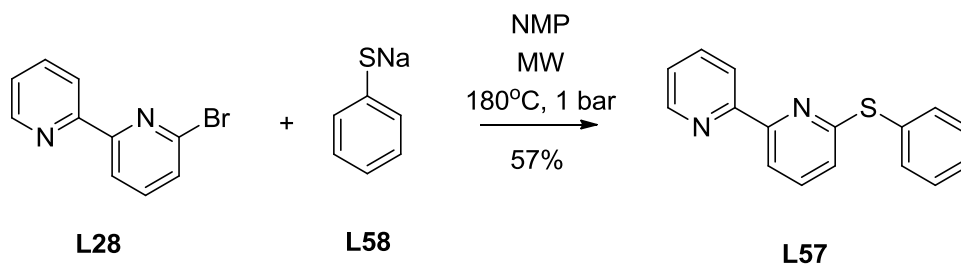


Схема 1.19

1.2.3 Реакции кросс-сочетания

Реакции кросс-сочетания также используются для получения арилсульфанил (би)пиридинов. В частности, описана Pd-катализируемая перекрестная реакция между 6-бромбипиридином **L28** и тиофенолом **L59** в присутствии *трет*-бутоксид натрия, в результате чего был получен бипиридин **L57** (схема 1.20) [59].

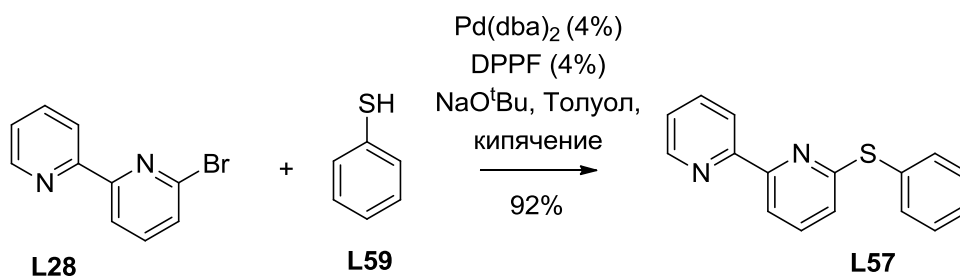


Схема 1.20

1.2.4 Реакции через 1,2,4-триазиновые аналоги

Также необходимо отметить возможность получения таких соединений через 1,2,4-триазиновые предшественники [60]. Остаток тиофенола в данном случае вводился путем нуклеофильного замещения атома хлора в 1,2,4-триазине **L60** в присутствии основания с высоким выходом, целевые соединения **L61** и **L62** были получены в результате реакции Боджера с 2,5-норборнадиеном или 1-морфолинциклопентеном в качестве диенофила (схема 1.21) [61].

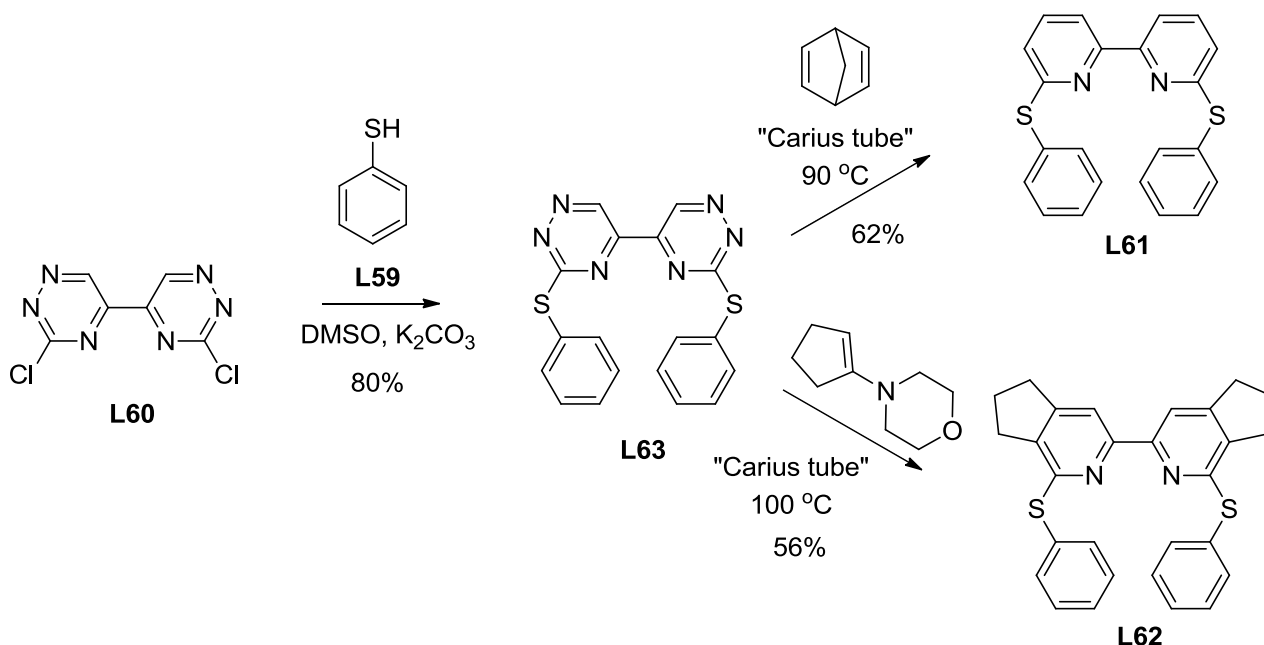


Схема 1.21

1.3 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками циклических аминов в α -положении

В данном разделе будут рассмотрены обобщенные методы получения (би)пиридинов, содержащих в α -положении остатки циклических аминов, а именно пирролидина, пиперидина и морфолина. Стоит отметить, что ранее получение 2,2'-бипиридинов, имеющих в данном положении остатки тиоморфолина и азепана описано не было.

1.3.1 Реакции гетероциклизации

Метод получения бипиридинов с остатками циклических аминов в α -положении путем гетероциклизации описан только для соединений с остатком пирролидина. В этом случае используется аналогичный подход, описанный выше для введения остатков

спиртов (схема 1.14). Так, взаимодействие 3,3-диметилтио-1-(2-пиридил)проп-2-ен-1-она **L41** и арилацетонитрила **L42** в присутствии гидроксида натрия приводит к образованию интермедиата **L43**, который при взаимодействии с пирролидином превращается в целевой бипиридин **L64** (схема 1.22) [49, 62].

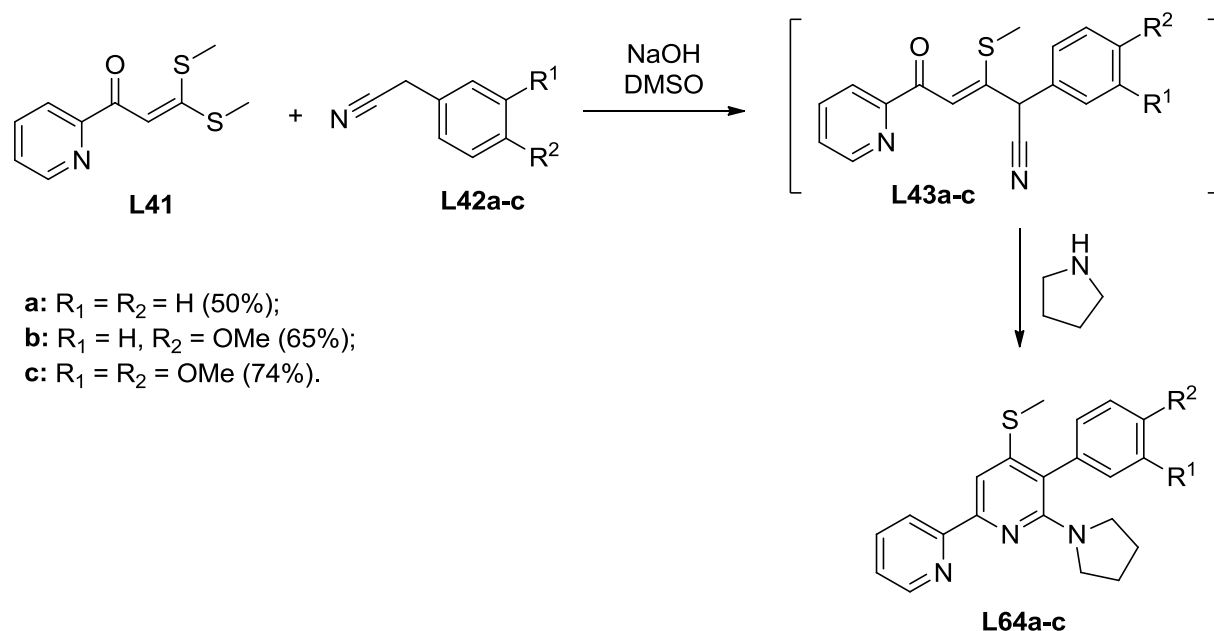


Схема 1.22

1.3.2 Реакции кросс-сочетания

Синтез бипиридинов с остатками пирролидина, пиперидина и морфолина был также осуществлён за счет Pd-катализируемого аминирования по реакции Бухвальда-Хартвига (схема 1.23) [63].

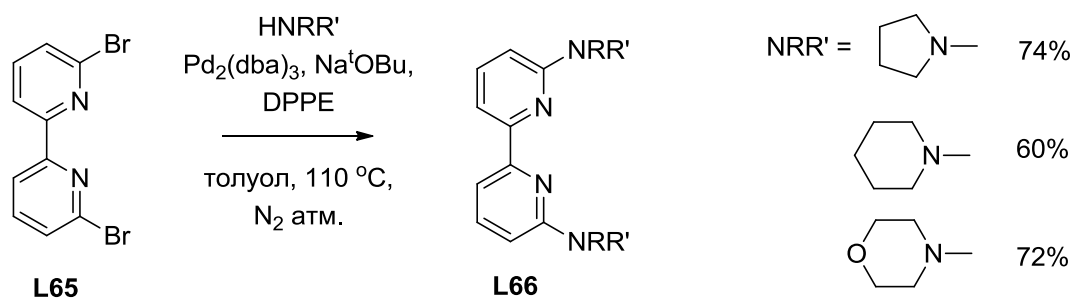


Схема 1.23

Также остаток морфолина может быть введен за счет Pd-катализируемого аминирования 6,6''-дибромзамещенного 2,2':6',2''-терпиридина **L67** в присутствии $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba = дибензилиденацетон) в качестве источника палладия (схема 1.24) [64].

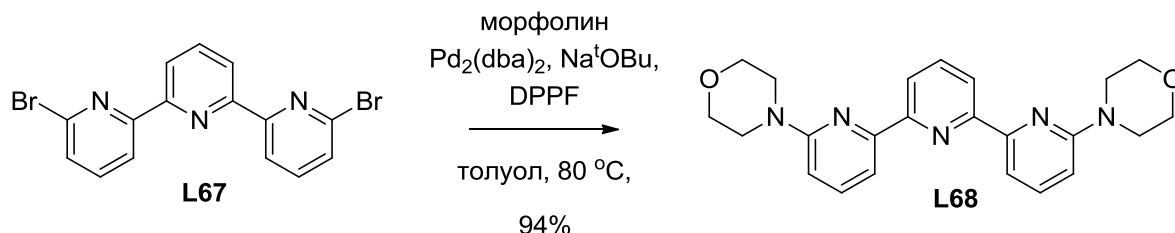


Схема 1.24

Введение остатка пиперидина в конденсированный аналог бипиридина – 1,10-фенантролин – было выполнено в результате медь-катализируемого деарилокси-аминирования с получением продукта **L69** с остатком пиперидина (схема 1.25) [65].

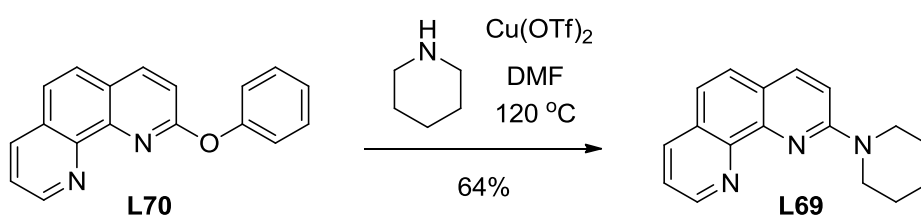


Схема 1.25

1.3.3 Замещение атомов галогена

Нуклеофильное замещение галогенов в α -положении 2,2'-бипиридина или 1,10-фенантролина активно используется для введения остатков алифатических [66, 67, 68, 69] и ароматических аминов [70, 71, 72], однако примеров использования данной реакции для введения остатков циклоалкилиминов описано крайне мало.

Так, было выполнено замещение атома брома на остатки пирролидина и пиперидина в присутствии диизопропилэтиламина в диметилацетамиде (схема 1.26) [73].

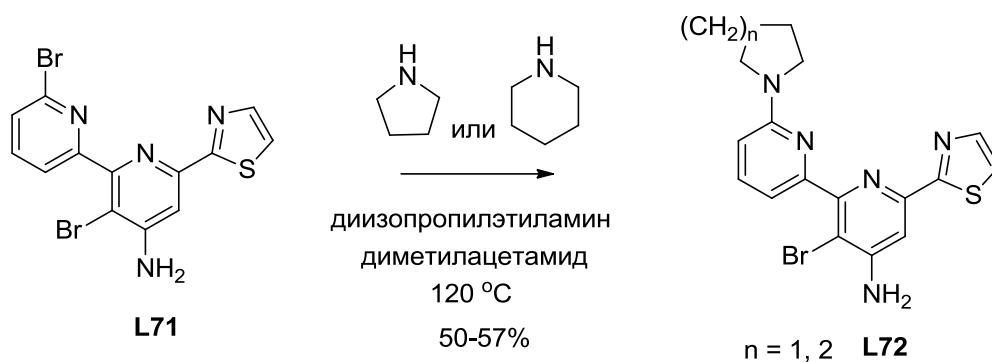


Схема 1.26

Кроме того, описан пример замещения атома фтора в составе соединений **L73** на фрагмент морфолина. Замещение при этом проходит в присутствии диизопропилэтиламина, пример реакции приведен на схеме 1.27 [74].

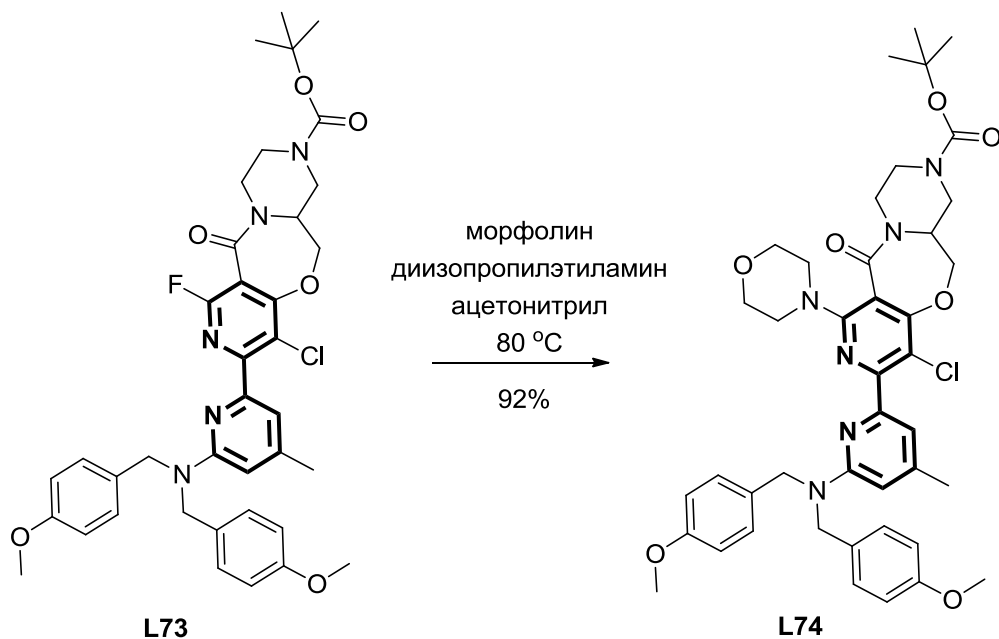


Схема 1.27

1.4 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками пиррол-2-ила, фуран-2-ила и тиофен-2-ила в α -положении

В данном разделе будут рассмотрены основные подходы к синтезу бипиридинов с остатками пятичленных гетероциклов из числа рассматриваемых в рамках диссертации, а именно пиррол-2-ила, 2-фурила и 2-тиенила.

1.4.1 Реакции гетероциклизации

Реакции гетероциклизации больше всего представлены в литературе для получения бипиридинов с остатками всех трех рассматриваемых пятичленных гетероциклов. Так, для получения бипиридинов с остатками фурана и тиафена применяется модифицированный метод Кренке [75, 76, 77, 78, 79, 80]. Согласно данному подходу (схема 1.28), кипячение 2-ацетилпиридина **L75** с иодом в пиридине позволяет получить соль пиридиния **L76**. Реакция ацетильного производного **L77** с гидрохлоридом диметиламина в присутствии концентрированной соляной кислоты и параформальдегида в абсолютном EtOH с последующей нейтрализацией позволяет получить основание Манниха **L78**. Последующая реакция соединений **L76** и **L78** в присутствии NH_4OAc в этаноле при кипячении приводит к целевому соединению **L79** [77].

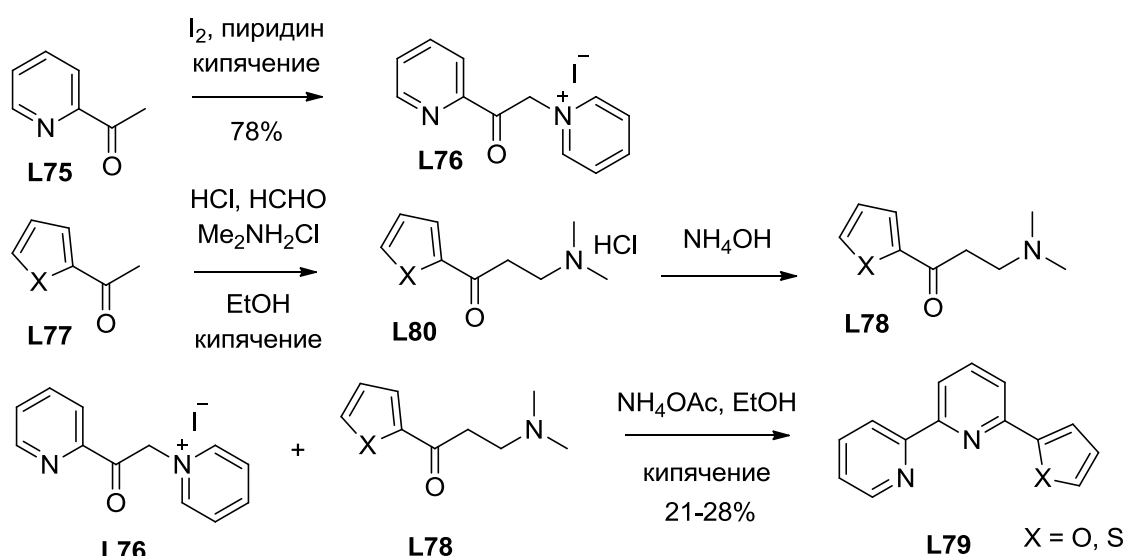


Схема 1.28

Получение фурил-замещенного бипиридина возможно также при конденсации енолята **L81** с 1-(2-фурил)-3,3-бис(этилтио)-2-пропен-1-оном **L82** с последующей гетероциклизацией центрального пиридинового кольца с использованием ацетата аммония. Стоит отметить, что при применении альтернативного варианта синтеза, а именно конденсации енолята **L83**, содержащего фурановый остаток вместо пиридинного, с 3,3-бис(метилтио)-1-(2-пиридил)-2-пропен-1-оном **L41** выход целевого бипиридина **L84** заметно увеличивается (схема 1.29) [81].

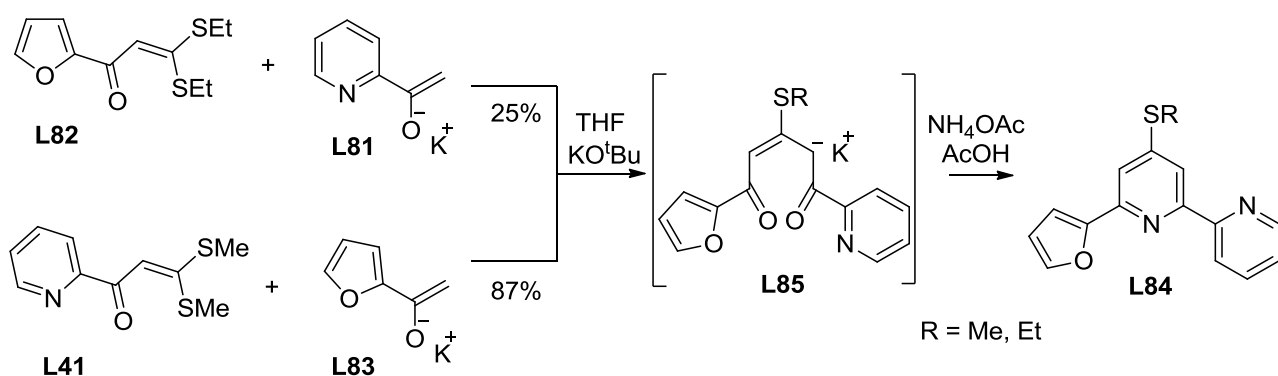


Схема 1.29

Еще один вариант получения фурил-замещенных бипиридинов заключается в несимметричной гетероциклизации кетона **L86** с алкином **L87** в присутствии *трет*-бутоксид калия (схема 1.30) [82].

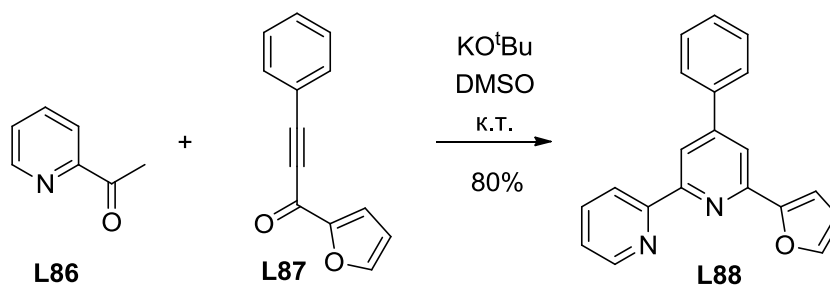


Схема 1.30

Для получения бипиридинов с пиррол-2-илом, имеющих заместители в положениях C3 и C5, описан несколько другой подход, основанный на построении пиррольного кольца, а не пиридинового. Для этого на первом этапе проводят конденсацию по Стеттеру 2,2'-бипиридин-6-карбальдегида **L89** с халконом **L90**, а затем реализуется замыкание цикла с использованием ацетата аммония [83].

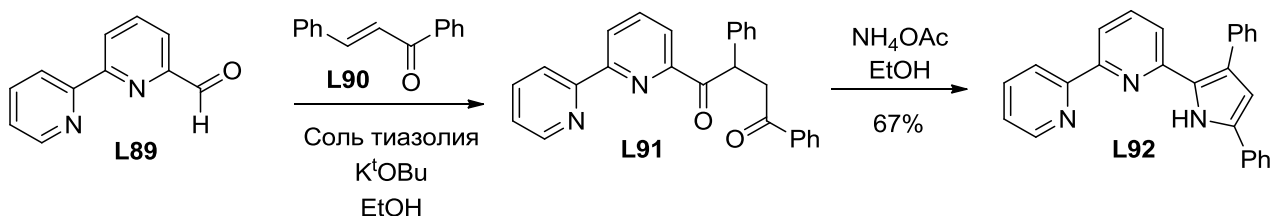


Схема 1.31

1.4.2 Реакции кросс-сочетания

Применение реакций кросс-сочетания описано для получения бипиридинов с остатком 2-тиенила и пиррол-2-ила. В частности, синтез тиенил-замещенного 2,2'-бипиридина может быть реализован по реакции Стилле. Так, Pd-катализируемое взаимодействие 6-бром-2,2'-бипиридина **L28** с 2-(трибутилстанил)тиофеном **L93** приводит к целевому бипиридину **L94** [84].

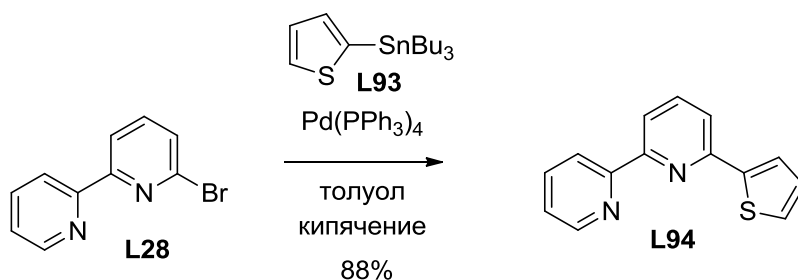


Схема 1.32

6-(Пиррол-2-ил)-2,2'-бипиридин **L95** может быть получен исходя из 6-бром-2,2'-бипиридина **L96** с использованием реакции кросс-сочетания по Сузуки. В этом случае реакцию проводят в смеси ТГФ-вода с бороновой кислотой **L97**, причем пиррольный атом азота защищается *tert*-бутоксикарбонильной группой. После проведения кросс-сочетания данную защитную группу снимают в кислых условиях и получают соединение **L95**. По аналогичному пути может быть получен и пиррол-замещенный 1,10-фенантролин **L98**, причем в этом случае защитная группа снимается в условиях реакции (схема 1.33) [85].

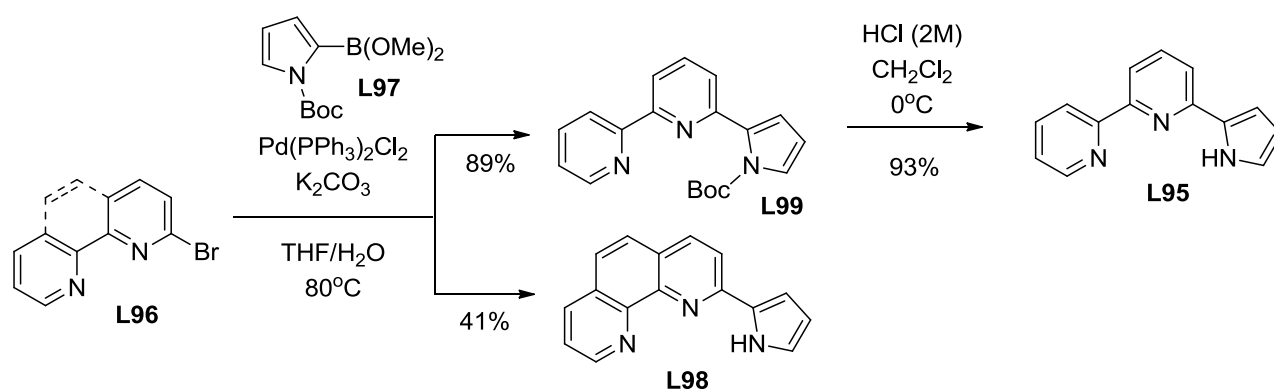


Схема 1.33

Реакции кросс-сочетания также могут быть использованы для введения фрагмента тиофена в структуру 1,10-фенантролина. В частности, 2,9-диiodофенантролин **L100** при взаимодействии с соединением **L101** в присутствии Pd-содержащего катализатора по реакции Негиши приводит к бис-замещенному 1,10-фенантролину **L102** (схема 1.34) [86, 87].

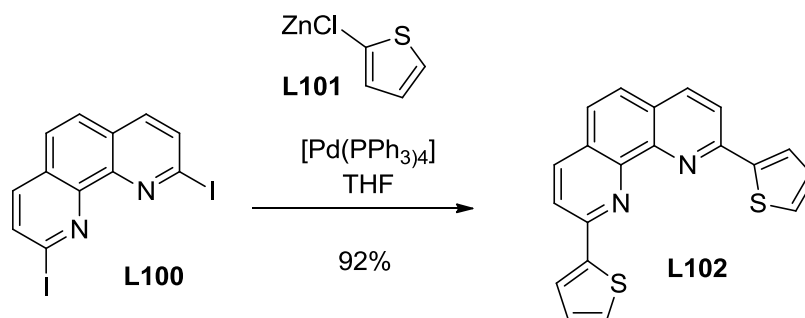


Схема 1.34

1.4.3 Использование литийорганических интермедиатов

Прямое введение остатков 2-тиенила и *N*-метилпиррол-2-ила в систему 2,2'-бипиридина может быть проведено с использованием литийорганических интермедиатов [88]. В этом случае реакцию проводят при охлаждении, изначально генерируя *in situ* соответствующую литиевую соль, которая затем взаимодействует с 2,2'-бипиридином **L103** (схема 1.35). Однако, выходы конечных соединений очень малы.

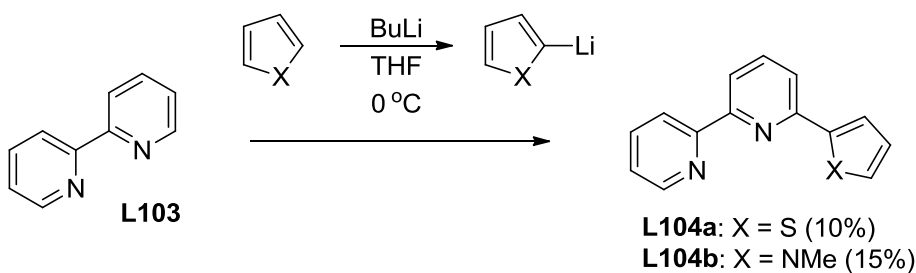


Схема 1.35

1.4.4 Реакции через 1,2,4-триазиновые аналоги

В случае бипиридинов с остатком 2-фурила в α -положении синтез возможен через их 1,2,4-триазиновые аналоги [89, 90, 91]. В этих случаях используется реакция Боджера; в качестве диенофила применяются енамины (генерируемые *in situ*). В результате этого образуются циклоалкан-аннелированные бипиридины **L105**. Также сообщается о

возможности проведения реакции при микроволновом излучении в растворителе и в его отсутствии, что позволяет сократить время реакции с нескольких десятков часов до 1 ч, а в некоторых случаях и до 30 мин. При этом наблюдается увеличение выходов продуктов в случае использования ациклических аминов (например, в случае диметиламина с 50% до 80%) [90]. Обобщенная схема реакции представлена ниже, исходный триазин **L106** получен в результате конденсации амидразона **L107** и 1,2-диона **L108** [92].

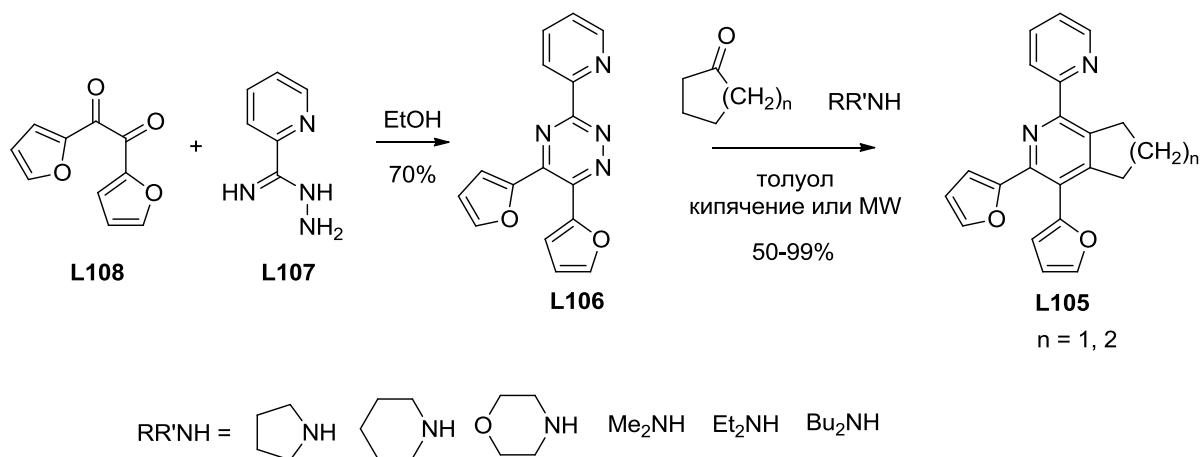


Схема 1.36

Реакции нуклеофильного замещения водорода [93] известны как универсальный инструмент для прямой модификации различных π -дефицитных гетероциклов, в частности 1,2,4-триазинов [94], электронодонорными остатками. Последовательность реакций нуклеофильного замещения водорода в ряду 1,2,4-триазинов и Боджера является интересной стратегией для синтеза (2,2'-би)пиридинов и 2,2':6',2''-терпиридинов.

Так, для получения 5-арил-6-(2-тиенил)-2,2'-бипиридинов была использована данная последовательность реакций [95]. Нуклеофильное замещение водорода в этом случае проводили в среде трифторуксусной кислоты с образованием σ^H -аддуктов **L109**, которые затем были ароматизованы с использованием оксида свинца (II, IV) в качестве окислителя. После, полученные 1,2,4-триазины **L110** в результате взаимодействия с 2,5-норборнадиеном или 1-морфолинциклопентеном были превращены в целевые бипиридины **L111** (схема 1.37).

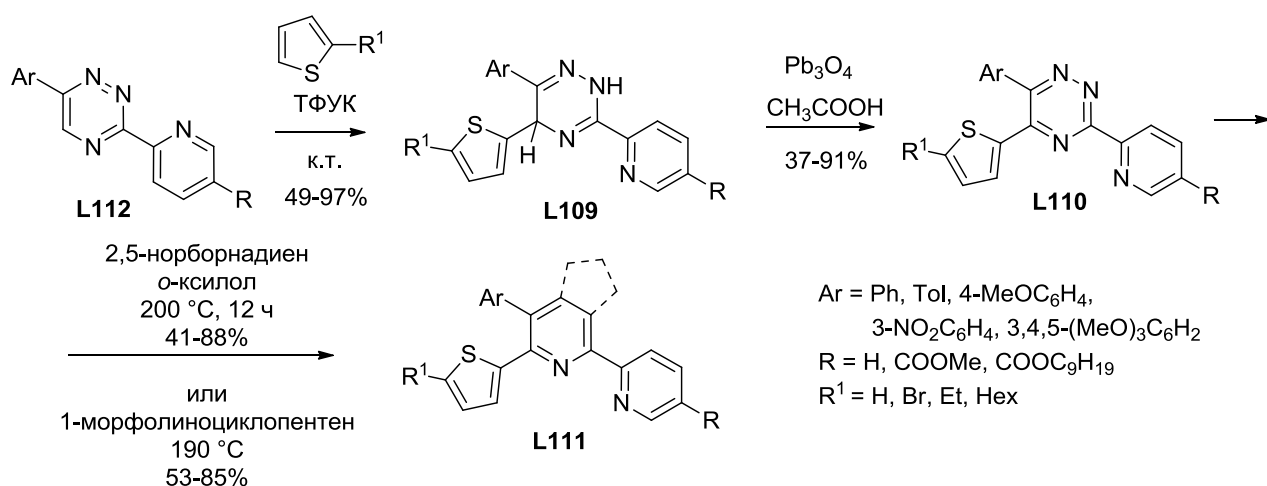


Схема 1.37

Также стоит отметить о возможности введения остатка тиофена путем нуклеофильного замещения водорода в триазин-4-оксиде **L113**. Полученный в ходе данной реакции триазин **L114** был превращен в 2,2'-бипиридин **L115** в результате реакции Боджера (схема 1.38) [96].

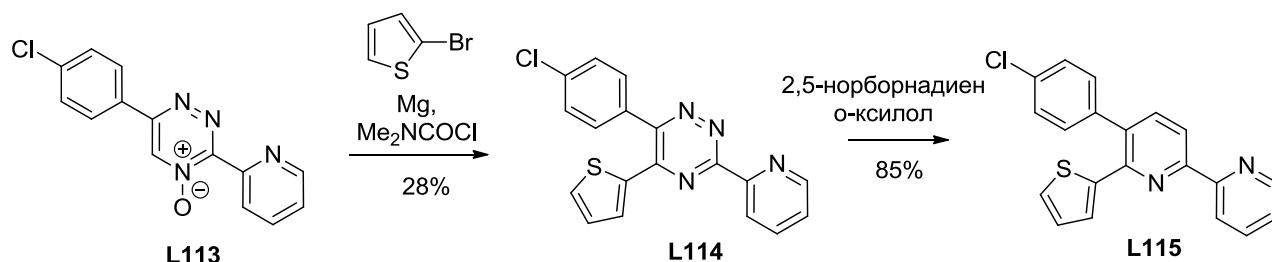


Схема 1.38

1.5 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатком индол-3-ила и карбазол-3-ила в α -положении

Основным подходом к получению 2,2'-бипиридинов с остатком индол-3-ила в α -положении является реакция гетероциклизации центрального пиридинового кольца [97, 98, 99]. В данном случае используется подход, аналогичный введению остатков спиртов (схема 1.12). А именно, взаимодействие ароматического альдегида **L33**, 2-ацетилпиридина **L34** и 3-(цианоацетил)индола **L116** с ацетатом аммония позволяет получить индолил-2,2'-бипиридины **L117**, имеющие арильный заместитель в положении C4. Выход целевых продуктов зависит от условий реакции. Так, авторами статьи [98] была проведена оптимизация условий. Модельную реакцию проводили в среде различных растворителей, а именно ДМФА, метанола, ацетонитрила, воды и этанола, а также в условиях без

растворителя. Наилучший результат был получен при реализации превращения без растворителя.

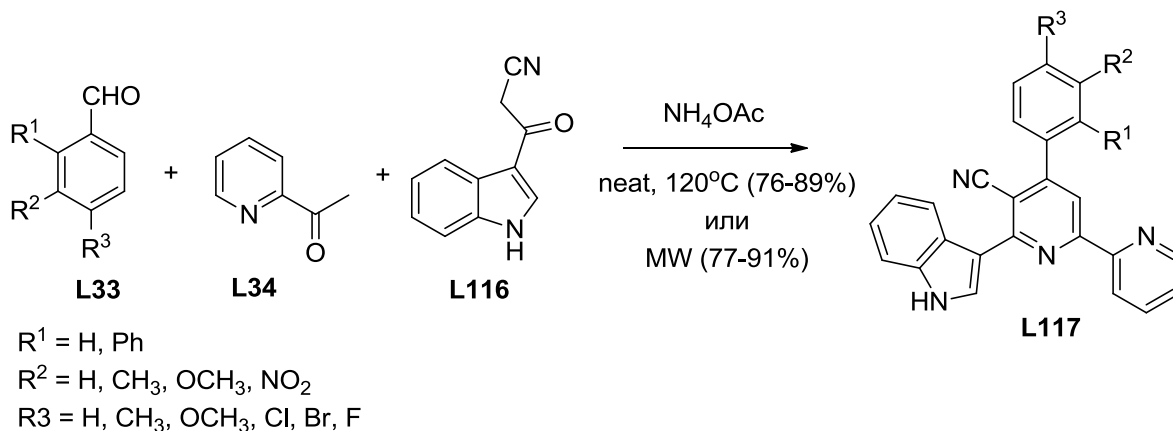


Схема 1.39

Учитывая этот факт, этим же коллективом авторов был наработан ряд замещенных бипиридинов в условиях без растворителя [99], а также проведены эксперименты по реализации данной реакции в условиях микроволнового излучения. При увеличении времени выдержки в данных условиях удалось добиться лишь небольшого увеличения выходов по сравнению с обычным нагревом.

Стоит отметить, что к настоящему времени в литературе не описано примеров получения бипиридинов с остатком карбазол-3-ила в α -положении.

1.6 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатком полиядерных ароматических соединений в α -положении

1.6.1 Реакции кросс-сочетания

В литературе имеется достаточно ограниченное количество методов получения 2,2'-бипиридинов, напрямую связанных с остатком полиядерных ароматических соединений, и основным способом получения таких бипиридинов являются различные реакции кросс-сочетания. Стоит отметить, что также описаны примеры, когда полиароматический фрагмент связан с бипиридином через спейсер, в качестве которого может выступать алкильный [100, 101], стильбеновый [102] или ацетиленовый [103] фрагмент, а также пятичленный гетероцикл [104]. Однако, ввиду тематики настоящей диссертации эти примеры в данном обзоре рассмотрены не будут.

Кросс-сочетание по Сузуки является наиболее представленным в литературе для решения данной синтетической задачи. Так, Pd-катализируемое взаимодействие

соответствующих борных кислот с остатком полиароматических соединений с (ди)галоген-2,2'-бипиридином [105, 106] или (ди)галоген-1,10-фенантролином [107, 108] **L118** приводит к образованию желаемых соединений **L119** (схема 1.40).

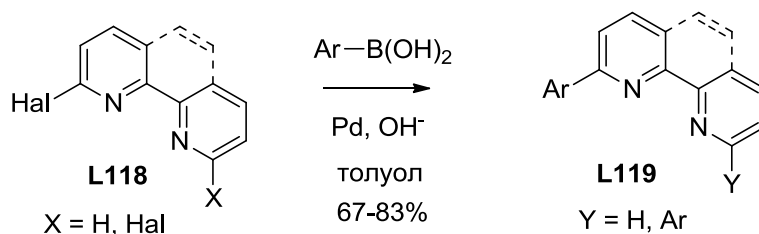
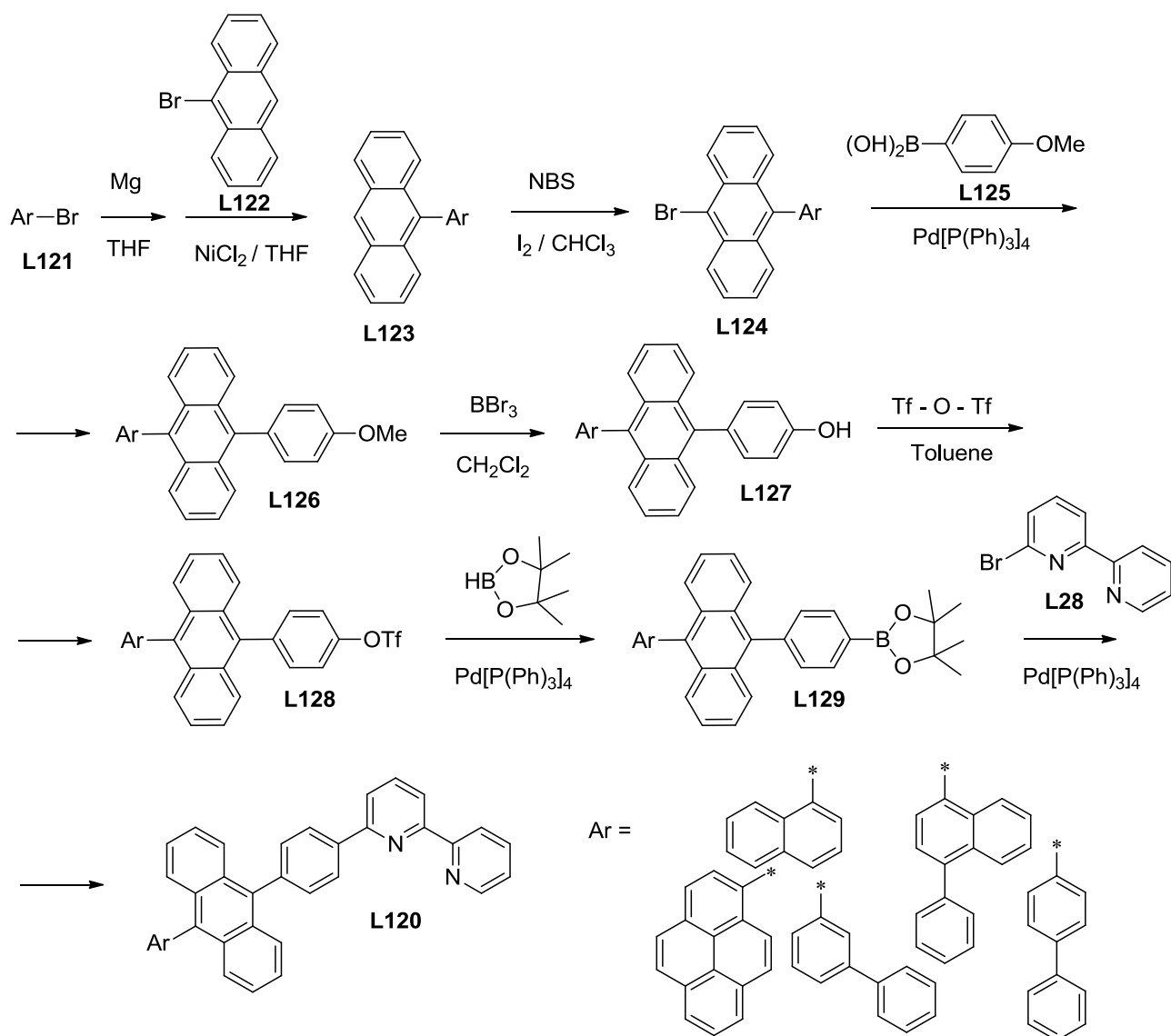
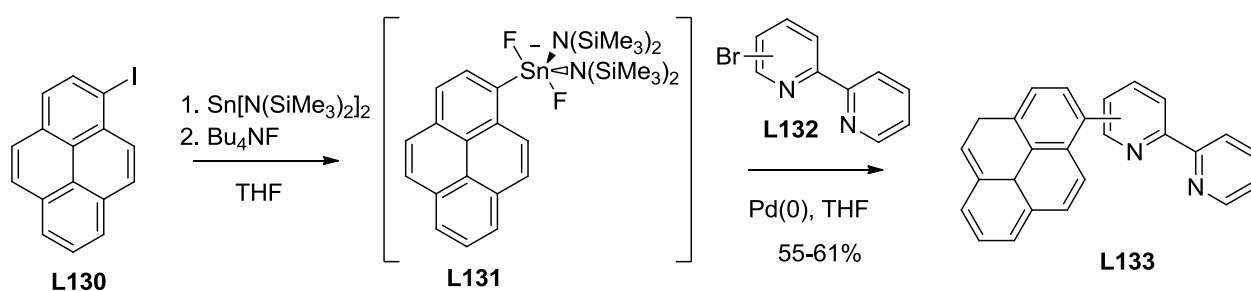


Схема 1.40

Разнообразие заместителей, вводимых при этом в структуру бипиридина, ограничивается только наличием тех или иных бороновых кислот, однако в ряде случаев авторы синтезируют необходимые бороновые кислоты из соответствующих бромаренов. Последующая реакция кросс-сочетания приводит к получению целевых продуктов **L120** с развитой системой сопряжения (схема 1.41) [109]. К сожалению, выходы по данной цепочке превращений не указаны.



Реакция кросс-сочетания по Стилле – еще один вариант введения остатков полиароматических соединений в структуру бипиридина. Взаимодействие 1-йодпирена **L130** с бис[*N,N*-бис(триметилсилил)амино]оловом(II) в мягких условиях приводит к образованию интермедиата **L131**, реакция которого с бромсодержащим бипиридином **L132** позволяет получить продукты **L133** (схема 1.42) [110].



1.6.2 Реакции гетероциклизации

Реакции гетероциклизации ограниченно применяются для получения олигопиридинов с остатком полиядерных ароматических соединений. Так, взаимодействие 1-ацетилпирена **L135** с соединением **L136** [111] в присутствии *трет*-бутилата калия приводит к терпиридину **L137** (схема 1.43) [112].

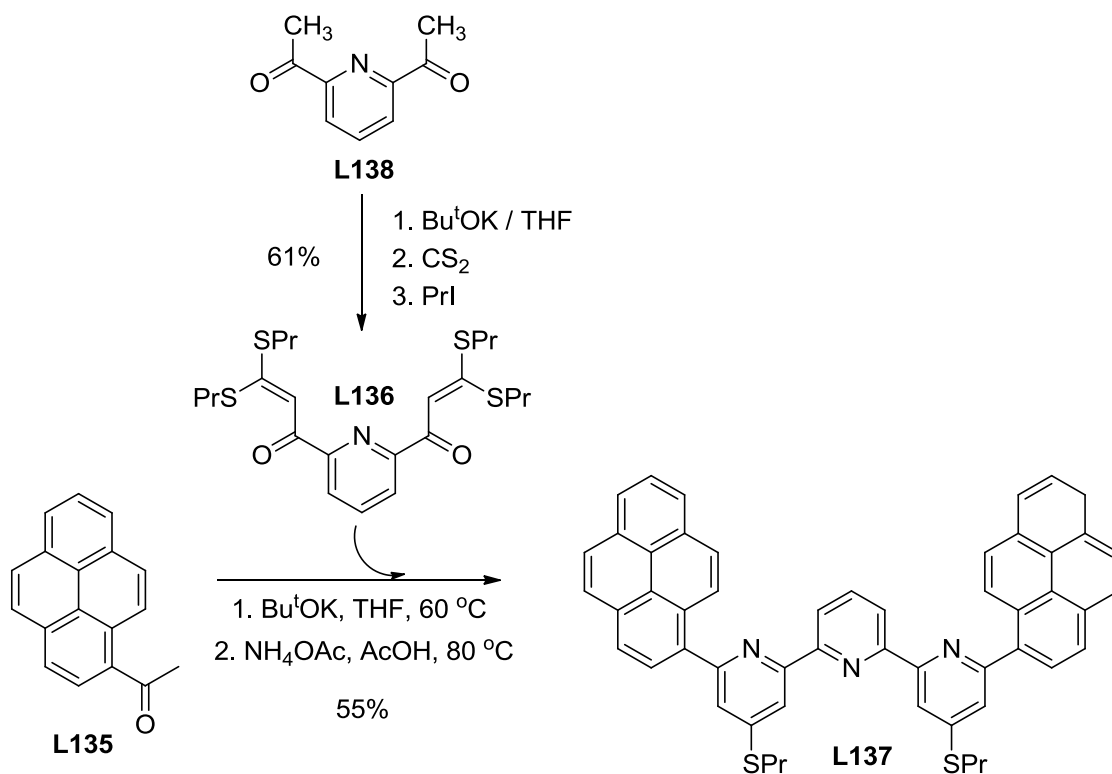


Схема 1.43

Кроме этого, взаимодействие ацетилсодержащих полиядерных ароматических соединений **L139** с 8-аминохинолин-7-карбальдегидом **L140** в этиловом спирте в присутствии гидроксида натрия приводит к образованию α -замещенных производных 1,10-фенантролина **L141** (схема 1.44) [113, 114].

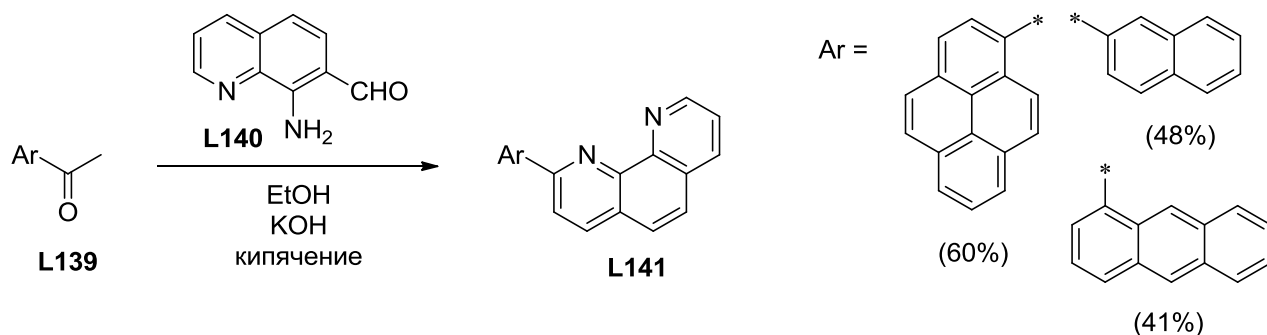


Схема 1.44

1.6.3 Реакции через 1,2,4-триазиновые аналоги

Последовательность реакции нуклеофильного замещения водорода и реакции Боджера была успешно использована для синтеза 2,2'-бипиридинов, замещенных по положению С6 такими остатками полиядерных ароматических соединений, как пирен-1-ил, фенантрен-1-ил и трифенилен-2-ил [115]. В этом случае исходный триазин **L142** взаимодействовал с ариллитиевой солью соответствующего полиароматического соединения, генерируемой *in situ*, с образованием σ^H -аддукта **L143**. Последний был легко ароматизован с использованием DDQ. Полученные таким образом 5-замещенные-1,2,4-триазины **L144** были превращены в 2,2'-бипиридины **L145** по реакции Боджера с использованием в качестве диенофила как 2,5-норборнадиена, так и 1-морфолиноциклопентена (схема 1.45).

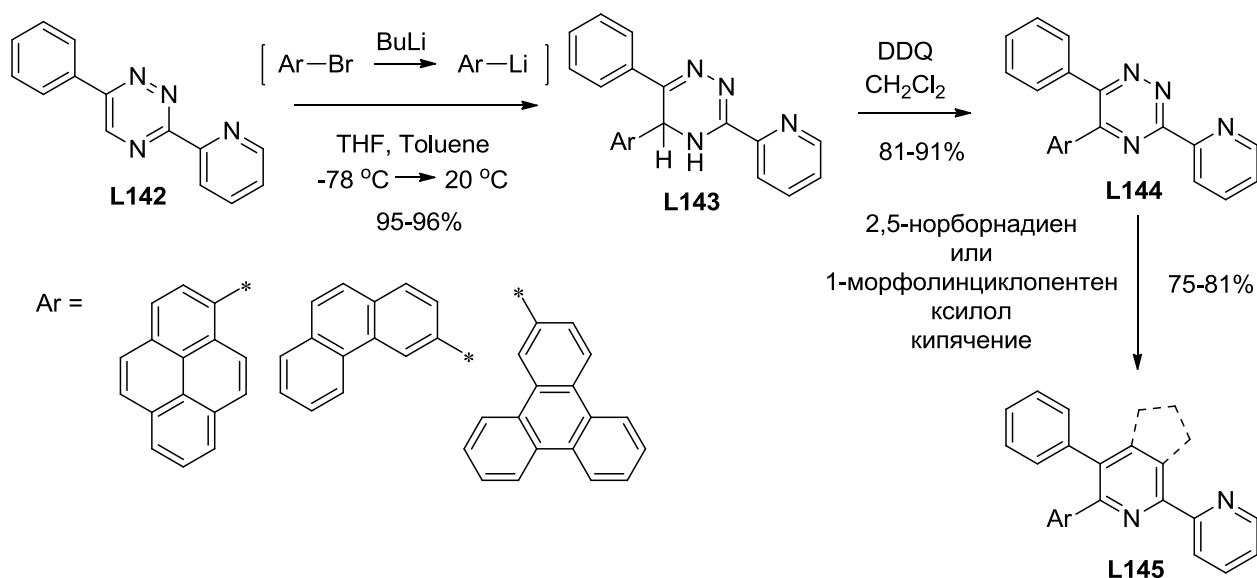


Схема 1.45

1.7 Параллельные/конкурентные процессы, протекающие наряду с реакцией Боджера

Известно, что замещенные (би)пиридины могут быть получены по реакции Боджера [51, 116]. В некоторых случаях реакции иного характера, затрагивающие различные функциональные группы в исходном 1,2,4-триазине или его заместителях, протекают параллельно с ожидаемым образованием пиридинового кольца из триазинового или конкурируют с ним. Ввиду обнаружения в ходе настоящего исследования новых вариантов таких процессов, далее в рамках обзора будут рассмотрены описанные ранее примеры.

Так, взаимодействие 6-арил-3-трихлорметил-1,2,4-триазинов **L146** с 1-морфолинциклопентеном в качестве диенофила не приводит к образованию ожидаемых 1-трихлорметил-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[с]пиридинов **L147**; продуктом реакции в этом случае является α -дихлорметильный аналог **L148** [117]. Превращение трихлорметильной группы в дихлорметильную группу также наблюдалось при использовании в качестве диенофила 2,5-норборнадиена, однако в значительно меньшей степени: доля такого продукта составляла 5% (схема 1.46) [118].

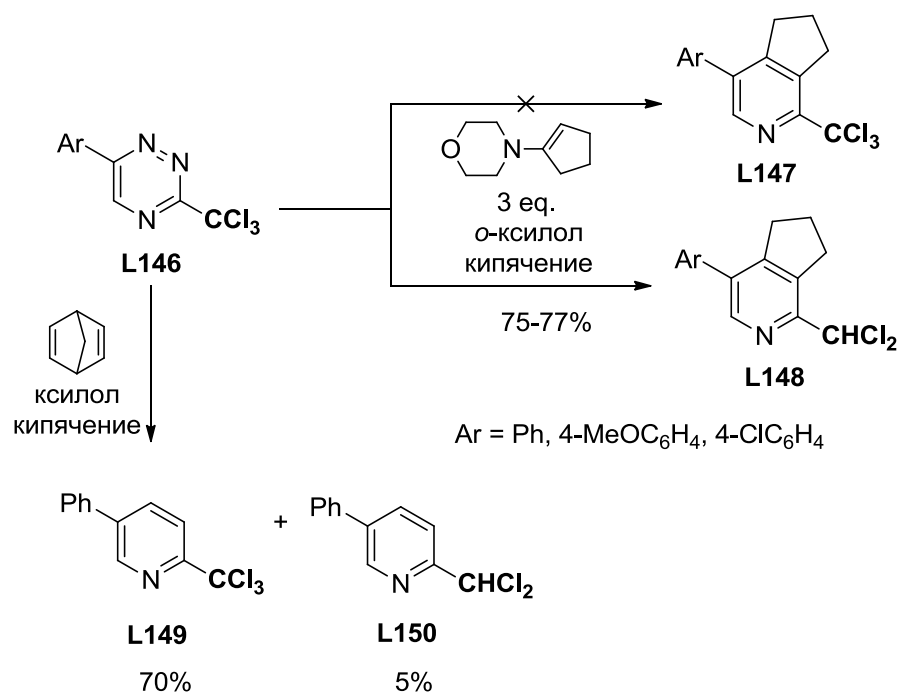
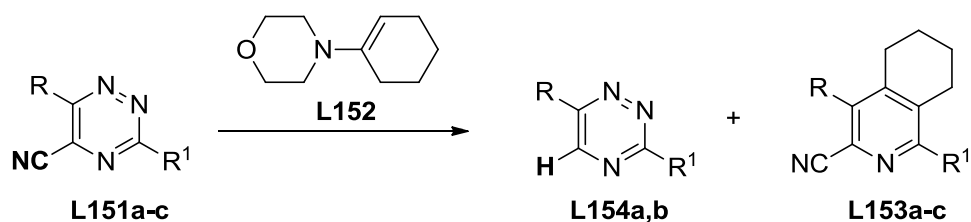


Схема 1.46

Неожиданное децианирование было обнаружено в ходе взаимодействия 3,6-диарил-1,2,4-триазин-5-карбонитрилов **L151** с 4-(циклогекс-1-ен-1-ил)морфолином **L152** без растворителя. При этом температура процесса влияла на состав продуктов реакции: ее снижение приводило к уменьшению доли ожидаемого продукта **L153** (до полного исчезновения при 125 °С) и увеличению доли продукта децианирования **L154** и непрореагировавшего триазина в составе реакционной массы. Стоит отметить, что использование в качестве диенофила 1-морфолинциклопентена не приводит к образованию продуктов децианирования, наличие в положении С3 триазина остатка 2-пиридила также затрудняет образование данного продукта, вероятно, ввиду более успешного протекания ожидаемой реакции Боджера. В обоих вышеупомянутых случаях был получен только ожидаемый продукт **L153** (схема 1.47) [119].



R = R¹ = Ph (a); R = 4-MeC₆H₄, R¹ = 4-FC₆H₄ (b); R = Ph, R¹ = пиридин-2-ил (c);

Схема 1.47

Описаны также примеры восстановления нитрогруппы при реализации реакции Боджера. А именно, при взаимодействии (3-нитрофенил)-содержащих 1,2,4-триазинов **L155** с енаминами в отсутствии растворителя наряду с трансформацией триазинового цикла в пиридиновый наблюдалось восстановление нитрогруппы до аминогруппы **L156**. Данный процесс реализуется независимо от положения данного заместителя, однако при переносе нитрогруппы в положение С4 (триазин **L157**) в его составе данный процесс не протекает, а имеет место образование сложной неразделимой смеси продуктов (схема 1.48) [120, 121].

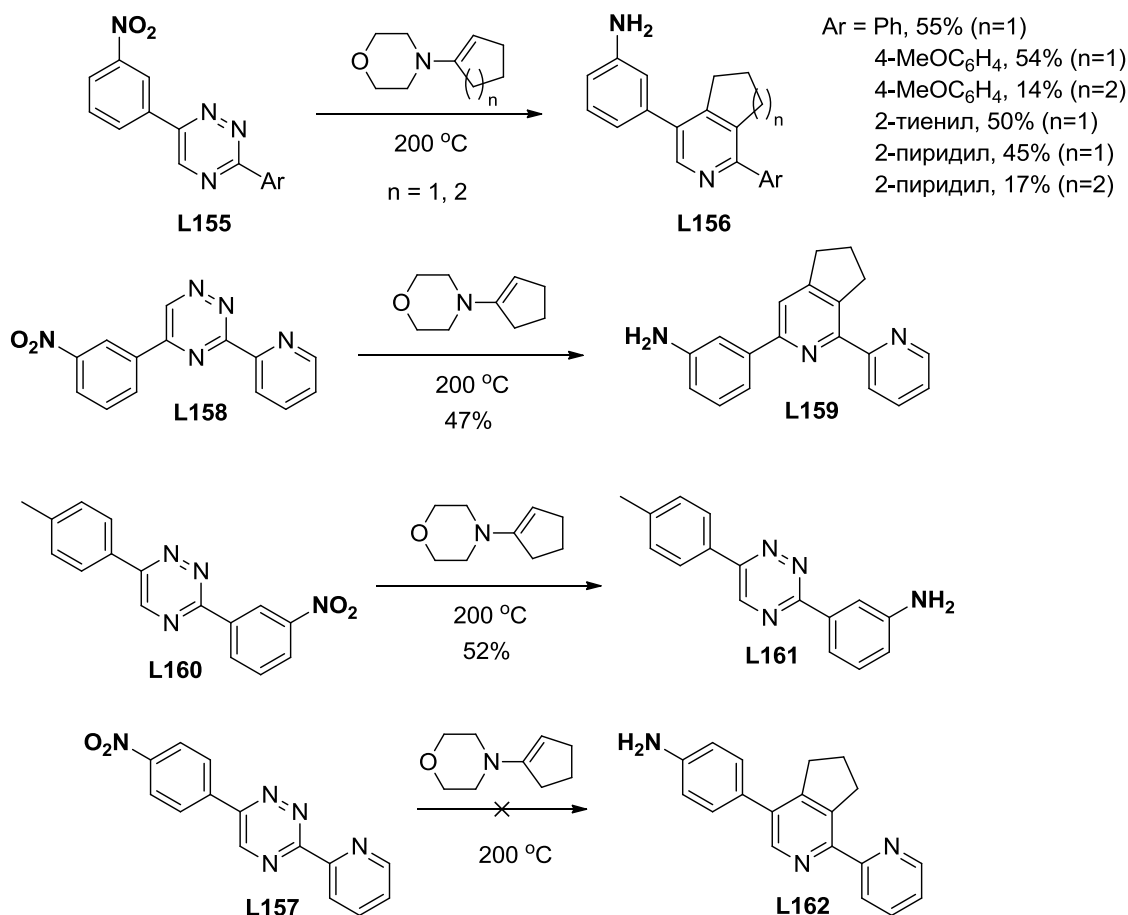


Схема 1.48

Авторами другой статьи была показана возможность частичного восстановления нитрогруппы в ходе внутримолекулярной реакции Боджера (схема 1.49) [122].

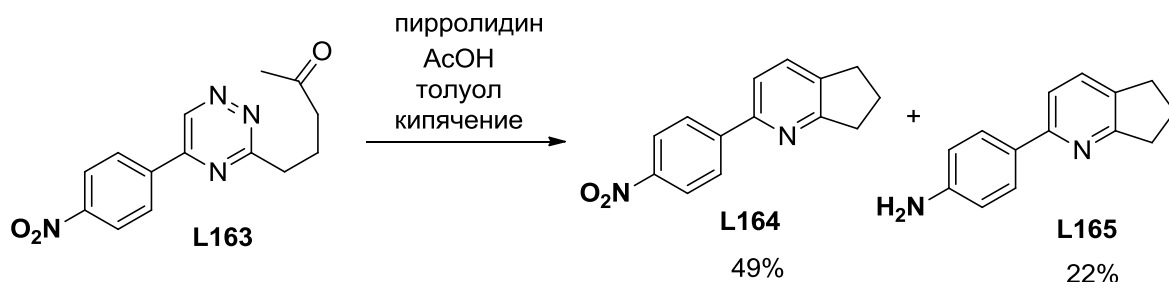


Схема 1.49

При взаимодействии (1,2,4-триазин-3-ил)фуроксана **L166** с 2,5-норборнадиеном была получена смесь двух изомерных *N*-оксидов **L167** и **L168**, которые могут быть разделены. Стоит отметить, что данная изомеризация происходит только при использовании в качестве диенофила 2,5-норборнадиена, при использовании 1-морфолинциклопентена образуется только ожидаемый продукт [123].

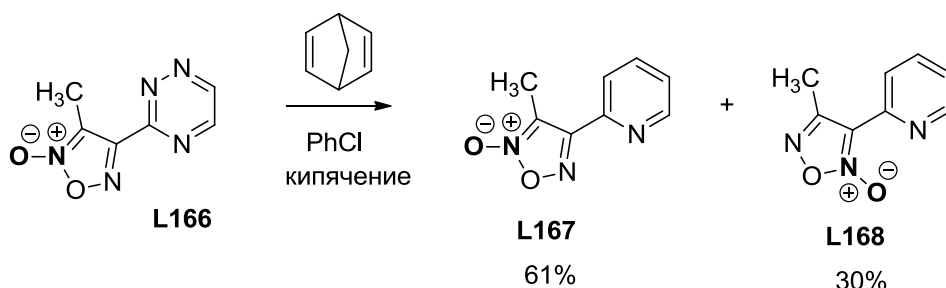


Схема 1.50

При проведении реакции Боджера 5-(арил)гидразинил-1,2,4-триазинов **L169** с 2,5-норборнадиеном в 1,2-дихлорбензоле в условиях повышенных температуры и давления (в автоклаве) также были обнаружены особенности. Так, в случае использования в качестве субстратов триазина **L169a** с остатком незамещенного гидразина авторами [124] была получена смесь двух продуктов: 2-аминопиридина **L170a**, а также продукта полного элиминирования гидразина, т.е. 5-(*n*-толил)-2-фенилпиридина **L171**. А при использовании в качестве исходного соединения 3-метил-6-(4-хлорофенил)-1,2,4-триазина **L169b** в аналогичных условиях были получены 2-аминопиридин **L170b** и 5-амино-1,2,4-триазин **L172** (схема 1.51).

При проведении реакции Боджера с 5-арилгидразинил-3,6-ди(гет)арил-1,2,4-триазидами **L173** в условиях повышенных температуры и давления в 1,2-дихлорбензоле были получены 2-амино-3,6-ди(гет)арилпиридины **L174** в качестве единственных продуктов (схема 1.51) [125].

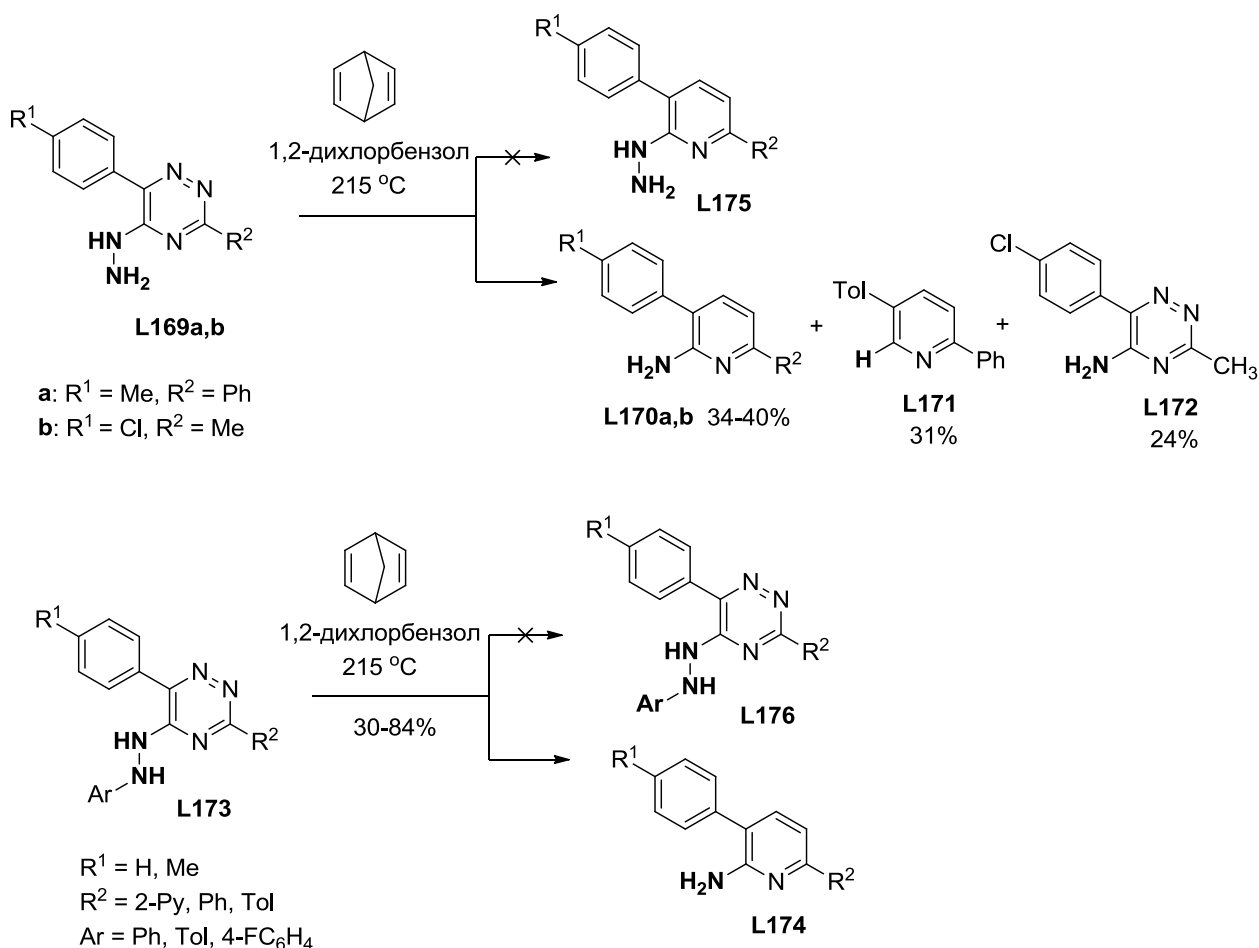


Схема 1.51

Известно, что взаимодействие 1,2,4-триазинов с ариновыми интермедиатами, генерируемыми *in situ*, является эффективным методом синтеза соответствующих изохинолинов [126, 127, 128]. Однако, было найдено, что при наличии в положении С3 остатка 2-пиридила или его замещенных/азааналогов реакция с аринами может протекать по двум конкурирующим направлениям: классическая реакция Боджера, приводящая к изохинолинам **L177**, а также трансформация по типу домино, приводящая к 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пири(ми)до[1,2-*a*]индолам **L178** [129, 130, 131]. Степень протекания этих двух превращений зависит от природы заместителей как в составе пири(ми)динил-триазина **L179**, так и в составе арина.

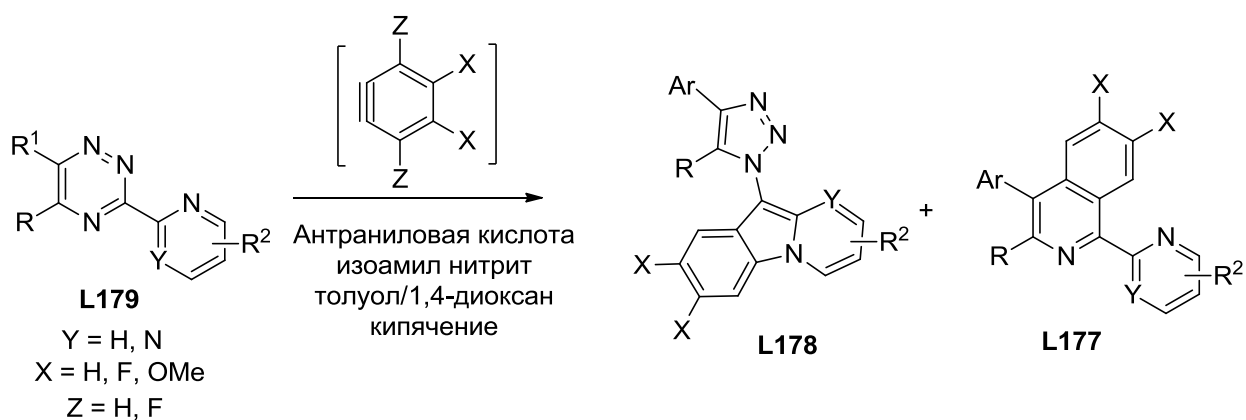


Схема 1.52

Нуклеофильное замещение водорода **L180** в положении С6 1,2,4-триазина **L181** на остаток пирролидина наблюдалось в ходе реакции Боджера при микроволновом излучении. В этом случае енамин генерировался *in situ* при взаимодействии пирролидина и циклопентанона (схема 1.53) [90].

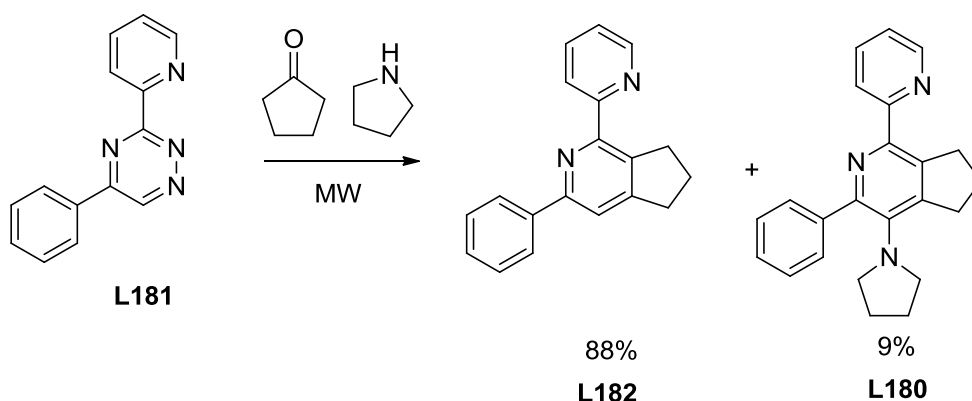


Схема 1.53

1.8 Заключение

Анализ литературных данных показал относительную ограниченность синтетических подходов к 2,2'-бипиридинам, функционализированным по положению С6 рассматриваемыми в рамках данной диссертационной работы электронодонорными остатками, введение которых важно с точки зрения настройки прикладных свойств соединений (фотофизические характеристики, возможность использования для биовизуализации и т.д.), особенно в плане получения соединений, имеющих дополнительные ароматические заместители, за счет введения которых может быть реализовано расширение системы сопряжения и, следовательно, дополнительная настройка свойств бипиридинов. Также следует отметить, что реализация ряда подходов

требует использования катализа соединениями переходных металлов, а также малодоступных/дорогих реагентов, что накладывает ряд ограничений по масштабированию этих синтезов в случае перспектив практического применения целевых соединений.

Таким образом, поиск новых удобных подходов к функционализированным 2,2'-бипиридинам, отвечающих принципам зеленой химии и PASE (pot, atom and step economy), является весьма актуальной задачей, решению которой посвящена данная диссертационная работа.

2 Обсуждение результатов

Флуорофоры, основанные на различных классах органических соединений, находят широкое практическое применение, например, в качестве химических сенсоров, красителей клеток и клеточных структур для исследований в области химической биологии [132, 133, 134] и медицинской диагностики [135, 136]. Они также используются в органических светодиодах в качестве устройств отображения [137] и сенситизаторов для чувствительных к красителям солнечных элементов [138, 139].

Основными характеристиками, определяющими эффективность флуорофоров, являются: максимумы поглощения и флуоресценции, коэффициенты молярной экстинкции, квантовый выход флуоресценции и Стоксов сдвиг [132]. Анализ спектров поглощения позволяет выбрать подходящие длины волн возбуждения, при которых фоновое поглощение или рассеяние сведено к минимуму, а проникновение сигнального света максимально [140]. Зачастую батохромный сдвиг максимумов поглощения (в идеальном случае более 400 нм) позволяет использовать флуорофоры для биовизуализации, в т.ч. в условиях двухфотонного возбуждения. Предпочтителен большой молярный коэффициент экстинкции в сочетании с высоким квантовым выходом, поскольку их произведение прямо пропорционально яркости флуоресценции [132]. Значительный Стоксов сдвиг (более 80 нм) обуславливает возможности для использования соединений в высокоразрешенной микроскопии биологических объектов [141], FRET микроскопии [142], для создания фотоэлектронных приборов, эмиттеров и OLED [143]. В частности, большой Стоксов сдвиг помогает свести к минимуму эффект самотушения, достичь отсутствия перекрывания спектров поглощения и испускания, что повышает соотношение сигнал/шум в приложениях для биовизуализации [144].

Однако лишь немногие флуорофоры обладают оптимальной производительностью во всех этих аспектах, тем самым ограничивая их широкое применение. Следовательно, поиск и оптимизация удобных методов получения новых красителей с улучшенными фотофизическими и фотохимическими свойствами по-прежнему представляет значительный интерес. Однако, разработка новых флуорофорных каркасов остается очень сложной задачей. Так, на сегодняшний день часто используемые красители в биохимических исследованиях ограничены несколькими химическими семействами, такими как производные родамина, BODIPY и кумарина [132, 145, 146].

К сожалению, в настоящее время рассматриваются лишь некоторые общие рекомендации по разработке новых красителей. Например, усиление эффекта “push–pull” в красителях, возбуждение которых связано с внутримолекулярным переносом заряда

(ICT), приводит к красному смещению в их спектрах поглощения и излучения в ультрафиолетовом диапазоне; расширение их π -сопряженной системы также приводит к батохромному сдвигу и увеличению коэффициента молярной экстинкции; а увеличение геометрической релаксации, когда молекула находится в возбужденном состоянии, увеличивает Стоксов сдвиг красителя. Также было высказано предположение, что вращение молекулярной структуры при ее возбуждении приводит к большому Стоксову сдвигу, например, в бифениле [147], 9-*трет*-бутилантрацене [148], производных пиразолокумарина [148], гептаметинцианиновых красителях [149], и красителях BODIPY [150]. Также введение заместителей в структуру флуорофора часто приводит к изменениям в спектрах поглощения и испускания в одном и том же направлении, при этом общее изменение Стоксова сдвига остается небольшим [151].

Учитывая вышеописанные рекомендации, 2,2'-бипиридин является достаточно хорошим каркасом для построения новых красителей благодаря своему электроноакцепторному характеру. При использовании имеющихся синтетических подходов возможно получение его производных с изменённым π -линкером и донорными группами для обеспечения наличия "push-pull" эффекта. Кроме того, 2,2'-бипиридины являются известными лигандами и подходящими строительными блоками для построения полиметаллических дипольных и восьмиполярных архитектур, которые могут демонстрировать хорошие нелинейно-оптические свойства и большее поперечное сечение ТРА в экспериментах двухфотонного возбуждения [152].

Объектом исследования в рамках данной работы являются производные 5-арил-2,2'-бипиридинов. В рамках данной диссертационной работы предполагается разработка удобных синтетических подходов к их производным, имеющим электронодонорные остатки различной природы в положении С6 с последующим изучением их фотофизических характеристик, а также апробация ряда их практических применений с учетом вышеуказанных моментов.

2.1 Общая стратегия синтеза

Достаточно давно с целью синтеза замещенных 2,2'-бипиридинов используется «1,2,4-триазиновая» методология [51, 54, 53, 153], что связано с весьма широкими возможностями построения и функционализации исходных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов, в т.ч. с использованием реакций нуклеофильного замещения водорода [154], идущих с соблюдением принципов атомной экономии. Так, данный подход ранее был использован для получения бипиридинов, имеющих в положении С6 цианогруппу [155],

фрагменты ацетиленов, карборана [156], анилинов [157], а также остатков полиядерных ароматических соединений [115]. При этом прикладные свойства были изучены не для всех синтезированных соединений, а набор заместителей, имеющих в составе флуорофоров, был ограничен.

В рамках работы предполагается существенное расширение возможностей синтеза 2,2'-бипиридинов с электронодонорными заместителями (остатки спиртов, аминов, полиароматические заместители и т.д.) в α -положении с использованием «1,2,4-триазиновой» методологии.

Общая стратегия синтеза, использованная в рамках данной работы, представлена ниже (схема 2.1). Она заключается в функционализации пиридилтриазинов **I** ($R = 2\text{-Py}$) или их 4-оксидов **II** ($R = 2\text{-Py}$) в результате реакций нуклеофильного замещения водорода или легко уходящих групп с последующей трансформацией 1,2,4-триазинового цикла **III** ($R = 2\text{-Py}$) в пиридиновый **IV** ($R = 2\text{-Py}$) и, в ряде случаев, последующей модификации функциональных групп в составе продуктов.

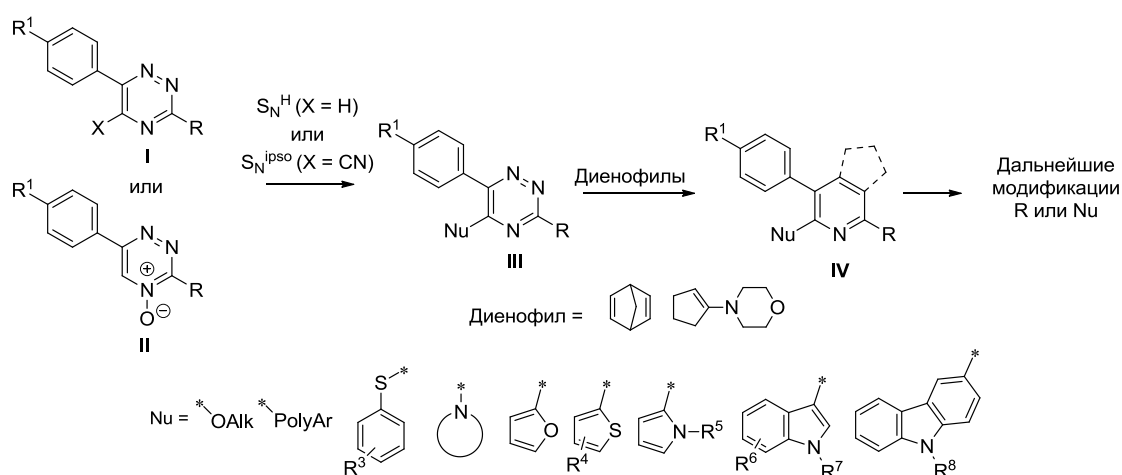


Схема 2.1

2.2 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками спиртов в положении С6

2.2.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками спиртов в положении С6

С использованием «1,2,4-триазиновой» методологии нами был разработан удобный синтетический подход к 2,2'-бипиридиновым флуорофорам, содержащих в α -положении различные алкоксигруппы [158, 159]. В качестве исходных соединений были использованы описанные ранее [160, 161] 5-циано-1,2,4-триазины **1a-i**, которые легко получают в результате реакции нуклеофильного замещения водорода соответствующих 1,2,4-триазин-4-оксидов (схема 2.2). Нуклеофильное *ipso*-замещение цианогруппы на

алкоксигруппу было выполнено несколькими способами. Первый из них заключается во взаимодействии с алкоголятом натрия в среде соответствующего спирта (условия: *i*) [162, 163]. Кроме этого, в случае высших спиртов, в т.ч. фторсодержащих, была использована предложенная ранее процедура совместного нагревания цианотриaziнов **1** и соответствующего спирта в отсутствие растворителя (условия: *ii*) [164]. В случае соединения с остатком 1,1,1-трифторпропанола была использована реакция с гидридом натрия (условия: *iii*). Продукты **2** очищались флэш-хроматографией.

Попытки реализации дальнейшей реакции 6-алкокситриaziнов **2a–p** с 2,5-норборнадиеном в качестве диенофила в "классическом" варианте, а именно при кипячении в высококипящих органических растворителях (толуол, *o*-ксилол, 1,2-дихлорбензол) не привели к положительному результату, из реакционной массы были выделены лишь исходные соединения **2**. При этом известно, что реакции с участием субстратов с низкой реакционной способностью значительно ускоряются при повышении температуры при использовании, например, еще более высококипящих растворителей (1,2,3-трихлорбензол, дифениловый эфир, декалин и др.), но в данном случае для их последующего удаления с целью выделения продукта требуется применение крайне жестких условий (глубокого вакуума), что ограничено техническим оснащением реакции. Также следует отметить в этом аспекте их относительно высокую стоимость. С другой стороны, повышение температуры реакции может быть легко достигнуто при использовании традиционных для реакций Боджера растворителей [165, 166, 167] в условиях повышенного давления в автоклаве, что и было использовано в рамках данной работы.

Так, при проведении процесса в среде 1,2-дихлорбензола при температуре 215 °C продукты **3** были успешно получены. При наличии в положении C3 1,2,4-триазина заместителя, отличного от электроноакцепторного 2-пиридила, даже при таких условиях для завершения реакции требовалось более длительное время (25 ч вместо 18 ч). Стоит отметить, что данный метод позволяет получать в т.ч. бипиридины, включающие длинные алкильные цепи, т.е. соединения с потенциальными жидкокристаллическими свойствами.

В реакции с избытком 1-морфолиноциклопентена в отсутствие растворителя при 200 °C, согласно ранее описанной процедуре [168], 5-метокси-1,2,4-триазин **2a** образует циклопентеноаннелированный 2,2'-бипиридин **4**. При этом было показано, что наличие алкоксигруппы в положении C5 триазина требует более длительного времени реакции, а именно 8 ч в отличие от ранее указанных 3 ч. 6-Алкокси-(2,2'-би)пиридины **3** и **4** очищали флэш-хроматографией.

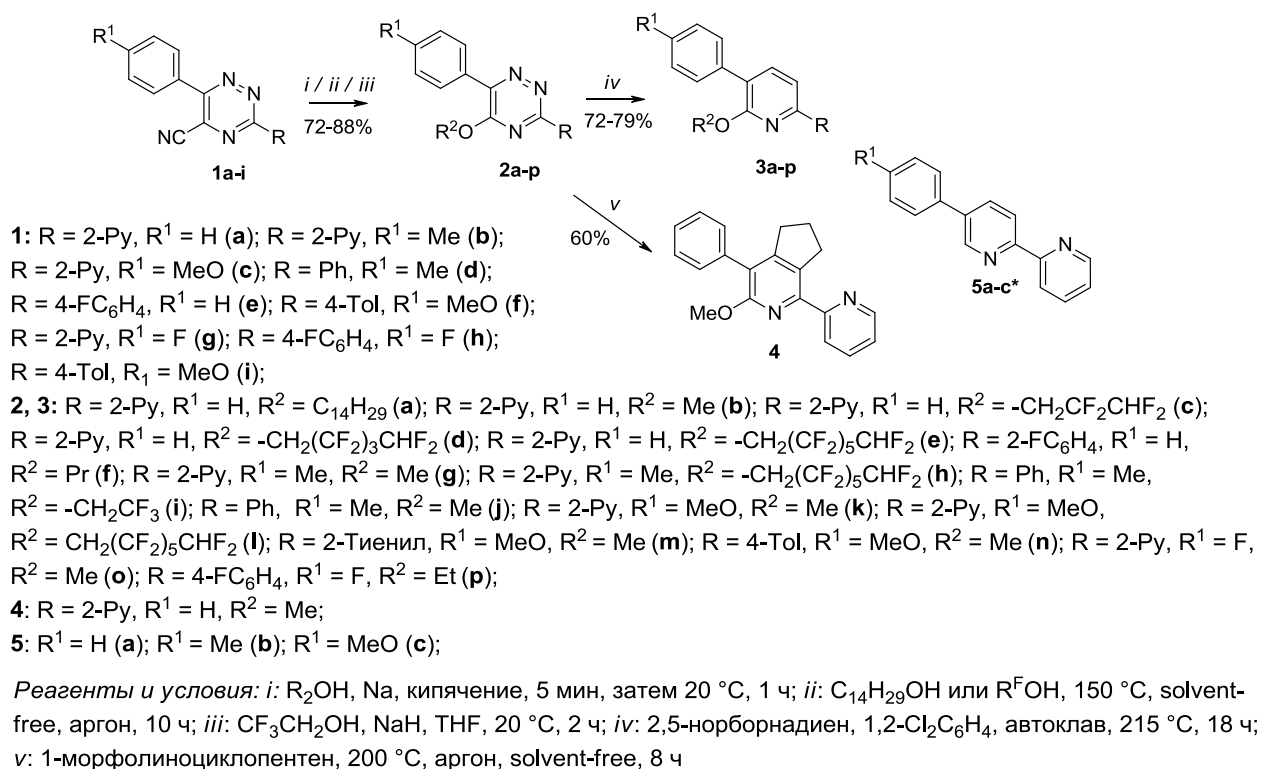


Схема 2.2

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ¹H, ¹³C, ¹⁹F ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В частности, в ¹H ЯМР спектре триазина **2a**, содержащего остаток тетрадеканола, присутствуют сигналы протонов алифатической части молекулы, среди которых можно отметить сигнал концевой метильной группы в области 0.87 м.д. и метиленовой группы, связанной с атомом кислорода, в области 4.67 м.д. Кроме этого, наблюдаются сигналы протонов 2-пиридилного и фенильного заместителей в области резонанса ароматических протонов (рис. 1А). Для всех соединений, полученных с использованием 2,5-норборнадиена, можно отметить появление двух характерных дублетов протонов нового пиридинового кольца при сильнополюном смещении сигналов протонов остальных фрагментов (остаток 2-пиридила и арильные заместители) (рис. 1В). Для циклопентен-содержащего соединения **4** отмечаются сигналы протонов данного фрагмента в области резонанса алифатических протонов в виде одного мультиплета и двух триплетов.

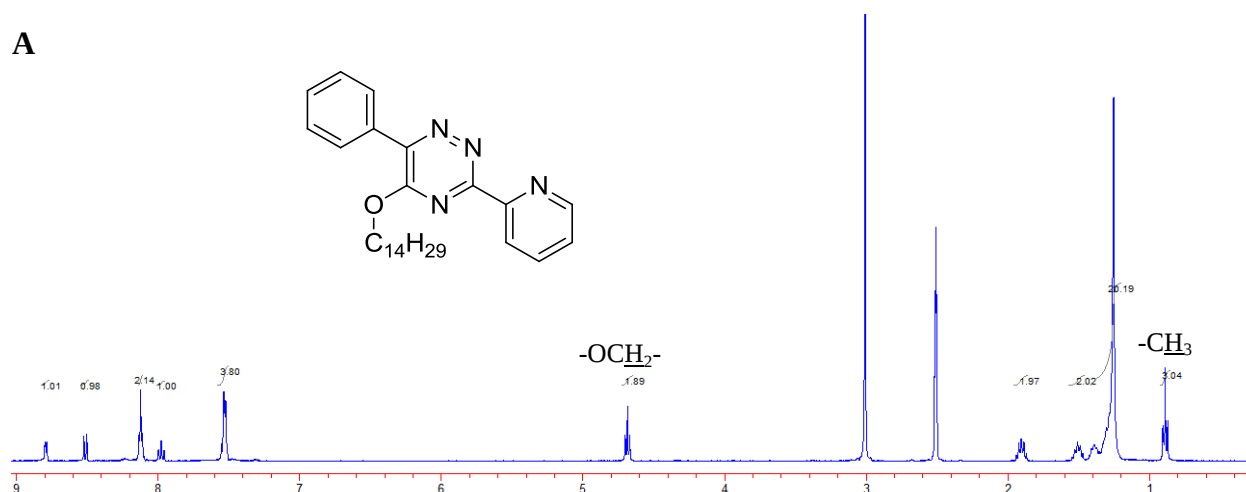
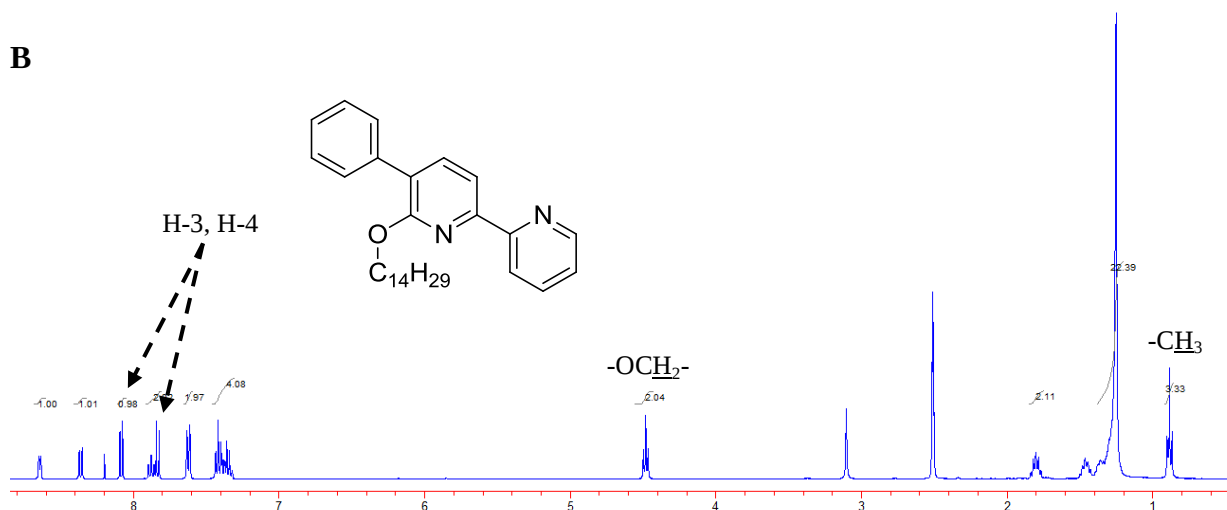
A**B**

Рисунок 1 - Спектры ^1H ЯМР соединений **2a** (A) и **3a** (B) в ДМСО- d_6

2.2.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками спиртов в положении C6

В рамках работы были изучены фотофизические свойства бипиридинов **3** и **4** [159]. Полученные данные представлены в табл. 2.1, там же для сравнения приведены фотофизические свойства некоторых 6-незамещенных 5-арил-2,2'-бипиридинов, описанных ранее [169].

Измерение фотофизических свойств проводили в ацетонитриле в качестве апротонного растворителя со средним значением ориентационной поляризуемости ($\Delta f = 0.3$). Это исключает возможность дополнительного искажения результатов вследствие протонирования. Кроме того, ввиду высокой полярности ацетонитрила, люминофоры демонстрируют батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания по сравнению с другими менее полярными растворителями (толуол, ДХМ, ТГФ и т.д.). Это происходит вследствие того, что увеличение полярности растворителя усиливает эффект уменьшения

энергии возбужденного состояния, что приводит к излучению при более низких энергиях, т.е. в более длинноволновой области спектра [180].

Новые соединения **3** и **4** демонстрируют в ацетонитрильных растворах наиболее длинноволновые максимумы поглощения в области 308-333 нм; в случае спектров испускания этот диапазон соответствует 361-397 нм. Сопоставление этих параметров с ранее опубликованными [169] показало, что введение алкоксигруппы в положение С6 5-фенил-2,2'-бипиридина приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения (максимально на 20 нм) и испускания (максимально на 12 нм). Кроме этого, необходимо отметить существенное возрастание квантового выхода люминесценции с 3.2 до 57.3% в случае введения остатка тетрадеканола (соединение **3a**). Конденсация циклопентенового фрагмента с пиридиновым циклом приводит к некоторому снижению интенсивности люминесценции (соединение **4**, квантовый выход 26.4%). В случае 4-толилсодержащего бипиридина **3g** наблюдалась схожая картина, а именно введение метоксигруппы привело к батохромному сдвигу максимума испускания на 14 нм по сравнению с ранее описанным соединением [169]. Квантовый выход люминесценции соединения **3g** достигает 73.8%. При наличии 4-метоксифенильного заместителя в положении С5 (соединение **3k**) введение алкоксигрупп приводит к небольшому гипсохромному сдвигу максимума испускания (на 3 нм), однако при этом достигается один из максимальных квантовых выходов люминесценции (95.4%). Введение атома фтора в состав ароматического заместителя бипиридина (соединение **3o**) привело к существенному увеличению квантового выхода люминесценции с 1.7 до 57.3%.

Введение остатков полифторсодержащих спиртов в положение С6 5-фенил-2,2'-бипиридина также приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения на 14 нм и незначительному сдвигу (5 нм) максимумов испускания. Однако наблюдается существенное возрастание квантового выхода люминесценции до 52% в случае введения остатка тетрафторпропанола (соединение **3c**). Увеличение количества атомов фтора незначительно уменьшает квантовый выход люминесценции до 49.59% (соединение **3d**) и 45.9% (соединение **3e**). При введении остатка такого спирта в состав 5-(4-толил)бипиридина (соединение **3h**) наблюдается аналогичная картина, а именно незначительный батохромный сдвиг максимумов поглощения (13 нм) и испускания (8 нм). При этом наблюдается резкое увеличение квантового выхода люминесценции в 4 раза (до 67.6%). Введение такого остатка в состав бипиридина с 4-метоксифенильным заместителем в положении С5 (соединение **3l**) приводит к максимальному квантовому

выходу люминесценции в исследуемом ряду люминофоров (99.3%) при незначительном гипсохромном сдвиге максимума испускания (4 нм).

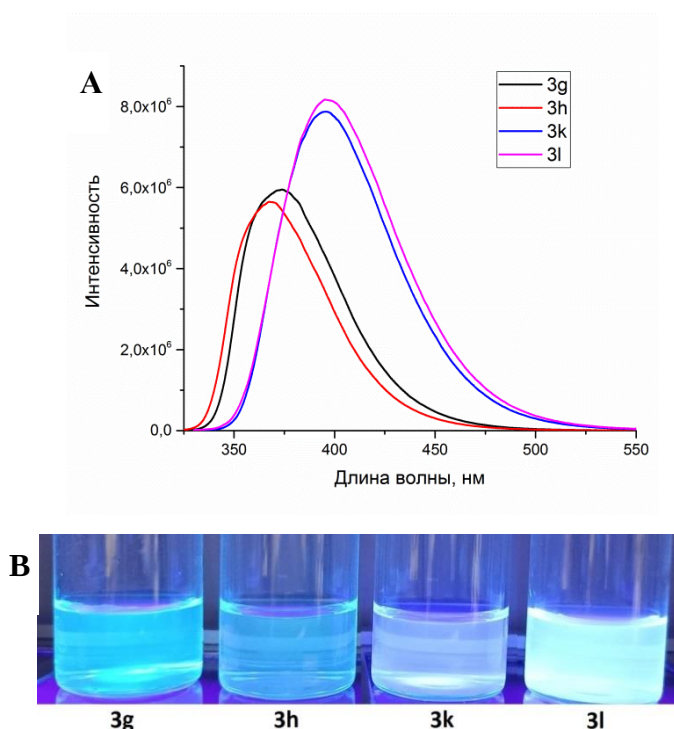


Рисунок 2 - Спектры испускания соединений **3g,h,k,l** в ацетонитриле при к.т. (A); Фотография растворов соединений **3g,h,k,l** в ацетонитриле при к.т. при облучении лампой 365 нм (B).

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

Таблица 2.1. Фотофизические свойства 6-алкокси-2,2'-бипиридинов

№	R	R ₁	R ₂	$\lambda_{\text{полг.}}, \text{нм}^a$	$\lambda_{\text{исп.}}, \text{нм}^b$	Стоксов сдвиг, нм (см ⁻¹)	Φ, % ^c
1	2	3	4	5	6	7	8
5a [169]	2-Py	H	-	298	357	59 (5546)	3.2
3a	2-Py	H	C ₁₄ H ₂₉	318	369	51 (4346)	57.3
3b	2-Py	H	Me	308	369	61 (5367)	1.7
3c	2-Py	H	-CH ₂ CF ₂ CHF ₂	312	350 (пл), 362	50 (4427)	52.0
3d	2-Py	H	-CH ₂ (CF ₂) ₃ CHF ₂	224, 312	361	49 (4351)	49.6

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
3e	2-Py	H	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂	224, 311	361	50 (4454)	45.9
3f	2-FC ₆ H ₄	H	Pr	222 (пл), 263, 319	366	47 (4026)	17.6
5b [169]	2-Py	Me	-	302	360	58 (5335)	17.0
3g	2-Py	Me	Me	234, 319	374	55 (4610)	73.8
3h	2-Py	Me	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂	315	368	53 (4572)	67.6
3i	Ph	Me	CH ₂ CF ₃	262, 311	353 (пл), 365	54 (4758)	8.7
3j	Ph	Me	Me	263, 315	370	55 (4719)	15.6
5c [169]	2-Py	MeO	-	309	399	90 (7300)	89
3k	2-Py	MeO	Me	323	396	73 (5707)	95.4
3l	2-Py	MeO	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂	320	395	75 (5933)	99.3
3m	2-Тиенил	MeO	Me	281, 333	397	64 (4841)	33.6
3n	<i>p</i> -Tol	MeO	Me	228, 263, 272, 319	383	64 (5238)	33.7
3o	2-Py	F	Me	316	365 (пл), 368	52 (4472)	57.3
3p	4-FC ₆ H ₄	F	Et	260, 315	364	49 (4274)	5.3
4	2-Py	H	Me	314	368	54 (4673)	26.4

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлуориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

Для выяснения природы внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии и изучения влияния растворителя на флуоресцентное поведение флуорофоров было исследовано влияние природы растворителя на фотофизические характеристики для двух соединений **3k,l** с наибольшими квантовыми выходами и одними из самых больших значений Стоксова сдвига в данном ряду флуорофоров.

В данном случае было выбрано семь растворителей со значением ориентационной поляризуемости (Δf) от 0.001 (циклогексан) до 0.31 (метанол). В результате измерений был зафиксирован незначительный сольватохромный сдвиг (24 и 25 нм для **3k** и **3l**, соответственно) при переходе от циклогексана к метанолу, а также низкая линейность аппроксимации графика зависимости Стоксова сдвига от ориентационной поляризуемости, что свидетельствует об отсутствии сольватохромного эффекта, т.е. отсутствии внутримолекулярного переноса заряда. Данный факт позволяет сделать вывод о слабом «push-pull» эффекте для данной группы флуорофоров. Нормализованные графики эмиссии в различных растворителях представлены на рис. 3.

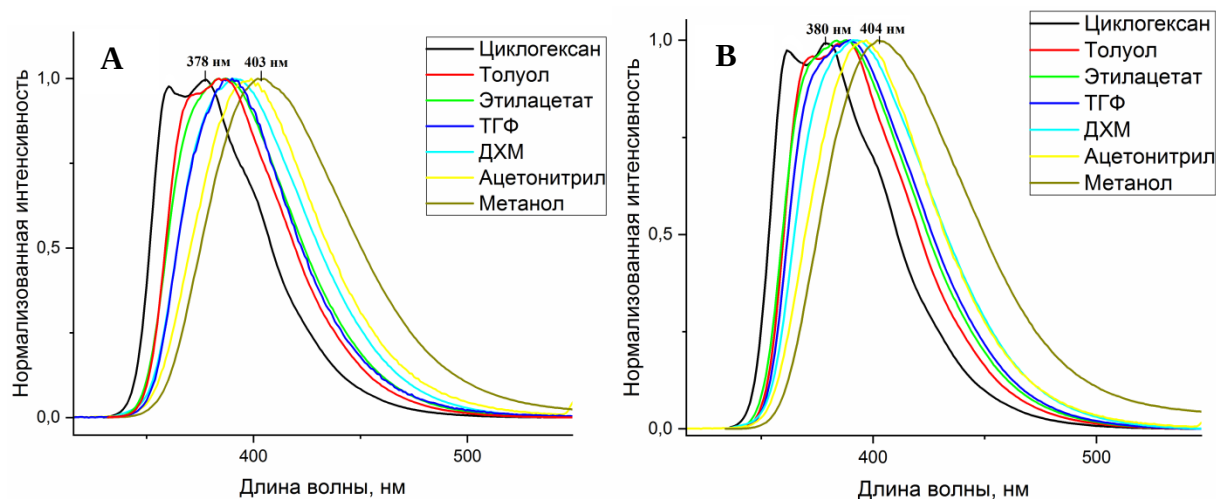


Рисунок 3 - Нормализованные спектры эмиссии флуорофоров **3k** (A) и **3l** (B) в циклогексане, толуоле, этилацетате, ТГФ, ДХМ, ацетонитриле и метаноле

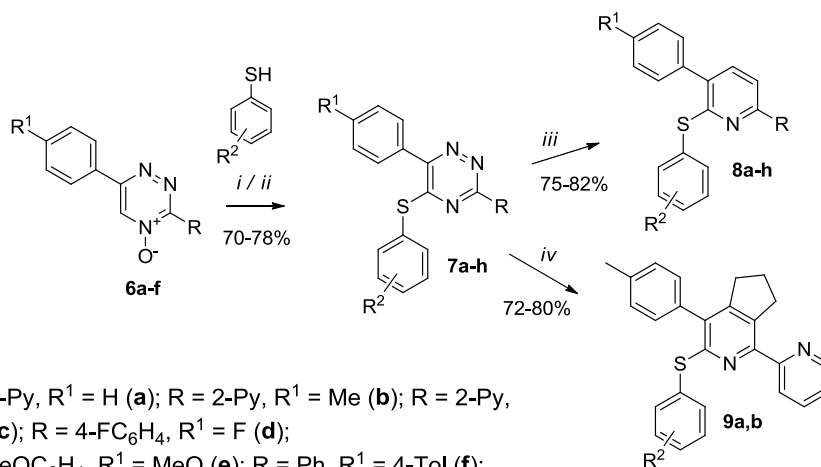
2.3 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками тиофенолов в положении С6

2.3.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками тиофенолов в положении С6

Следующий этап работы был посвящен получению моно- и бипиридинов с остатками тиофенолов в α -положении (схема 2.3) [171]. На первой стадии синтеза было реализовано дезоксигенативное нуклеофильное замещение водорода в ряду 1,2,4-триазин-4-оксидов [172]. За основу при этом была взята ранее опубликованная методика [173]. Однако, в случае триазиноксидов **6a-d**, содержащих 2-пиридинильный заместитель в положении С3, использование данного метода (кипячение в среде ацетона в присутствии бензоилхлорида в качестве ацилирующего агента) приводит к образованию смеси продуктов, вероятно, в результате конкурентного участия тиофенола в реакции как *S*-нуклеофила. Однако, как нами было установлено, проведение процесса в среде ТГФ приводит к образованию целевых продуктов **7** с выходами до 78%. Также стоит отметить необходимость использования колоночной хроматографии для выделения соединений **7** ввиду невозможности успешной реализации перекристаллизации согласно ранее опубликованной методике [173].

Дальнейшую реакцию Боджера соединений **7** с 2,5-норборнадиеном также, как и в предыдущем случае, мы реализовали в условиях автоклава, в результате чего были получены целевые соединения **8** с выходами до 82%. Циклопентеноаннелированные бипиридины **9** были синтезированы в результате реакции с 1-морфолинциклопентеном в условиях отсутствия растворителя.

Аналогичным образом арилсульфанил-замещенные пиридины **8e-h** были получены для изучения их фотофизических свойств по отношению к соответствующим бипиридинам.



6: R = 2-Py, R¹ = H (**a**); R = 2-Py, R¹ = Me (**b**); R = 2-Py,

R¹ = F (**c**); R = 4-FC₆H₄, R¹ = F (**d**);

R = 4-MeOC₆H₄, R¹ = MeO (**e**); R = Ph, R¹ = 4-Tol (**f**);

7, 8: R = 2-Py, R¹ = H, R² = H (**a**); R = 2-Py, R¹ = Me, R² = H (**b**); R = 2-Py, R¹ = Me, R² = 3-MeO (**c**); R = 2-Py,

R¹ = F, R² = 4-MeO (**d**); R = 4-FC₆H₄, R¹ = F, R² = H (**e**); R = 4-MeOC₆H₄, R¹ = MeO, R² = 4-MeO (**f**); R = Ph,

R¹ = Me, R² = H (**g**); R = Ph, R¹ = Me, R² = 4-OH (**h**);

9: R² = H (**a**); R² = 3-MeO (**b**);

Реагенты и условия: *i:* ТГФ, ТФУК, кипячение 30 мин, затем BzCl, кипячение 30 мин; *ii:* Ацетон, ТФУК, кипячение 5 мин, затем BzCl, кипячение 10 мин; *iii:* 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, аргон, 215 °C, 20 ч; *iv:* 1-морфолинциклопентен, solvent-free, аргон, 200 °C

Схема 2.3

Структура полученных соединений **8** и **9** была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, при введении в положение C5 1,2,4-триазина остатков различных тиофенолов в спектрах ¹H ЯМР наблюдается появление дополнительных сигналов протонов арилсульфанильной группы в области резонанса ароматических протонов, а также отсутствие протона при C5 атоме исходного триазина в области 9.5 м.д. В частности, при введении метокси-замещенного тиофенола в спектрах ¹H ЯМР наблюдается появление дополнительного синглета в области резонанса алифатических протонов. В спектрах ¹H ЯМР всех соединений, полученных с использованием 2,5-норборнадиена появляются два дублета нового пиридинового кольца в области резонанса ароматических протонов (рис. 4А). А для соединений **9a,b**, полученных с использованием 1-морфолинциклопентена в области резонанса алифатических протонов наблюдается три сигнала, относящихся к циклопентеноаннелированому фрагменту (рис. 4В).

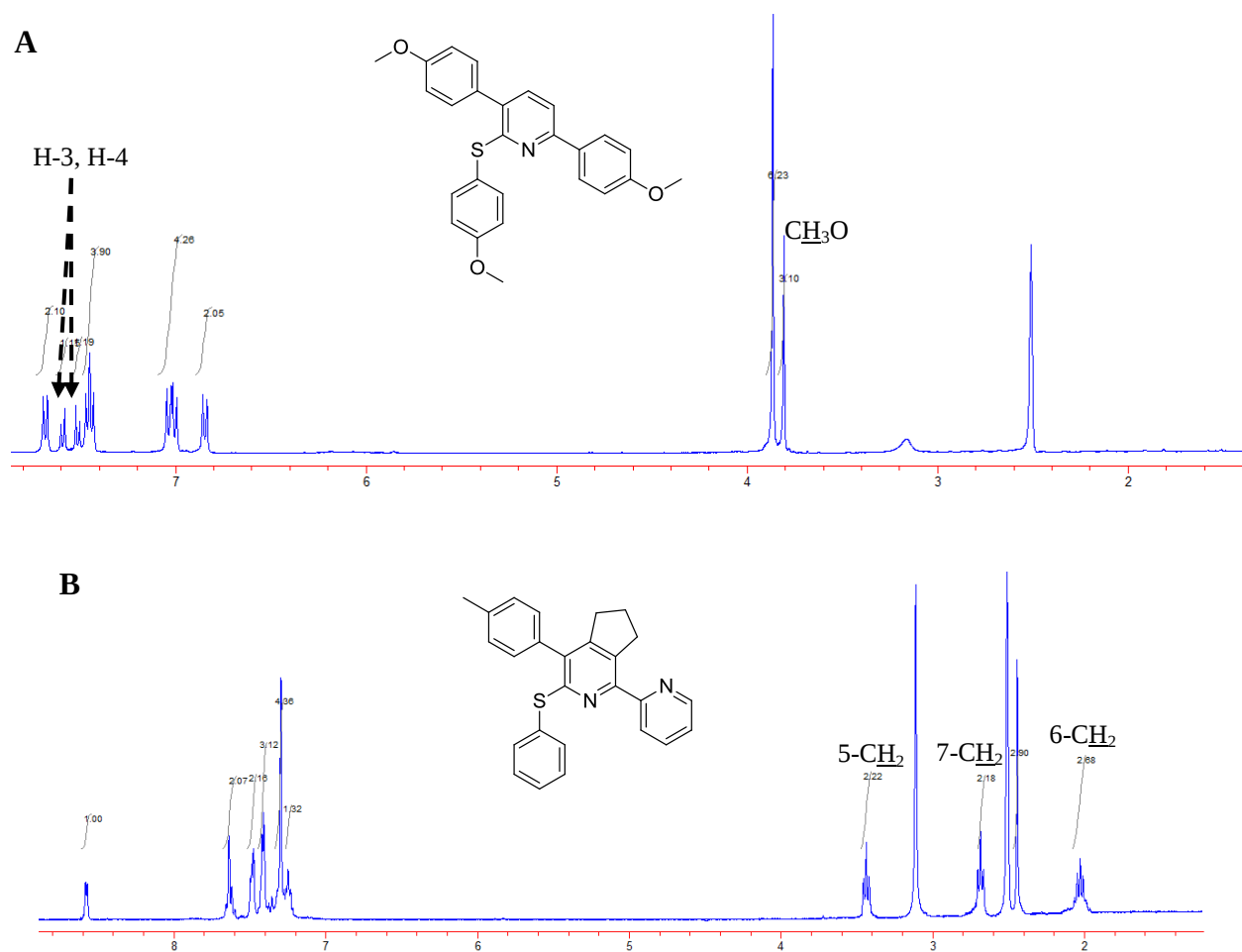


Рисунок 4 – Спектр ^1H ЯМР соединения **8f** в $\text{DMSO}-d_6$ (**A**); Спектр ^1H ЯМР соединения **9a** в $\text{DMSO}-d_6$ (**B**).

2.3.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками тиофенолов в положении С6

Измерения для новых флуорофоров **8-9** также были проведены в ацетонитриле (обоснование выбора данного растворителя представлено выше в разделе 2.1.2) [171]. Ненормализованные спектры поглощения и испускания лигандов **8a-d** и **9a,b** показаны на рис. 5.

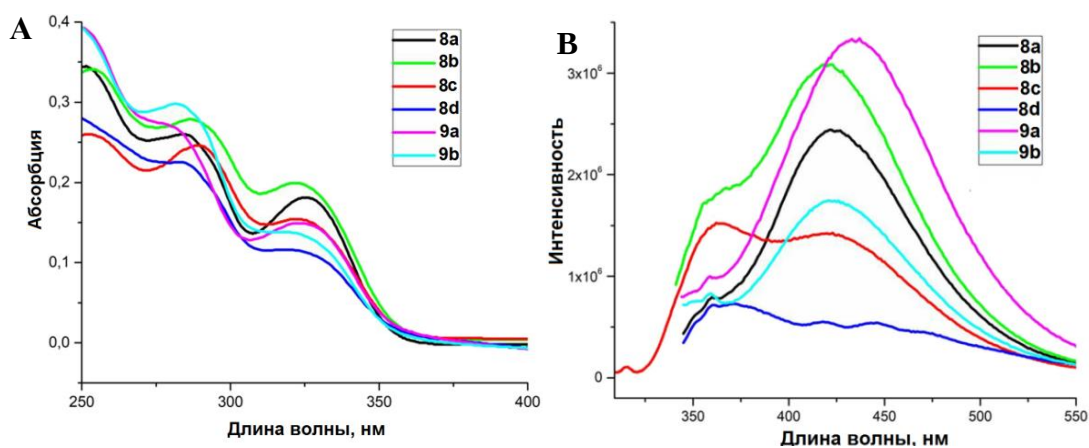


Рисунок 5 - Ненормализованные спектры поглощения (**A**) и испускания (**B**) соединений **8a-d, 9a,b** в ацетонитриле при комнатной температуре

Все спектры поглощения аналогичны и содержат две широкие полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области с $\lambda_{\text{max}} \sim 280$ нм и $\lambda_{\text{max}} \sim 325$ нм, что соответствует $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ электронным переходам. Характерные спектры испускания лигандов **8c** и **8d** хорошо структурированы и содержат две полосы, относящиеся к локально возбужденному (LE) состоянию ($\lambda_{\text{max}} = 372$ нм (**8d**), $\lambda_{\text{max}} = 364$ нм (**8c**)) и состоянию внутреннего переноса заряда (ICT) ($\lambda_{\text{max}} = 443$ нм (**8d**), $\lambda_{\text{max}} = 420$ нм (**8c**)). В этом случае значения Стоксова сдвига находятся в диапазоне 40-50 нм, что позволяет сделать вывод о том, что для флуорофоров **8c** и **8d** преобладает LE состояние. В то же время для соединений **9a**, **9b**, **8a** и **8b** спектры излучения представлены в виде непрерывной неструктурированной полосы с максимальной длиной волны 420-440 нм и со средним Стоксовым сдвигом около 100 нм. Такие характеристики позволяют отнести их к группе с преобладающим внутримолекулярным переносом заряда (группа состояний ICT).

Таблица 2.2. Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками тиофенолов **8a-h, 9a,b**

№	R	R ₁	R ₂	$\lambda_{\text{полг.}}, \text{нм}^a$	$\lambda_{\text{исп.}}, \text{нм}^b$	$\epsilon (\lambda_{\text{abs max}}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Стоксов сдвиг, нм (cm^{-1})	Φ, % ^c
1	2	3	4	5	6	7	8	9
9a	2-Py	Me	H	250, 324	434	7500	110 (7823)	10.6
9b	2-Py	Me	3-MeO	223, 281, 325	424	6800	99 (7184)	4.9
8a	2-Py	H	H	251, 285, 325	423	9100	98 (7129)	4.9
8b	2-Py	Me	H	253, 286, 321	421	9900	100 (7400)	8.0
8c	2-Py	Me	3-MeO	225, 253, 289, 323	364, 420	7700	41 (3487)	9.1
8d	2-Py	F	4-MeO	232, 285, 325	372, 418, 443	5800	47 (3888)	2.3

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8e	4-FC ₆ H ₄	F	H	255, 321	400	-	79 (6153)	2.3
8f	4-MeOC ₆ H ₄	MeO	4-MeO	280, 329	420	-	91 (6586)	1.0
8g	Ph	Me	H	254, 324	407	-	83 (6294)	2.0
8h	Ph	Me	4-OH	253, 322	458	-	136 (9222)	0.1

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлуориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

Значения квантовых выходов флуоресценции для соединений **8-9** достигали 10.6%, максимальное значение наблюдалось для соединения **9a**. Более того, введение цикlopентенового фрагмента существенно не влияет на значения данного параметра. Сравнение квантовых выходов для родственных соединений **9a** и **8b**, а также **9b** и **8c** не показывает существенной разницы.

Оказалось, что введение конденсированного цикlopентенового фрагмента в центральное пиридиновое кольцо (соединения **9**) косвенно повлияло на π -сопряжение. Так, максимумы поглощения остались неизменными, но молярный коэффициент экстинкции уменьшился, в то время как время жизни возбужденного состояния увеличилось в среднем в 2.5–3 раза. Например, для соединения **9a** $\epsilon = 7500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\tau = 7.2 \text{ ns}$, в то время как для соединения **8b** $\epsilon = 9900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\tau = 2.7 \text{ ns}$.

Чтобы прояснить природу внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии и влияние растворителя на флуоресцентное поведение хромофоров, было проведено исследование влияния природы растворителя для нескольких флуорофоров **8-9**.

В данном случае было выбрано несколько растворителей, и значение ориентационной поляризуемости Δf последующего растворителя в серии отличалось от предыдущего не более чем на 0.05 единицы. Наибольшие Стоксовы сдвиги (117 нм для соединения **9a**) наблюдались в высокополярном апротонном ДМФА и для соединения **9b** в протонном растворителе метаноле (114 нм). Чтобы математически доказать эффект сольватохромии, была построена зависимость значений Стоксова сдвига в cm^{-1} от ориентационной поляризуемости растворителей в соответствии с уравнением Липперта-Матаги [180].

Уравнение Липперта-Матага:

$$\nu_A - \nu_F = 2(\mu_E - \mu_G)^2 \Delta f / (hca^3)$$

$$\Delta f = [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)],$$

где h – постоянная Планка;

c – скорость света;

μ_E – дипольный момент в возбужденном состоянии;

μ_G – дипольный момент в основном состоянии;

a – радиус сферы;

ε – диэлектрическая постоянная;

n – показатель преломления

Оказалось, что для флуорофоров **8a** и **8b** графики Липперта-Матаги не подчиняются линейной зависимости во всем диапазоне полярности растворителей, и каждый график представлен двумя независимыми аппроксимирующими линиями, что указывает на существование двух различных возбужденных состояний (рис. 6).

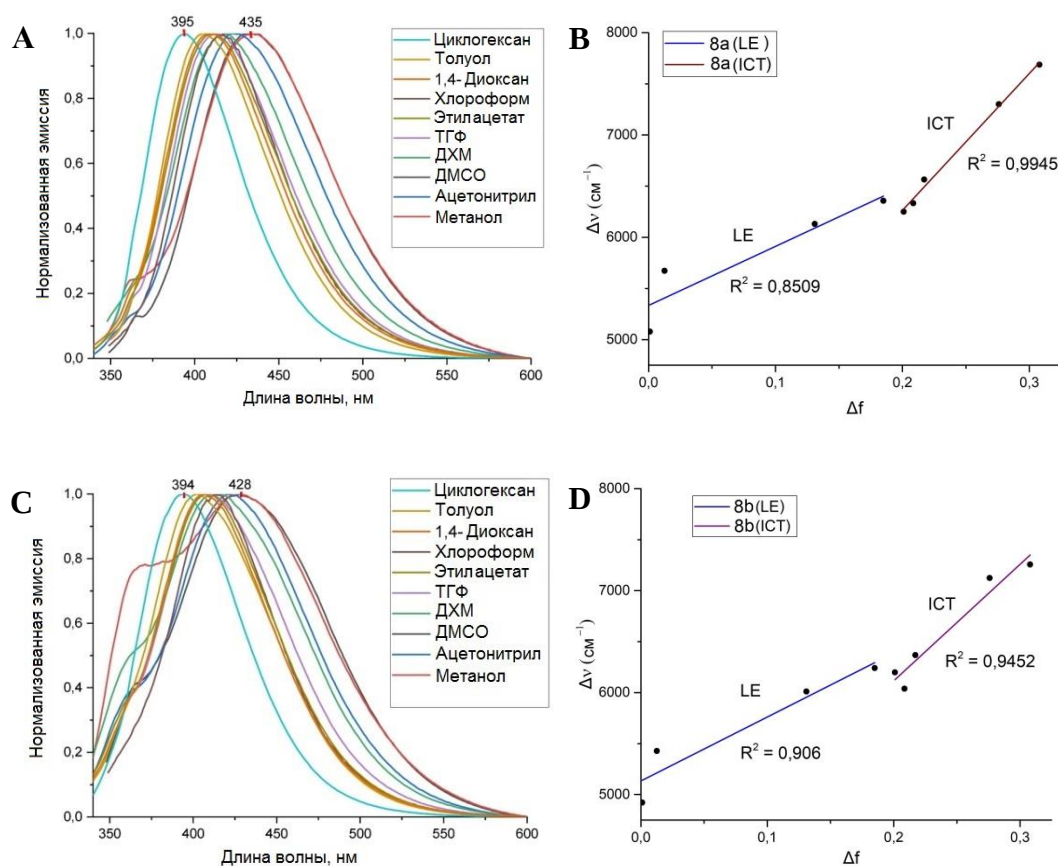


Рисунок 6 - Спектры эмиссии флуорофора **8a** (A) и **8b** (C) в различных растворителях и график Липперта-Матаги с двумя различными состояниями возбуждения (LE-состояние и ICT-состояние для **8a** (B) и **8b** (D));

Разница дипольных моментов ($\Delta\mu$) для соединения **8a** была рассчитана по тангенсу угла наклона графика Липперта-Матаги и составила 8.6 D в области низко- и среднеполярных растворителей ($\Delta f < 0.2$) и 13.0 D в области высокополярных

растворителей ($\Delta f > 0.2$). Приблизительно аналогичные значения были получены для соединения **8b** (8.9 D и 12.1 D, соответственно). Таким образом, высокая величина дипольного момента ($\Delta \mu > 10$ D при $R^2 > 0.95$) для флуорофоров **8a-8b** в области высокополярных растворителей указывает на явное преобладание ICT-состояния.

Напротив, сольватохромный сдвиг максимумов испускания для соединений **8c** и **8d** наблюдался только в областях неполярных и малополярных растворителей. Высокая степень аппроксимации обоих графиков Липперта-Матаги ($R^2 > 0,95$) позволила определить разницу в дипольных моментах, которая составила 4.9 D и 7.2 D соответственно, что явно можно отнести к преобладающему LE-состоянию (рис. 7).

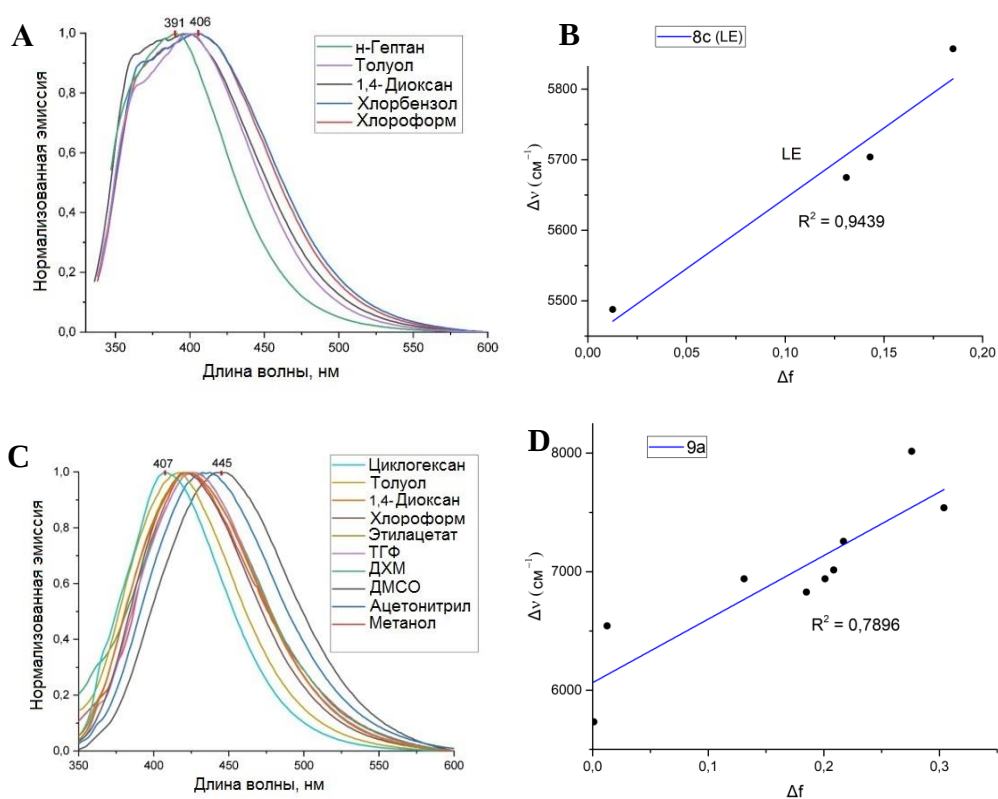


Рисунок 7 - Спектры эмиссии (A) флуорофора **8c** только в растворителях с низкой полярностью ($\Delta f < 0,2$) и график Липперта-Матаги (B) с одним состоянием возбуждения (LE); спектры эмиссии (C) флуорофора **9a** в различных растворителях и график Липперта-Матаги (D).

Несмотря на значительный сольватохромный сдвиг при переходе от неполярного циклогексана к сильнополярному ДМФА, для соединений **9a** и **9b** разница дипольных моментов была 8.3 D и 9.7 D соответственно, принимая во внимание низкую надежность аппроксимации ($R^2 \sim 0.8$). В то же время на графиках Липперта-Матага не удалось

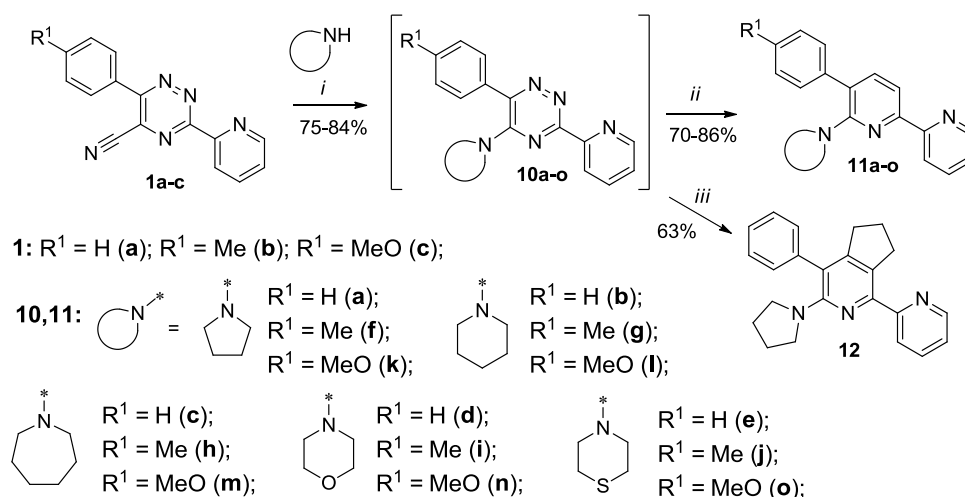
разделить два участка с высокой аппроксимацией. Таким образом, для соединений **9a** и **9b** низкая линейная зависимость между значениями Стоксова сдвига и полярностью растворителя, наряду с низкими значениями разницы дипольного момента ($\Delta\mu < 10$ D), могут указывать на большой вклад LE-состояния в растворителях низкой полярности и ICT-состояния в растворителях высокой полярности (рис. 7).

Таким образом, введение арилсульфанильной группы в положение C6 резко изменяет фотофизические свойства флуорофора в направлении усиления пуш-пульных свойств по сравнению с 6-незамещенными и 6-алкоксизамещенными аналогами.

2.4 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками циклических аминов в положении C6

2.4.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками циклических аминов в положении C6

Следующим объектом исследования стали 2,2'-бипиридины с остатками циклических аминов в α -положении [158, 174]. В качестве исходных соединений нами были использованы ранее описанные [160, 161] 5-циано-1,2,4-триазины **1** (схема 2.4). Из литературных данных известно, что 1,2,4-триазины, содержащие в положении C5 остаток амина, могут быть легко получены в результате нуклеофильного *ipso*-замещения цианогруппы в данном положении [162]. Реакция может быть реализована в различных условиях (в частности, нагревание в различных растворителях, в т.ч. в необходимом амине), нами же в данном случае был использован вариант проведения этого превращения в условиях отсутствия растворителя при 150 °C в инертной атмосфере [157] с получением триазинов **10**.



Реагенты и условия: *i*: solvent-free, аргон, 150 °С, 8 ч;
ii: 2,5-Норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 215 °С, 24 ч;
iii: 1-Морфолиноциклопентен, solvent-free, 200 °С, 8 ч

Схема 2.4

Промежуточные соединения **10** были использованы на следующей стадии без выделения и очистки, в т.ч. при использовании одnoreакторного метода. Их взаимодействие с 2,5-норборнадиеном протекало в условиях повышенных температуры и давления (в автоклаве) в 1,2-дихлорбензоле и приводило к целевым (би)пиридинам **11** с хорошими выходами. При этом более сильный электронодонорный характер остатка амина по сравнению, например, с алкоксигруппой обусловил необходимость более длительного проведения процесса. Использование в качестве диенофила 1-морфолинциклопентена в условиях отсутствия растворителя приводит к циклопентеноанелированным аналогам **12**.

Структура полученных соединений была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Во всех случаях при введении остатка циклического амина на спектрах ¹H ЯМР наблюдается появление сигналов протонов соответствующих фрагментов в области 1.25-4.00 м.д., при этом в области резонанса ароматических протонов наблюдаются сигналы протонов остатка 2-пиридила и ароматического заместителя при их сильнопольном смещении по сравнению с триазидами **10**.

Стоит отметить, что при уменьшении размера циклического амина до четырехчленного (азетидин) на стадии превращения триазинового цикла в пиридиновый наблюдается осмоление реакционной массы, в результате чего не удалось получить соответствующий бипиридин. Однако, в случае использования изомера данного амина с экзоциклическим атомом азота (циклопропиламина) данная последовательность реакций

может быть успешно реализована. Особенностью второй стадии в данном случае является частичное образование соответствующих 6-амино-2,2'-бипиридинов **13** (схема 2.5), структура которых была подтверждена данными ^1H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Так, на спектрах ^1H ЯМР в области 4.5-4.8 м.д. наблюдается появление уширенного синглета протонов аминогруппы, что соответствует литературным данным для схожих структур [49, 175], при отсутствии сигналов протонов циклопропильного фрагмента.

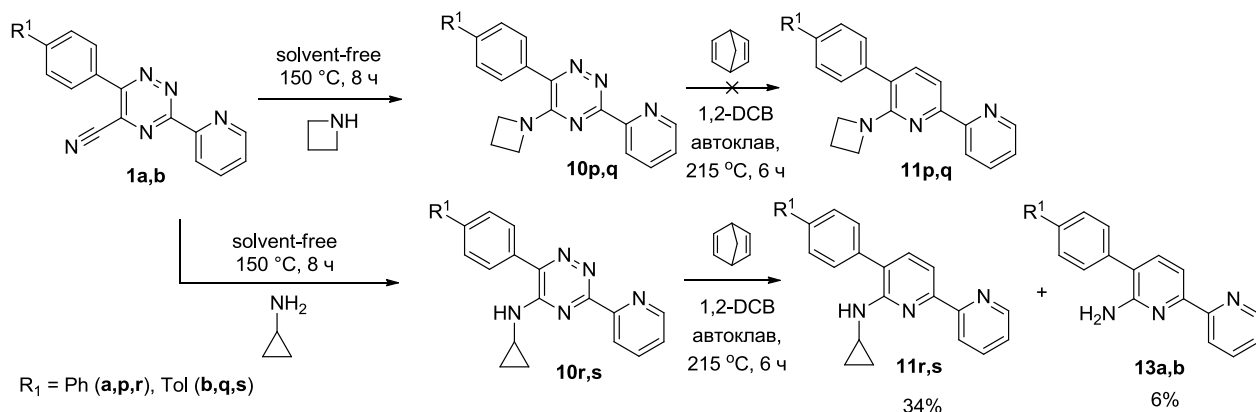


Схема 2.5

2.4.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками циклических аминов в положении С6

Были изучены фотофизические свойства полученных флуорофоров **11a-o**, **12** (рис. 8, табл. 2.3) [174]. Их спектры поглощения содержали две полосы с максимумами в диапазонах 250-273 нм и 338-360 нм, которые можно отнести к соответствующим π - π^* и n - π^* переходам. При этом не наблюдалось различий между флуорофорами, содержащими фрагмент морфолина и тиоморфолина, в то время как изменения в максимумах поглощения были обнаружены в случае бипиридинов, содержащих остаток пирролидина, пиперидина или азепана. В отличие от вышерассмотренных соединений с остатками спиртов (табл. 2.1), в данном случае введение метильной или метоксигруппы в состав ароматического заместителя бипиридина не привело к существенным изменениям в спектрах поглощения. Необходимо отметить существенный bathochromic сдвиг максимумов поглощения для 2,2'-бипиридинов **11a-o** по сравнению с α -незамещенными 2,2'-бипиридинами **5** [169]. В данном случае разница составляла до 59 нм, причину этого можно объяснить вкладом неподелённой электронной пары атома азота фрагмента циклического амина в n - π^* переход.

Введение фрагментов циклических аминов существенно повлияло на флуоресценцию соединений **11a-o**. В большинстве случаев спектры были представлены одной интенсивной и широкой полосой излучения в диапазоне 350-600 нм с максимумами, варьирующимися в диапазоне 432-456 нм (рис. 8, табл. 2.3), которые на 45-97 нм смещены в красную область по сравнению с таковыми для аналогичных α -незамещенных 2,2'-бипиридинов [169]. Не наблюдалось никакой взаимосвязи между размером и природой циклоаминового звена и флуоресценцией; отмечено лишь умеренное изменение максимумов излучения в диапазоне 8-36 нм. Кроме того, введение фрагментов циклических аминов увеличивает значения Стоксова сдвига (значения до 113 нм). Также имеет место значительное увеличение значений квантовых выходов люминесценции при введении фрагментов циклических аминов в ряд 5-фенил- и 5-*n*-толил-2,2'-бипиридинов, особенно при сравнении 5-фенил-6-(пиперидин-1-ил)-2,2'-бипиридина **11b** (86.1%) с **5a** (3.2% [169]). В случае 4-метоксифенил-содержащих соединений **11k-o** квантовые выходы были ниже, чем для 5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридина **5c** (89.0% [169]).

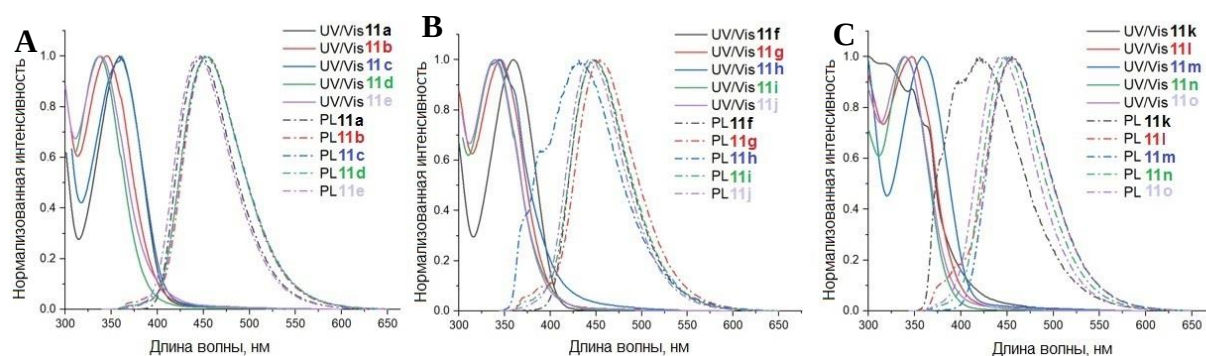


Рисунок 8 - Нормализованные спектры поглощения и испускания соединений **11a-e** (A), **11f-j** (B) и **11k-o** (C) в ацетонитриле при комнатной температуре

Таблица 2.3 - Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками циклических аминов в положении C6

№	R ₁	R ₂	$\lambda_{\text{погл.}}, \text{нм}^a$	$\lambda_{\text{исп.}}, \text{нм}^b$	$\epsilon (\lambda_{\text{abs max}}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Стоксов сдвиг, нм (см ⁻¹)	Ф, % ^c
1	2	3	4	5	6	7	8
11a	H	Пирролидин-1-ил	256, 357	446	62700	89 (5590)	30.1
11b	H	Пиперидин-1-ил	246, 345	458	56700	113 (7151)	86.1
11c	H	Азепан-1-ил	260, 358	455	46700	97 (5955)	50.2
11d	H	Морфолин-4-ил	225, 260, 337	450	49600	113 (7451)	57.2

Продолжение табл. 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
11e	H	Тиоморфолин-4-ил	253, 339	447	65900	108 (7127)	57.3
11f	Me	Пирролидин-1-ил	240, 291 (пл), 347, 362 (пл)	372 (пл), 389	38300	42 (3112)	40.9
11g	Me	Пиперидин-1-ил	243, 343-363 (плато)	370, 390, 451	30400	98 (6156)	42.6
11h	Me	Азепан-1-ил	228 (пл), 257, 343–360 (плато)	369, 389, 432	30500	82 (5423)	39.4
11i	Me	Морфолин-4-ил	228, 257, 339	450	42500	111 (7276)	51.9
11j	Me	Тиоморфолин-4-ил	223 (пл), 256, 340	446	50100	106 (6990)	41.2
11k	MeO	Пирролидин-1-ил	221, 254 (пл), 348, 365 (пл)	376, 427	35600	62 (3978)	41.5
11l	MeO	Пиперидин-1-ил	226, 263, 347	459	35600	112 (7032)	47.4
11m	MeO	Азепан-1-ил	228, 264, 352-364 (плато)	449	55800	89 (5506)	44.9
11n	MeO	Морфолин-4-ил	224, 255, 291 (пл), 340	450	39700	110 (7190)	56.1
11o	MeO	Тиоморфолин-4-ил	225, 253, 269 (пл), 340	446	49300	106 (6990)	63.1
12	H	Пирролидин-1-ил	259, 360	450	42100	90 (5556)	41.9

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлуориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

Соединения **11a-o** являются представителями пуш-пульных флуорофоров, следовательно, они должны демонстрировать внутримолекулярное разделение зарядов (или внутримолекулярный перенос заряда, ICT) во время фотовозбуждения с появлением длинноволновой полосы излучения. Чтобы подтвердить это, были получены спектры поглощения и флуоресценции для флуорофоров **11a-o** в растворителях различной полярности. Спектры поглощения, как и ожидалось, показали лишь незначительные изменения с максимумами, варьирующимися в пределах нескольких нм для всех флуорофоров **11a-o**. Спектры флуоресценции в значительно большей степени зависят от полярности растворителя, и ожидаемый батохромный сдвиг максимумов излучения наблюдался с увеличением полярности растворителя. Корреляция между максимумами эмиссии и полярностью растворителя в соответствии со шкалами Димрота/Рейхардта [176, 177] и Косовера [178, 179] (они основаны на эмпирических параметрах $E_t(30)$ и Z , соответственно) оказалась линейной (рис. 9) для всех флуорофоров, за исключением **11k** и

11l ($R^2 = 0.25$ и 0.50 соответственно). В этих случаях максимумы эмиссии в наиболее полярном метаноле оказались смещенными в область более коротких длин волн.

Кроме того, различия в дипольных моментах в основном и возбужденном состояниях ($\Delta\mu$) для флуорофоров **11a-o** были рассчитаны с помощью уравнения Липперта-Матаги [144, 180, 181] (см. выше раздел 2.3.2) и соответствующих графиков (рис. 10).

Для всех флуорофоров **11** значения $\Delta\mu$ были менее 10 D, что можно объяснить относительно слабым донорным эффектом фрагмента циклического амина и, следовательно, слабым разделением зарядов в возбужденном состоянии. Однако была определена неожиданная корреляция для флуорофоров **11a-e**, **11f-j** и **11k-o**: при увеличении размера фрагмента циклического амина имело место увеличение значения $\Delta\mu$, за единственным исключением для соединения **11h** со значением $\Delta\mu$, равным 6.91 D. Для соединений с морфолиновыми и тиоморфолиновыми остатками (**11d-e**, **11i-j** и **11n-o**) эта корреляция не была обнаружена, вероятно, вследствие наличия гетероатома (O или S).

Сравнение полученных данных с вышеописанными соединениями с остатками спиртов и тиофенолов показало, что при введении остатка циклического амина наблюдается батохромный сдвиг максимумов поглощения вплоть до 365 нм, Стоксов сдвиг при этом остается примерно таким же, но наблюдается увеличение квантового выхода в несколько раз.

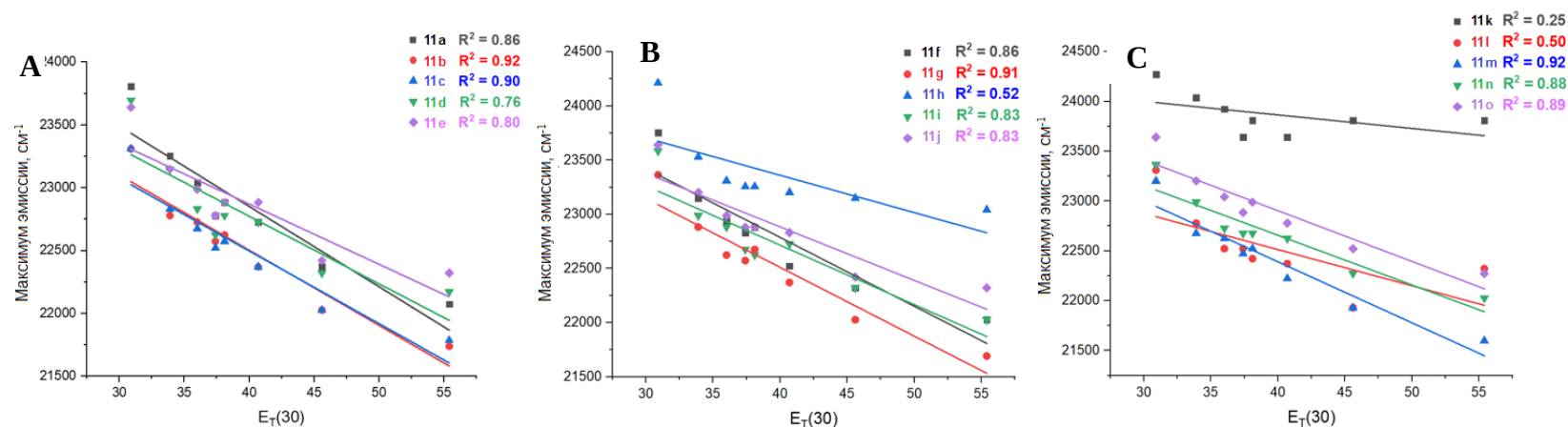


Рисунок 9 - Изменение максимума излучения флуоресценции в зависимости от эмпирического параметра полярности растворителя $E_T(30)$ для **11a-e** (A), **11f-j** (B) и **11k-o** (C) (в качестве растворителей были использованы циклогексан, толуол, 1,4-диоксан, этилацетат, ТГФ, ДХМ, MeCN и MeOH)

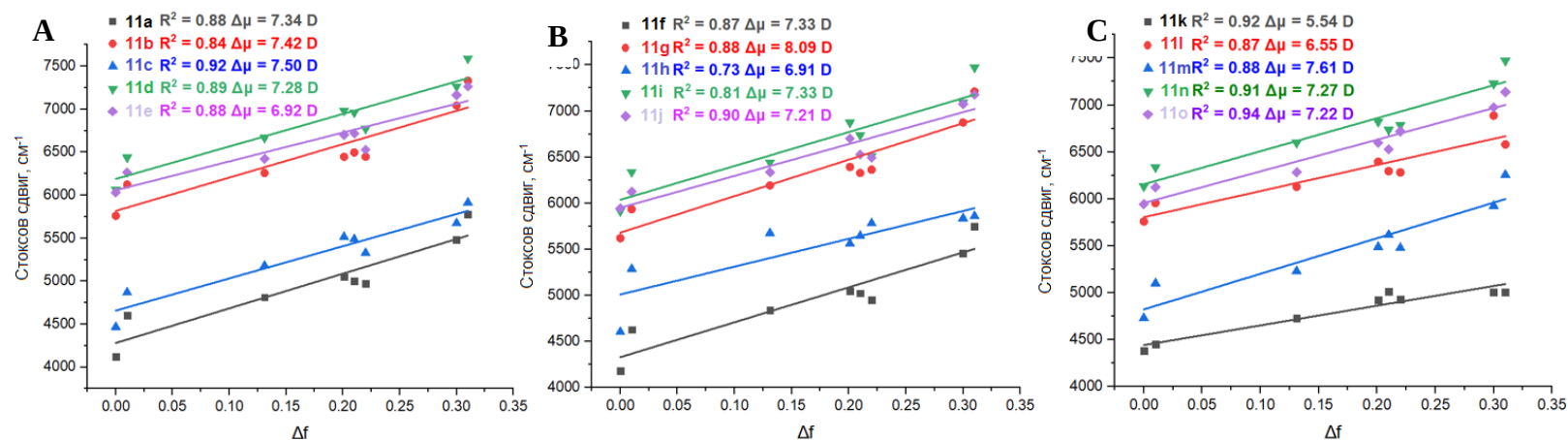


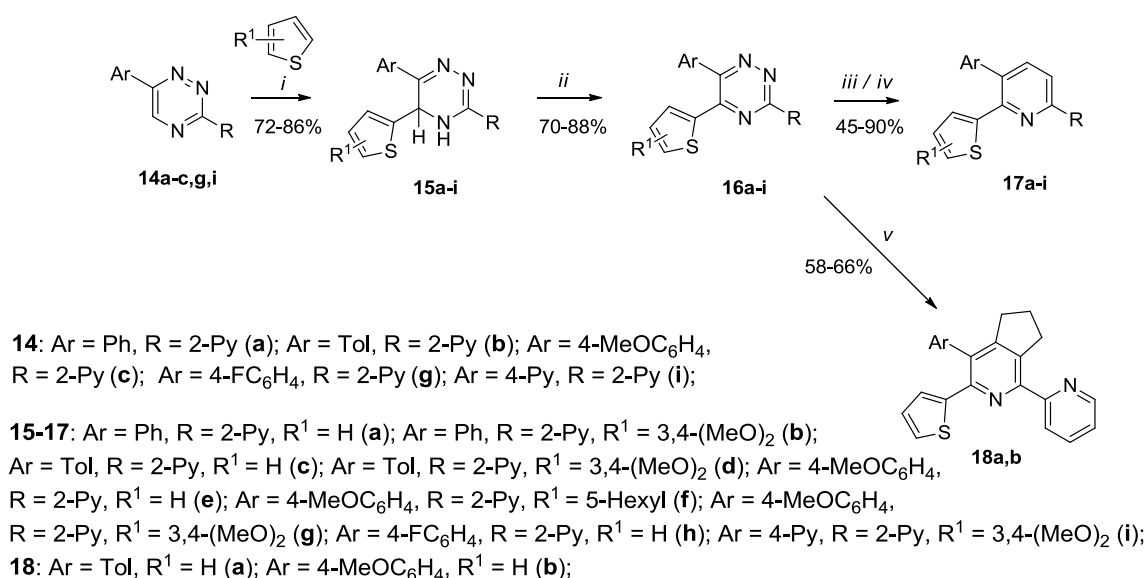
Рисунок 10 - График Липперта-Матаги для **11a-e** (A), **11f-j** (B) и **11k-o** (C) (в качестве растворителей были использованы циклогексан, толуол, 1,4-диоксан, этилацетат, ТГФ, ДХМ, MeCN и MeOH)

2.5 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов тиофен-2-ила в положении С6

2.5.1 Синтез 2,2'-бипиридинов с остатками тиофен-2-ила в положении С6

Далее нами был синтезирован ряд бипиридинов с остатками тиофен-2-ила в положении С6 (схема 2.6). В качестве исходных соединений нами были использованы ранее описанные 1,2,4-триазины **14** [169], соответствующий фрагмент был введен в результате нуклеофильного замещения водорода по механизму присоединение-окисление. Так, первая стадия процесса была реализована в среде чистой трифторуксусной кислоты [95] (данный вариант реализации процесса был необходим, т.к. в среде 1,2-дихлорэтана с добавлением нескольких эквивалентов трифторуксусной кислоты осуществить процесс не получалось). Полученные σ^H -аддукты **15** были легко ароматизованы при комнатной температуре с использованием 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) в качестве окислителя, продукты **15** были очищены флэш-хроматографией с использованием нейтральной окиси алюминия в качестве неподвижной фазы.

Дальнейшее взаимодействие полупродуктов **15** с 2,5-норборнадиеном проводили по описанной методике [95] при кипячении в *о*-ксилоле. Однако, при наличии в составе 2-тиенильного фрагмента двух электронодонорных метоксигрупп в положениях С3 и С4 данная реакция протекала несколько медленнее, и для ускорения превращения мы опробовали ее реализацию в условиях повышенных температуры и давления, т.е. в автоклаве.



Реагенты и условия: *i*: ТФУК, к.т., 56 ч; *ii*: DDQ, ДХЭ, к.т., 24 ч; *iii*: 2,5-норборнадиен, *о*-ксилол, кипячение, 36 ч; *iv*: 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 215 °С, 20 ч; *v*: 1-морфолиноциклопентен, solvent-free, 190 °С, 2 ч

Схема 2.6

Однако, в этом случае зачастую в составе реакционной массы, помимо ожидаемых соединений **17b,i**, были обнаружены еще и продукты **19b,d,g** (схема 2.7); их разделение возможно с использованием колоночной хроматографии. А именно, согласно данным спектров ^1H ЯМР, для второго продукта отмечается наличие только одного синглета протонов метоксигруппы и слабопольного уширенного однопротонного синглета в области 14.6 м.д., который может соответствовать протону гетероароматической гидроксигруппы. Вероятно, в процессе превращения имело место деметилирование одной из метоксигрупп в составе тиафенового цикла. Данные масс-спектрометрии также подтвердили эту гипотезу. Для однозначного установления структуры продукта, а именно, выяснения, по какой из метоксигрупп протекает данный процесс, нами был реализован рентгено-структурный анализ одного из продуктов (рис. 11), который оказался 4-метокси-2-(5-арил-[2,2'-бипиридин]-6-ил)тиофен-3-олом **19d**.

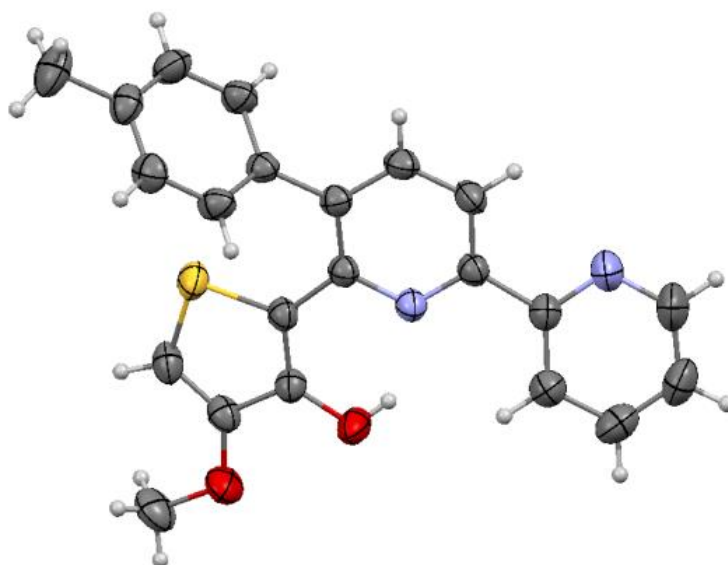
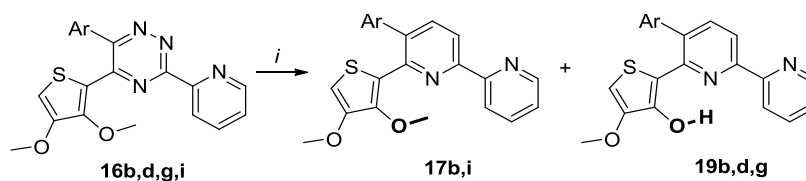


Рисунок 11 - Геометрия молекулы 4-метокси-2-(5-(*n*-толил)-[2,2'-бипиридин]-6-ил)тиофен-3-ола в кристалле **19d** (депонент CCDC 2150491) по данным PCA



16,17,19: Ar = Ph (**b**); Ar = Tol (**d**); Ar = 4-MeOC₆H₄ (**g**); Ar = 4-Py (**i**);

Реагенты и условия: *i*: 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 215 °С, 20 ч

Схема 2.7

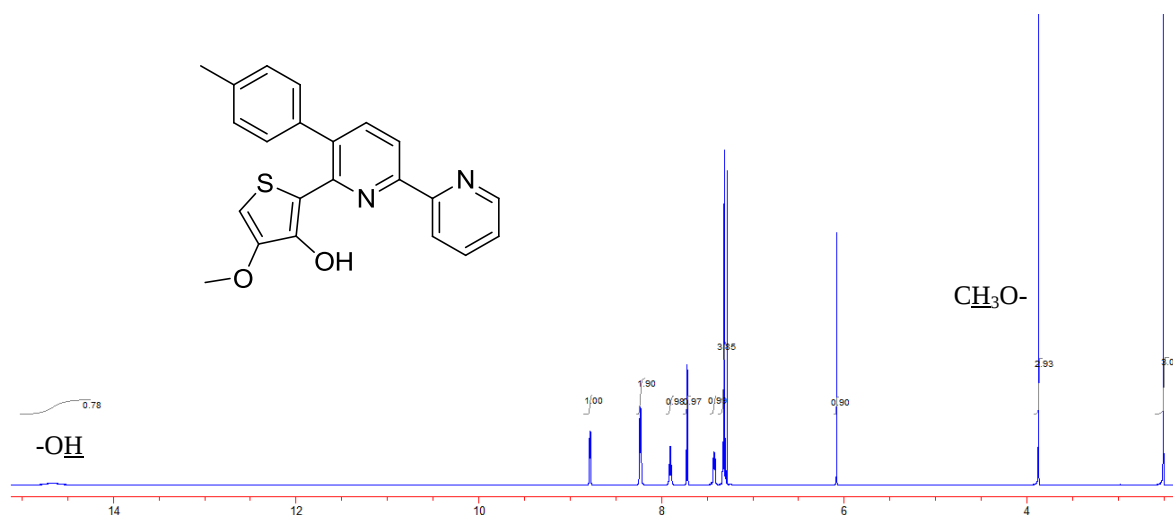


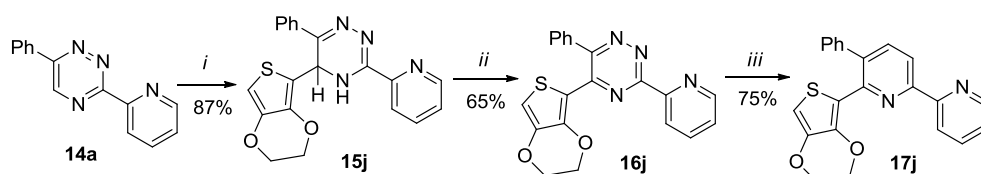
Рисунок 12 – Спектр ^1H ЯМР соединения **19d** в CDCl_3

Было установлено, что соотношение выходов ожидаемых продуктов и продуктов деметилирования меняется в зависимости от характера (гетеро)ароматического заместителя в положении С6 триазина. Так, при увеличении его электронодонорного характера (переход от фенильного к *n*-толильному и затем к 4-метоксифенильному заместителям) возрастала доля продукта деметилирования. При введении же в это положение электроноакцепторного 4-пиридьного фрагмента продукт деметилирования не был вовсе обнаружен (табл. 2.4)

Таблица 2.4 - Влияние заместителя в положении С5 триазинов на протекание процесса деметилирования

Ar	Ожидаемый продукт	Продукт моно-деметилирования
4-MeOC ₆ H ₄	-	19g (90%)
Tol	-	19d (75%)
Ph	17b (45%)	19b (10%)
4-Py	17i (75%)	Следовые кол-ва

Для сравнения было изучено поведение в реакции Боджера с 2,5-норборнадиеном триазина **16j** с остатком 2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксина – близкого структурного аналога диметоксипроизводного **16b**. Его синтез был выполнен аналогично соединениям **16a-i** (схема 2.8). Однако в этом случае мы не наблюдали протекания каких-либо параллельных процессов в ходе превращения триазинового цикла в пиридиновый в аналогичных условиях (автоклав, 1,2-дихлорбензол, 215 °C).



Реагенты и условия: *i*: 2,3-Дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин, ТФУК, к.т., 46 ч; *ii*: DDQ, ДХЭ, к.т., 24 ч; *iii*: 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 215 °С, 20 ч

Схема 2.8

Т.е. в данном случае нам удалось обнаружить новый вариант параллельного процесса в ходе реакции Боджера с участием 1,2,4-триазинов (ранее описанные примеры представлены в литературном обзоре, раздел 1.7). Исходя из всех вышеизложенных фактов, нами был предложен вероятный механизм реакции (схема 2.9). Так, когда Ar представляет собой акцепторную группу (соединение **16b,i**), реакция циклоприсоединения 2,5-норборнадиена с образованием интермедиата **A** и последующим отщеплением молекулы азота и цикlopentadiена протекает быстро за счет высокой реакционной способности триазинового цикла и является основным направлением, приводя к продуктам **17b,i**. После трансформации триазина в пиридин потеря метильной группы становится невозможной. Данный факт был подтвержден нагреванием соединения **17b** в тех же условиях в ожидании деметилирования метоксигруппы, однако нами был выделен только исходный бипиридин **17b**. В случае же, когда Ar представляет собой донорную группу (соединения **16d,g**), реакция Боджера протекает медленнее, и происходит конкурентная 1,5-миграция метильной группы по типу электроциклического 6-π процесса. Движущей силой метильного сдвига является образование фрагмента стабильного аминovinилкетона, низкая ароматичность триазинового цикла, а также эффективное сопряжение донорной арильной группы с 2-пиридилным фрагментом в соединении **B**. После сдвига метильной группы происходит реакция Боджера с последовательным образованием интермедиатов **C**, **D** и побочных продуктов – цикlopentadiена и азота. При этом образовавшийся цикlopentadiен выступает в роли акцептора метильной группы, отщепляя ее от интермедиата **F** и давая конечные продукты **19d,g**. Важно отметить, что в результате проведения ГХ-МС эксперимента в составе реакционной массы был обнаружен продукт реакции Дильса-Альдера (**I**) соединения **G** с цикlopentadiеном **H**.

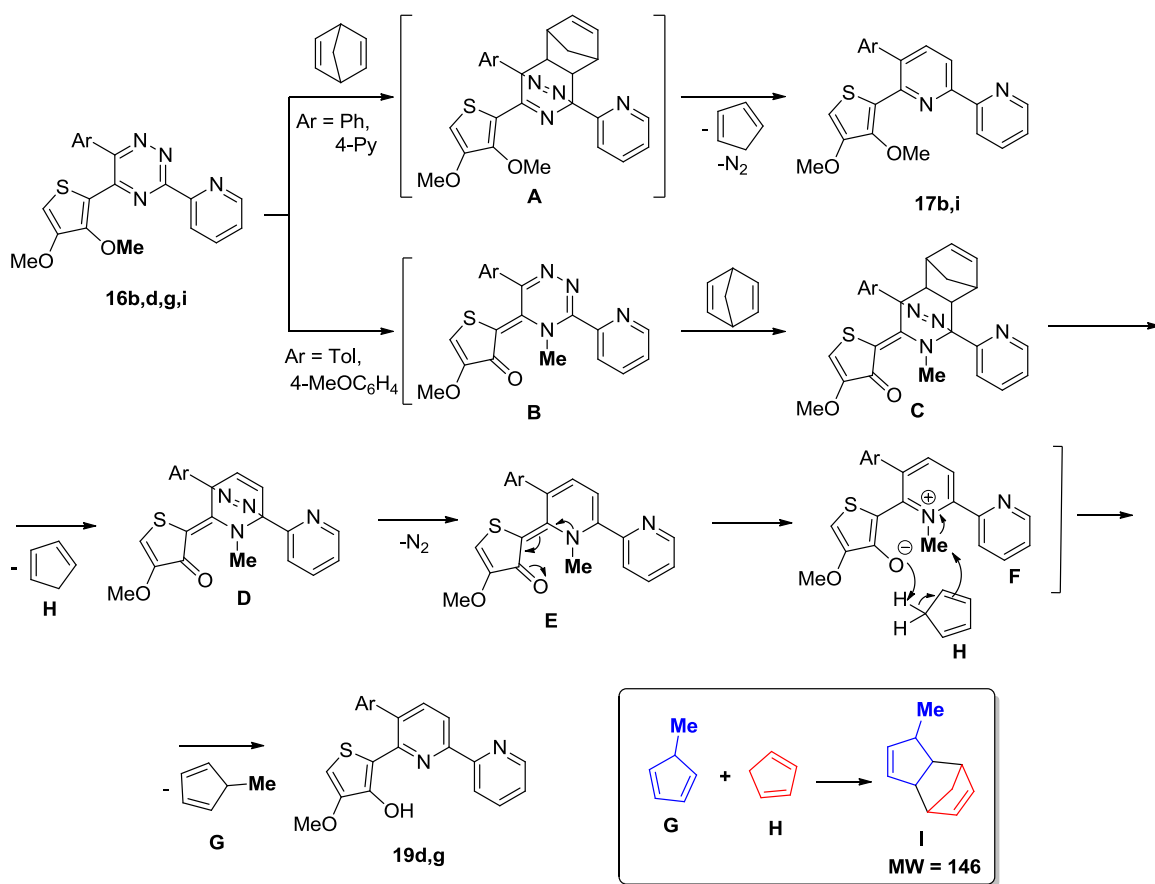


Схема 2.9

При замене остатка 3,4-диметокситиофен-2-ила на циклический аналог (2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин) подобный процесс не реализуется ввиду невозможности разрыва связи С-С в алифатическом фрагменте, необходимом для последующего метильного сдвига.

В реакции с избытком 1-морфолиноциклопентена в отсутствие растворителя при 200 °С 5-(2-тиенил)-1,2,4-триазины **16** образуют циклопентеноаннелированные 2,2'-бипиридины **18** с хорошими выходами [95] (схема 2.6).

2.5.2 Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками тиофен-2-илов в положении С6

Далее нами были изучены фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками различных 2-тиенилов в положении С6 в ацетонитриле (табл. 2.5). Все спектры поглощения аналогичны и содержат две полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области с $\lambda_{\text{max}} \sim 250$ нм и $\lambda_{\text{max}} \sim 280$ нм. Спектры испускания не структурированы, содержат один максимум в диапазоне от 401 до 428 нм.

Значения квантовых выходов флуоресценции для соединений **17**, **18**, **19** не превышали 0.5%, максимальное значение наблюдалось для соединения **17f**. Введение цикlopентенового фрагмента не влияет существенно на значения квантового выхода флуоресценции.

Таблица 2.5 - Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с тиафена в положении С6

№	Ar	R ₁	λ _{погл.} , нм ^a	λ _{исп.} , нм ^b	Стоксов сдвиг, нм (см ⁻¹)	Φ, % ^c
17a	Ph	H	246, 282, 308 (пл)	407	125 (10891)	<0.1
17c	Tol	H	255 (пл), 279, 318 (пл)	409	91 (6997)	<0.1
18a	Tol	H	249, 279, 304 (пл)	401	97 (7957)	0.5
19d	Tol	3-ОН-4-MeO	242, 278, 315	428	113 (8382)	<0.1
17e	4-MeOC ₆ H ₄	H	279, 318 (пл)	417	99 (7466)	<0.1
18b	4-MeOC ₆ H ₄	H	222, 276, 320 (пл)	407	87 (6680)	0.3
17f	4-MeOC ₆ H ₄	5-Гексил	247, 284, 321	427	106 (7733)	0.5
19g	4-MeOC ₆ H ₄	3-ОН-4-MeO	228, 281, 317	420	103 (7736)	<0.1
17h	4-FC ₆ H ₄	H	246, 281, 308 (пл)	402	121 (10711)	<0.1

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлуориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

Ввиду того, что тиенил-содержащие бипиридины показали небольшую эффективность люминесценции, нами было принято решение не останавливаться на изучении их фотофизических характеристик более подробно и перейти к изучению производных бипиридинов с остатками других пятичленных гетероциклов.

2.6 Синтез и свойства 2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении С6

2.6.1 Синтез 5-арил-2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении С6

Нами был синтезирован ряд бипиридинов **19a-e** с остатками фуран-2-ила в положении С6 (схема 2.10). Соответствующий фрагмент был введен в результате нуклеофильного замещения водорода в пиридилтриазилах **12a-c** по окислительному варианту через промежуточное образование **20a-c**, аналогично введению остатка тиафена (раздел 2.4.1.1). Дальнейшее взаимодействие триазинов **21** с 2,5-норборнадиеном было

осуществлено, как и в предыдущих случаях, в условиях автоклава, в результате чего были получены 2,2'-бипиридины **22**. Соответствующий циклопентенопиридин **23a** был получен в результате взаимодействия с 1-морфолинциклопентеном.

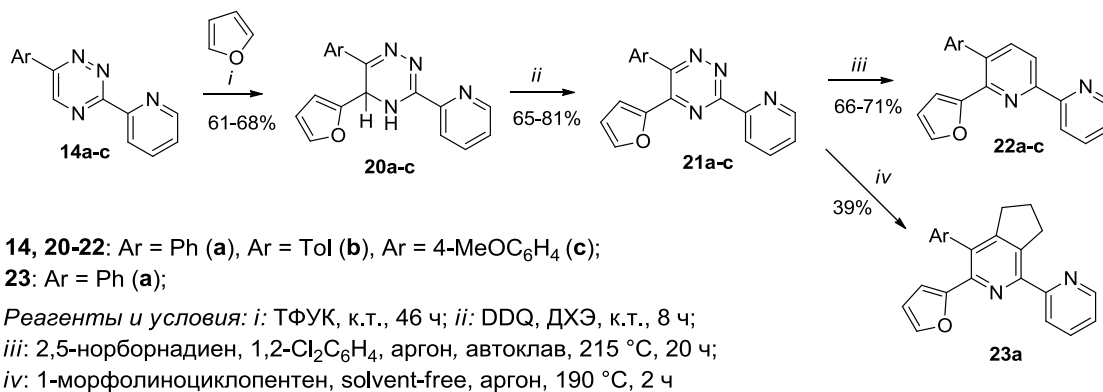
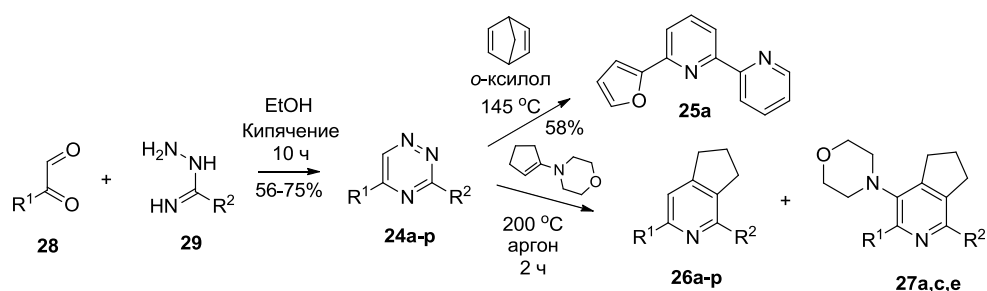


Схема 2.10

2.6.2 Синтез незамещенных по положению C5 2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении C6

Для сравнения фотофизических свойств в ходе работы нами был получен 6-(фуран-2-ил)-2,2'-бипиридин, незамещенный по положению C5. Его синтез был реализован через его триазиновый предшественник **24a**, в свою очередь полученный по описанной ранее методике [182]. При взаимодействии **24a** с 1-морфолинциклопентеном при 200 °С в условиях отсутствия растворителя неожиданно была получена смесь двух соединений (схема 2.11). Один из них оказался ожидаемым продуктом реакции Боджера **26a**, а второй **27a** – продуктом параллельного нуклеофильного замещения водорода в положении C6 триазина на остаток морфолин-4-ила. Структура полученного соединения **27a** была подтверждена данными спектров ЯМР, масс-спектров и элементного анализа. Так, в частности, в спектре ¹H ЯМР могут быть отмечены сигналы протонов фрагмента морфолина в области резонанса алифатических протонов (рис. 13). Окончательно его структура была установлена на основании данных РСА (рис. 14).

Данное превращение представляет собой еще один новый вариант параллельного процесса в ходе реакции Боджера. В рамках работы нами было изучено влияние природы заместителей в положении C3 и C5 триазина на возможность его реализации. Полученные результаты представлены в табл. 2.6.



24-27: R¹ = Фуран-2-ил, R² = 2-Пу (**a**); R¹ = Фуран-2-ил, R² = 4-Ме-2-Пу (**b**); R¹ = Фуран-2-ил, R² = 6-Ме-2-Пу (**c**); R¹ = Фуран-2-ил, R² = Пиримидин-2-ил (**d**); R¹ = Фуран-2-ил, R² = Пиразин-2-ил (**e**); R¹ = Фуран-2-ил, R² = Хинолин-2-ил (**f**); R¹ = Фуран-2-ил, R² = Ph (**g**); R¹ = Тиофен-2-ил, R² = 2-Пу (**h**); R¹ = Tol, R² = 2-Пу (**i**); R¹ = 4-МеОС₆Н₄, R² = 2-Пу (**j**); R¹ = Ph, R² = Ph (**k**); R¹ = 4-BrС₆Н₄, R² = Ph (**l**); R¹ = 4-ClС₆Н₄, R² = Tol (**m**); R¹ = Ph, R² = Me (**n**); R¹ = 4-FC₆Н₄, R² = SMe (**o**); R¹ = H, R² = Ph (**p**);

Схема 2.11

В результате было найдено, что аналогичная смесь продуктов образуется только в случае наличия в положении С5 триазина остатка 2-фурила, а в положении С3 триазина остатков 2-пиридила (соединение **24a**), его 6-метильного аналога (**24c**) и пиразинила (**24e**). В остальных случаях нами были выделены только ожидаемые продукты **26**. Что касается влияния заместителя в положении С5, то наличие в этом положении любого заместителя, отличного от 2-фурила, приводит к получению также только ожидаемых продуктов **26**.

Таблица 2.6 - Влияние природы на возможность реализации обнаруженного параллельного процесса в ходе реакции Боджера

№	R ₁	R ₂	Продукт 26	Продукт 27
24a	Фуран-2-ил	2-Пу	26a (54%)	27a (21%)
24b	Фуран-2-ил	4-Метил-2-пиридил	26b (49%)	-
24c	Фуран-2-ил	6-Метил-2-пиридил	26c (46%)	27c (17%)
24d	Фуран-2-ил	Пиримидин-2-ил	26d (51%)	-
24e	Фуран-2-ил	Пиразинил	26e (59%)	27e (22%)
24f	Фуран-2-ил	Хинолин-2-ил	26f (53%)	-
24g	Фуран-2-ил	Ph	26g (60%)	-
24h	Тиофен-2-ил	2-Пу	26h (52%)	-
24i	Tol	2-Пу	26i (56%)	-
24j	4-МеОС ₆ Н ₄	2-Пу	26j (48%)	-
24k	Ph	Ph	26k (62%)	-
24l	4-BrС ₆ Н ₄	Ph	26l (50%)	-
24m	4-ClС ₆ Н ₄	Tol	26m (58%)	-
24n	Ph	Me	26n (46%)	-
24o	4-FC ₆ Н ₄	SMe	26o (51%)	-
24p	H	Ph	26p (47%)	-

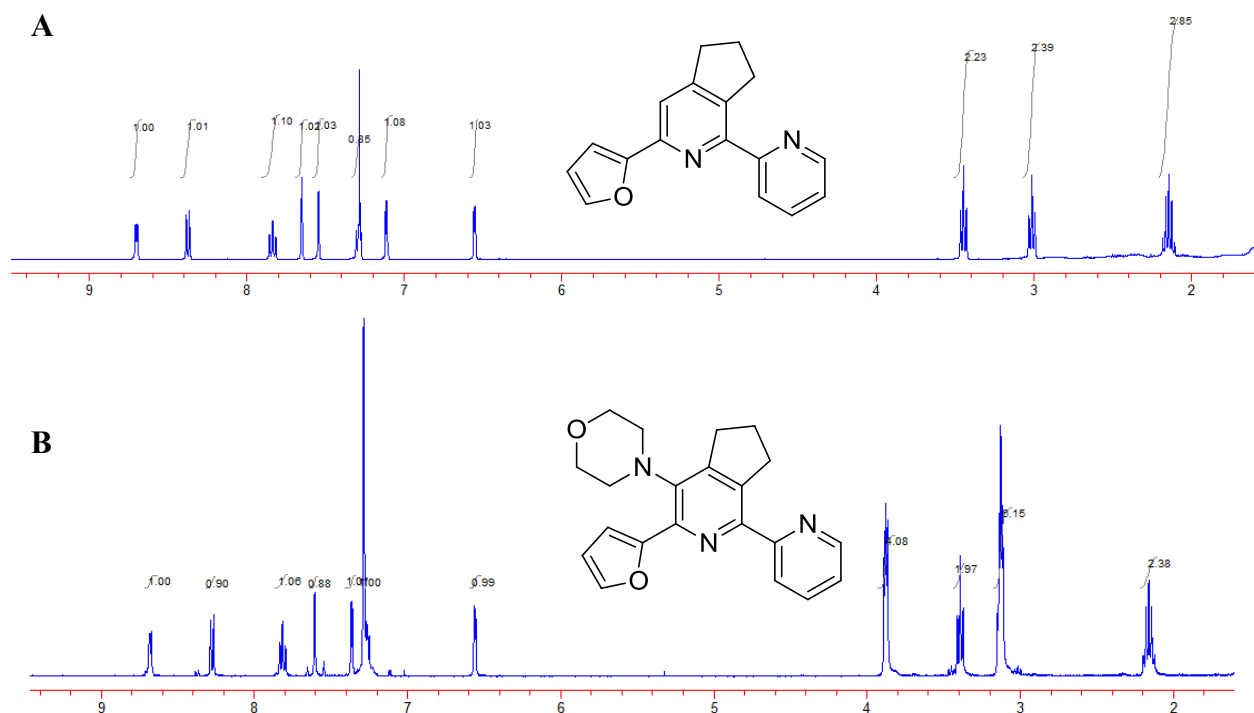


Рисунок 13 – Спектры ^1H ЯМР соединений **26a** (A) и **27a** (B) в CDCl_3 .

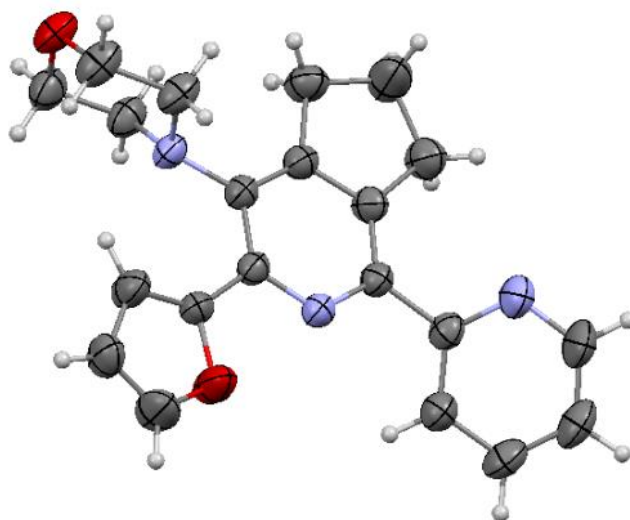


Рисунок 14 – Геометрия молекулы 3-(фуран-2-ил)-4-(морфолин-4-ил)-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин в кристалле **27a** (депонент CCDC 2302862) по данным PCA

С учетом этих фактов нами был предложен вероятный механизм обнаруженной реакции (схема 2.12). Необходимым условием для нуклеофильного замещения водорода в 5-(фуран-2-ил)-3-(замещённых)-1,2,4-триазилах **24** является значительная π -дефицитность атома С6, по которому идёт атака нуклеофила. Наличие пиридин-2-ильного заместителя в положении С3 соединений **24** увеличивает π -дефицитность атома углерода в положении

С6 триазинового кольца. Что касается фуран-2-ильного заместителя в положении С5 соединений **24**, по-видимому, как слабая π -избыточная система, он больше благоприятствует нуклеофильному замещению в положение С6, чем более электронодонорные тиофен-2-ильный, 4-толильный или 4-метоксифенильный заместители.

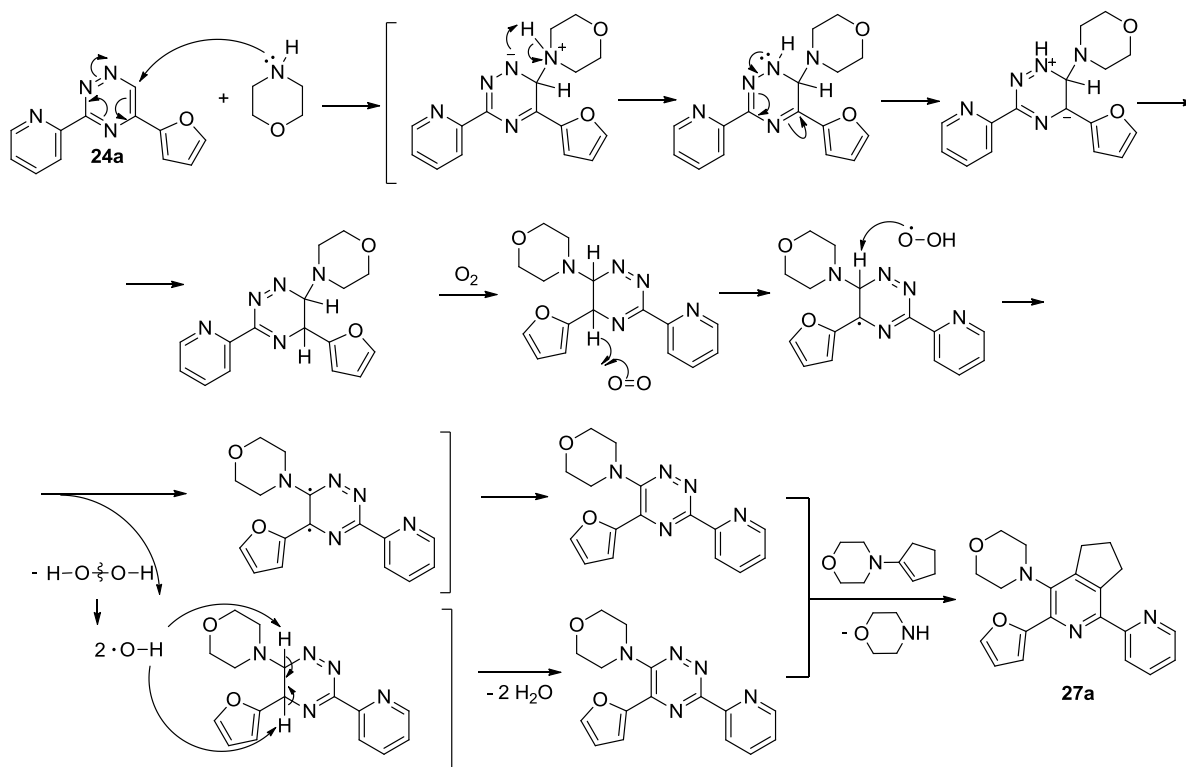


Схема 2.12

Проведенный анализ литературных данных показал, что ранее было описано подобное превращение, но при этом авторами никак не акцентировалось внимание на этом факте, не объяснялось образование продукта замещения водорода, и не рассматривался механизм процесса [90] (раздел 1.7 литературного обзора).

2.6.3 Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками фуран-2-ила в положении С6

Далее нами были изучены фотофизические свойства полученных соединений **22**, **26a,c,e** и **26a,c,e** в ацетонитриле (табл. 2.7). Для соединений **22** спектры абсорбции однотипны и содержат две основных полосы поглощения в области 240 нм и 280 нм. Спектры испускания для данных соединений не структурированы и содержат один максимум испускания в районе 407-412 нм. Введение метильной или метоксигруппы в

состав ароматического заместителя, как и ожидалось, приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания (в меньшей степени), но при этом происходит уменьшение квантовых выходов люминесценции практически в два раза.

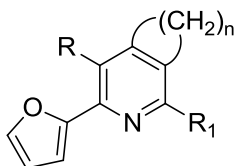


Таблица 2.7 – Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатком тиофена в положении С6

№	R	R ₁	n	$\lambda_{\text{погл.}}, \text{нм}^a$	$\lambda_{\text{исп.}}, \text{нм}^b$	Стоксов сдвиг, нм (см ⁻¹)	Φ, % ^c
22a	Ph	2-Py	0	241, 279	408	129 (11333)	22.6
22b	Tol	2-Py	0	239, 279, 302	407	105 (8543)	9.7
22c	4-MeOC ₆ H ₄	2-Py	0	233, 278, 314	412	98 (7575)	13.1
26a	H	2-Py	3	239, 275	388	113 (10590)	10.3
26c	H	6-Me-2-Py	3	275	402	127 (11488)	<0.1
26e	H	Пиразинил	3	279, 319 (пл)	426	107 (7874)	12.1
27a	Морфолин-4-ил	2-Py	3	245, 271, 319	437	118 (8465)	14.2
27c	Морфолин-4-ил	6-Me-2-Py	3	276	385	109 (10258)	0.63
27e	Морфолин-4-ил	Пиразинил	3	216, 275, 326	491	165 (10308)	19.4

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлюориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

Изучение фотофизических свойств полученных продуктов **26a,c,e** и **27a,c,e** показало, что введение остатка морфолин-1-ила в положение С5 пиридина приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания по отношению к аналогичным соединениям, незамещенным по данному положению (табл. 2.7). Исключение составляет только пара продуктов с 6-метилпиридин-2-иловым остатком **26**, **27c**. Во всех трех парах также наблюдается увеличение квантового выхода при введении остатка морфолина (рис. 15).



Рисунок 15 – Фотография растворов соединений **26e** (слева), **27e** (справа) в ацетонитриле при к.т. при облучении лампой 365 нм

2.6.4 Синтез 5-арил-(2,2'-бипиридин)-6-карбоновой кислоты

Широко известно, что 2-фурильный остаток является предшественником карбоксильной группы [183, 184]. В связи с этим нами было опробовано превращение 5-арил-6-(фуран-2-ил)-2,2'-бипиридинов **22a,b** в соответствующие карбоновые кислоты **30a,b** (схема 2.13), которые представляют интерес, в частности, как лиганды для катионов лантанидов, которые образуют люминесцентные комплексы [185]. К сожалению, в случае 4-метоксифенильного заместителя в положении С5 бипиридина (соединение **22c**) так и не удалось получить продукт окисления фурана, возможно из-за донорного эффекта метоксигруппы.

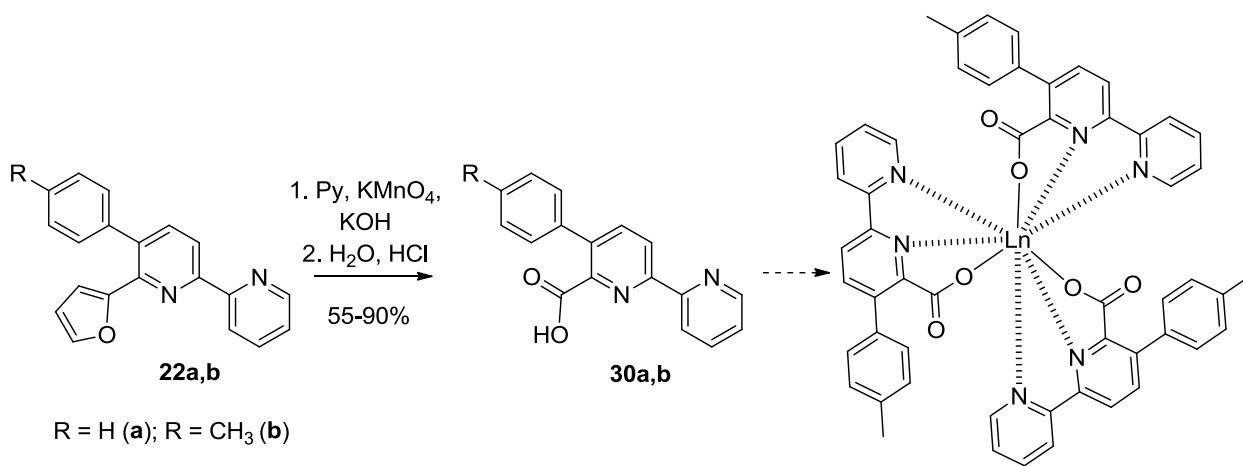


Схема 2.13

Структура полученных кислот **30a,b** была подтверждена данными ¹H ЯМР и данными масс-спектрометрии. Так, на спектрах полученных соединений отсутствуют сигналы протонов фурана в области 6.0-6.5 м.д. и 7.5 м.д., а также наблюдается уширение сигнала протонов воды (рис. 16).

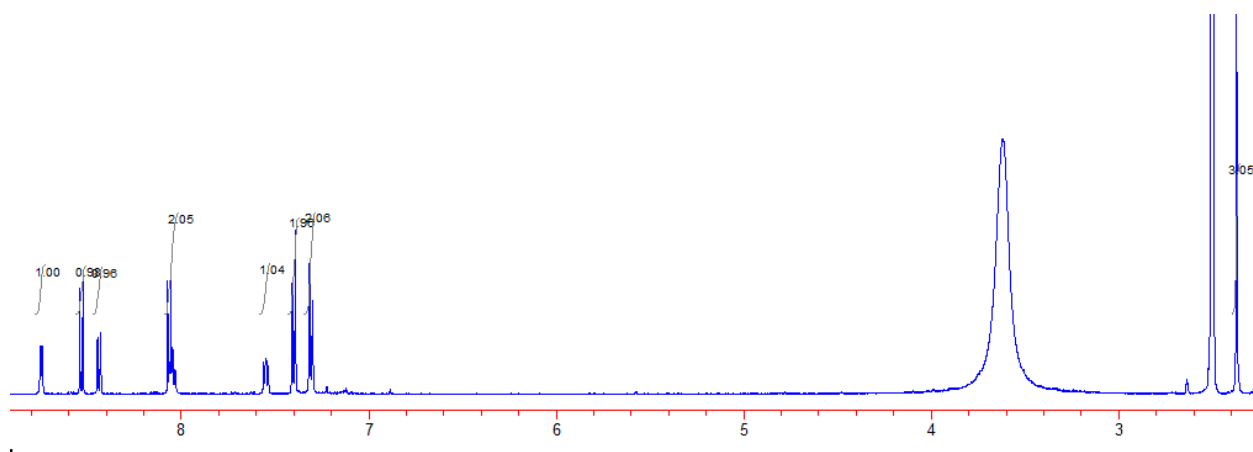
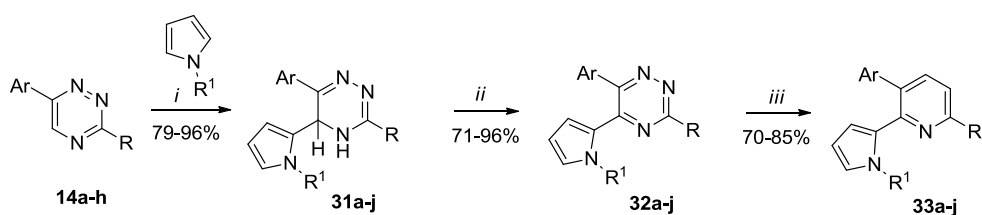


Рисунок 16 – Спектр ^1H ЯМР соединения **30b** в $\text{DMSO-}d_6$

2.7 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками пиррол-2-ила в положении С6

2.7.1 Синтез (2,2'-би)пиридинов с остатками пиррол-2-ила в положении С6

В рамках работы был также синтезирован ряд бипиридинов с остатками пиррол-2-ила в положении С6 (схема 2.14) [186]. В качестве исходных соединений нами были использованы ранее описанные 1,2,4-триазины **14** [168], соответствующий фрагмент был введен аналогично остаткам других пятичленных гетероциклов (разделы 2.4.1.1 и 2.4.1.3). Однако, в данном случае оказалась возможной реализация первой стадии процесса в среде 1,2-дихлорэтана с добавлением трех эквивалентов трифторуксусной кислоты. Дальнейшее окисление полученных σ^{H} -аддуктов **31** и реакция Боджера была реализована в тех же условиях, что и для вышерассмотренных гетероциклов. В результате были получены целевые (би)пиридины **33** с хорошими выходами.



14: Ar = Ph, R = 2-Py (**a**); Ar = Tol, R = 2-Py (**b**); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 2-Py (**c**); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 5-метоксикарбонил-2-пиридил (**d**); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 8-CH₃O-хинолин-2-ил (**e**); Ar = 4-BrC₆H₄, R = 2-Py (**f**); Ar = 4-FC₆H₄, R = 2-Py (**g**); Ar = Нафтил-2-ил, R = 2-Py (**h**);

31-33: Ar = Ph, R = 2-Py, R¹ = H (**a**); Ar = Ph, R = 2-Py, R¹ = Me (**b**); Ar = Tol, R = 2-Py, R¹ = Me (**c**); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 2-Py, R¹ = H (**d**); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 2-Py, R¹ = Me (**e**); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 5-метоксикарбонил-2-пиридил, R¹ = Me (**f**); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 8-МеО-хинолин-2-ил, R¹ = Me (**g**); Ar = 4-BrC₆H₄, R = 2-Py, R¹ = Me (**h**); Ar = 4-FC₆H₄, R = 2-Py, R¹ = Me (**i**); Ar = 2-Нафтил, R = 2-Py, R¹ = Me (**j**);

Реагенты и условия: *i*: ТФУК, ДХЭ, к.т., 8 ч; *ii*: DDQ, ДХЭ, к.т., 8 ч; *iii*: 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 215 °C, 20 ч;

Схема 2.14

2.7.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками пиррол-2-ила в положении С6

Далее нами были изучены фотофизические свойства полученных соединений в ацетонитриле (табл. 2.8).

Из полученного ряда соединений нами были выбраны и более подробно изучены соединения **33a,d** (с остатком пиррол-2-ила) и **33b,c,i** (содержащие фрагмент 1-метилпиррол-2-ила), которые характеризовались двумя полосами поглощения с более высокой энергией при $\lambda_{\text{max}} \sim 280$ нм и более низкой энергией при $\lambda_{\text{max}} \sim 315$ нм, соответствующими переходам $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_1$ (рис. 17А). Высокие значения молярных коэффициентов экстинкции $\epsilon \geq 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ соответствуют разрешенным по спину $\pi\text{-}\pi^*$ переходам сопряженных (би)пиридиновых флуорофоров [186].

Таблица 2.8 - Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками пиррола в положении С6

№	R	Ar	R ₁	$\lambda_{\text{полг.}}, \text{ нм}^a$	$\lambda_{\text{исп.}}, \text{ нм}^b$	$\epsilon (\lambda_{\text{abs max}}, \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Стоксов сдвиг, нм (см ⁻¹)	Φ, % ^c
33a	2-Py	Ph	H	282, 313	471	11300	158 (10718)	12.0
33b	2-Py	Ph	1-Me	285, 311	480	5400	169 (11321)	28.1
33c	2-Py	Tol	1-Me	284	481	18300	197 (14421)	12.2
33d	2-Py	4-MeOC ₆ H ₄	H	242, 283, 313	471	7100	158 (10718)	8.7
33e	2-Py	4-MeOC ₆ H ₄	1-Me	212, 239, 286, 320	476	-	156 (10242)	12.2
33f	2-(5-MeOC(O))Py	4-MeOC ₆ H ₄	1-Me	247, 297, 345	570	-	225 (11442)	1.2
33g	8-MeO-хинолин-2-ил	4-MeOC ₆ H ₄	1-Me	270, 340 (пл)	514	-	174 (9956)	27.8
33h	2-Py	4-BrC ₆ H ₄	1-Me	255, 285, 319 (пл)	488	-	169 (10856)	16.9
33i	2-Py	4-FC ₆ H ₄	1-Me	253, 284, 313	480	7800	167 (11116)	20.6
33j	2-Py	2-Нафтил	1-Me	220, 241-250 (пл), 285, 325 (пл)	478	-	193 (14167)	17.2

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлуориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

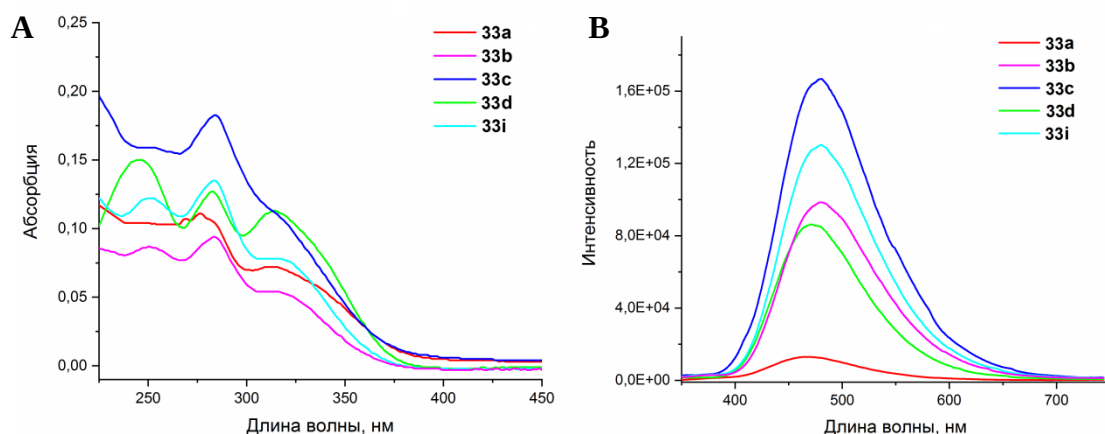


Рисунок 17 – Спектры поглощения соединений **33a,b,c,d,i** в ацетонитриле при комнатной температуре (A); Спектры испускания соединений **33a,b,c,d,i** в ацетонитриле при комнатной температуре (B).

Спектры излучения для этих соединений демонстрировали бесструктурные полосы (рис. 17B) с $\lambda_{\text{max}} \sim 470\text{--}498$ нм с большим Стоксовым сдвигом (до 197 нм) в MeCN. Такие характеристики позволяют классифицировать (би)пиридин конъюгированные соединения как флуорофоры с состоянием ICT. Значения абсолютного квантового выхода для всех флуорофоров выбранного ряда варьировались в диапазоне от 8.7 до 28.1 % (табл. 2.8).

Чтобы подтвердить СТ характер в пирролил-замещенных (би)пиридиновых флуорофорах, мы изучили их сольватохромное поведение в апротонных растворителях с различной ориентационной поляризуемостью ($\Delta f = 0\text{--}0.30$), а также в протонном метаноле ($\Delta f = 0.31$). Действительно, эффект общего влияния полярности растворителей наблюдался для флуорофоров всей выбранной серии с батохромным сдвигом 62–95 нм. Спектры излучения в неполярной и малополярной среде ($\Delta f \leq 0.013$) выявили преобладание LE-состояния для исследуемых хромофоров, о чем свидетельствует тонкая структура спектров излучения и низкий Стоксов сдвиг (не более 90 нм). В полярной среде при $\Delta f > 0.2$ проявление состояния ICT характеризовалось наличием неструктурированных полос спектра излучения со Стоксовым сдвигом более 120 нм.

Разница между дипольными моментами в основном и возбужденном состоянии ($\Delta\mu$) для данных соединений была рассчитана как тангенс угла наклона графика Липперта-Матаги. При этом высокая линейность графиков ($R^2 > 0.90$), основанных на уравнении Липперта-Матаги, была существенным свидетельством положительного сольватохромного эффекта только для соединений **33a,b,c,i** [180]. Графики зависимости Стоксова сдвига флуорофоров **33a,b,c,i** от ориентационной поляризуемости растворителей

(Δf) показаны на рис. 18. Таким образом, наблюдается высокая степень ИСТ в возбужденном состоянии бипиридиновых флуорофоров ($\Delta\mu \geq 10D$).

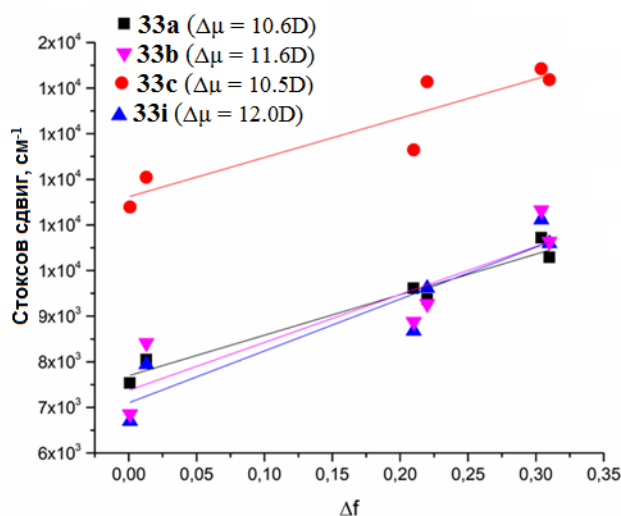


Рисунок 18 - График Липперта-Матаги для **33a,b,c,i** (в качестве растворителей были использованы циклогексан, толуол, ДХМ, ТГФ, MeCN, MeOH).

2.7.3 Окрашивание клеточных структур пирролил-замещенным 2,2'-бипиридином

Нами было сделано предложение о том, что для соединения **33a**, обладающего NH-кислотностью, возможно образование таутомера с внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии (рис. 19) [187]. Поэтому нами была изучена возможность использования его в качестве флуоресцентного красителя для окрашивания биологических объектов. Исследования проводили на базе лаборатории ФГБУН Институт иммунологии и физиологии УрО РАН. В качестве модельного объекта была выбрана культура клеток почечного эпителия африканской зеленой обезьяны (Vero). Вещество добавляли в питательную среду в виде раствора в ДМСО. Вещество **33a** ярко флуоресцирует в клетках при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм. Уменьшение флуоресценции заметно при возбуждении лазерами с большей длиной волны (изображения полного спектра показаны на рис. 20) [186].

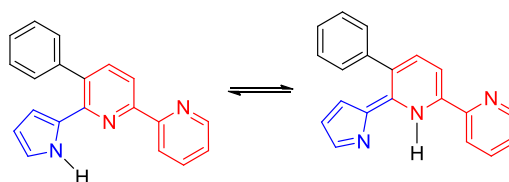


Рисунок 19 – Возможные таутомерные формы пирролил-замещенного 2,2'-бипиридина **33a**

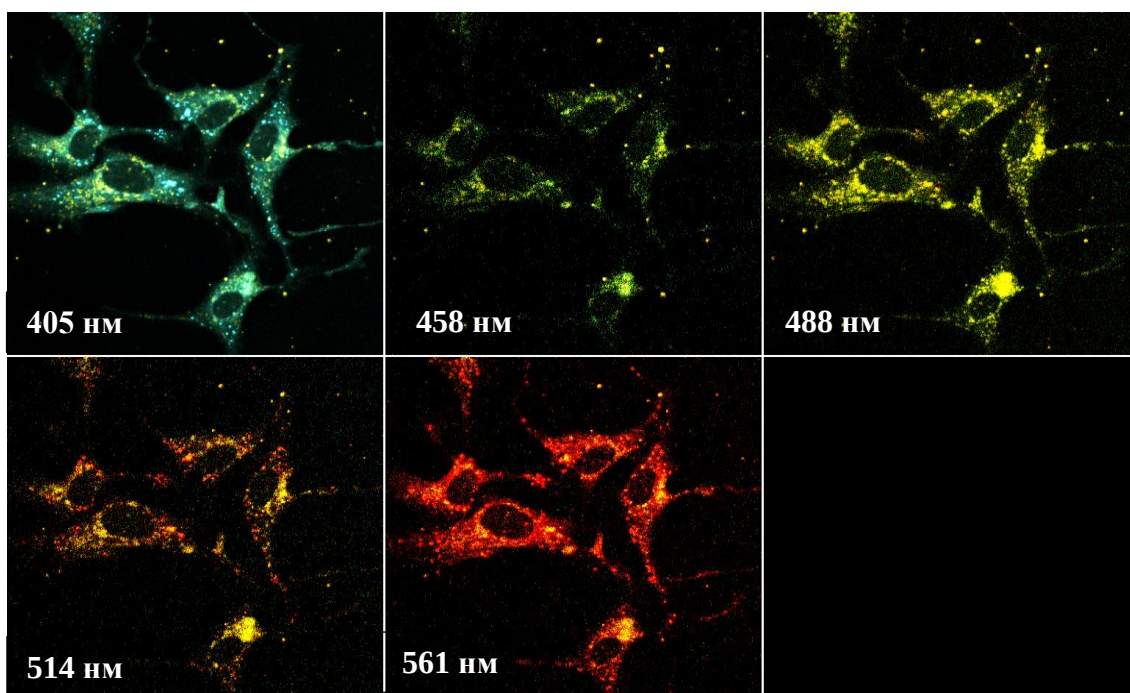


Рисунок 20 – Окрашивание клеток раствором соединения **33a** в ДМСО.

Полноспектральные изображения клеток при различных длинах волн возбуждения

При возбуждении лазером с длиной волны 405 нм лизосомы или липидные капли флуоресцируют в цитоплазме клетки в виде ярких скоплений, некоторые объекты флуоресцируют в сине-зеленом диапазоне, другие - в желтом (рис. 21).

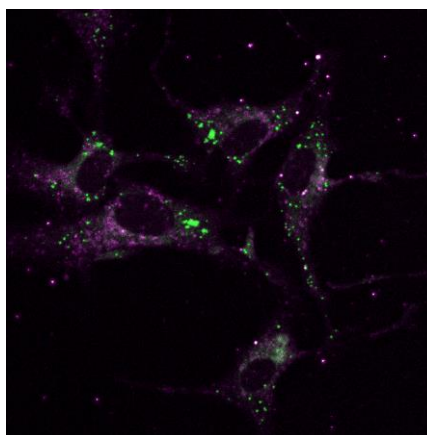


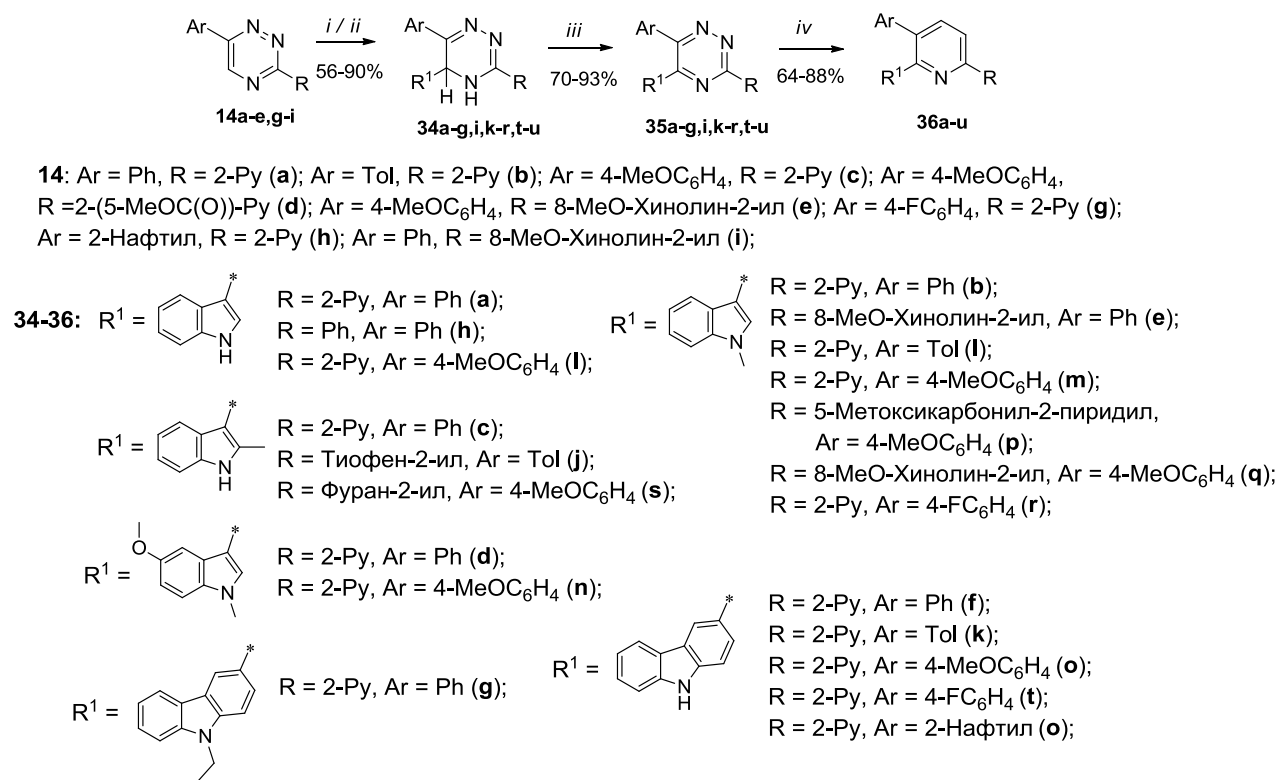
Рисунок 21 – Изображение клеток, окрашенных соединением **33a** в ДМСО, полученное при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм в λ -режиме и разделенное на два канала. Зеленый - излучение в диапазоне 400-500 нм, пурпурный - 500-700 нм

Таким образом, соединения этой группы могут быть потенциальными флуоресцентными красителями, которые избирательно окрашивают липидные капли.

2.8 Синтез и свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками различных индол-3-илов и карбазол-3-ила в положении С6

2.8.1 Синтез 6-индолил и 6-карбазолил-замещенных (2,2'-би)пиридинов

Дальнейший этап работы был посвящен синтезу бипиридинов **36** с остатками индол-3-илов и карбазол-3-ила в положении С6 [186, 188]. В качестве исходных соединений нами были использованы 5-незамещенные 1,2,4-триазины **14** (схема 2.15). Введение соответствующих остатков было реализовано с использованием нуклеофильного замещения водорода по окислительному варианту через промежуточное образование аддуктов **34**. В случае индолов была использована ранее описанная процедура [129], а для введения остатка карбазол-3-ила понадобилось проведение реакции в чистой трифторуксусной кислоте, поскольку в среде 1,2-дихлорэтана это реализовать не удалось. Последующее превращение 1,2,4-триазинового цикла (соед. **35**) в пиридиновый (соед. **36**) было реализовано в автоклаве при 215 °С, как и во многих предыдущих случаях в данной работе.



Реагенты и условия: *i*: Соответствующий индол, ТФУК, ДХЭ, к.т., 8 ч; *ii*: Соответствующий карбазол, ТФУК, к.т., 56 ч; *iii*: DDQ, ДХЭ, к.т., 8 ч; *iv*: 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 215 °С, 20 ч

Схема 2.15

При наличии фрагмента 8-метоксихинолин-2-ила в положении С3 триазина **35e,q** после реализации реакции Боджера с 2,5-норборнадиеном в составе реакционной массы

были обнаружены два соединения, а именно, ожидаемый пиридин **36e,q**, а также продукт деметилирования метоксигруппы фрагмента хинолина **37e,q** (его мольная доля согласно данным спектров ^1H ЯМР составляет 30-40%) (схема 2.16) [189]. Интересно, что деметилирование протекало исключительно по фрагменту хинолина и при этом не затрагивало другие метоксигруппы, например, в составе ароматического заместителя 1,2,4-триазина **14e**. Наличие соединений **37e,q** в составе реакционной массы подтверждено данными масс-спектрометрии (электроспрей), а также спектроскопии ^1H ЯМР. Так, в частности, наблюдается уширенный синглет протона гидроксигруппы хинолина в области 9.65 м.д. Предположительно, деметилирование метоксигруппы в данном случае протекает по механизму, аналогичному предложенному в разделе 2.4.1 (схема 2.17) для деметилирования метоксигруппы в положении С3 остатка 2-тиенила. Следует отметить, что, как ранее было описано в литературе [169], проведение аналогичной реакции в ряду незамещенных по положению С5 3-(8-метоксихинолин-2-ил)-1,2,4-триазинов в условиях кипячения в *o*-ксилоле (т.е. не в условиях автоклава) не приводило к образованию продуктов деметилирования хинолинового фрагмента.

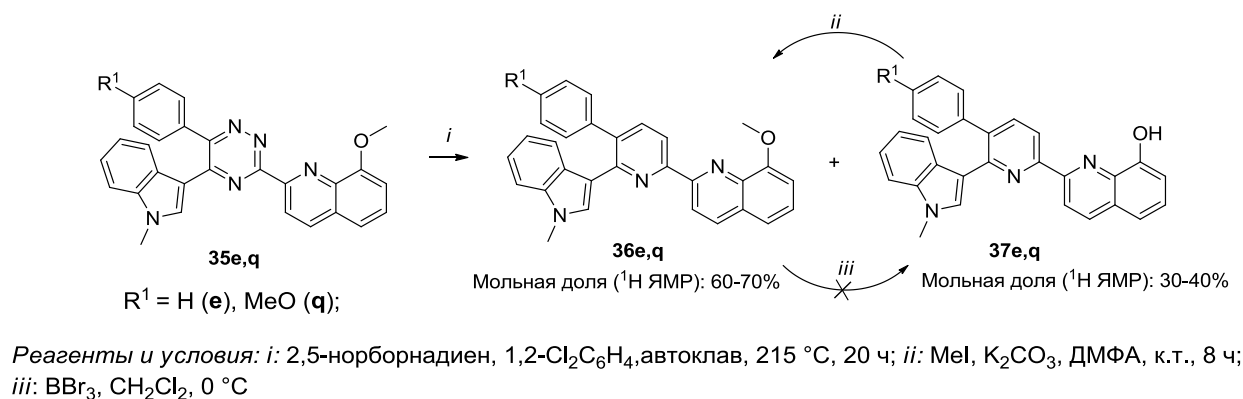


Схема 2.16

Нами также была показана возможность не разделять полученную смесь продуктов, а провести реакцию метилирования свободной гидроксигруппы соединений **37e,q** по той же методике [169], что была использована для получения триазинов **14e,i**, в результате чего продукты **36e,q** были получены в чистом виде, их выход по отношению к исходным 1,2,4-триазинам **35e,q** составил 70-75%. Следует также отметить, что осуществить направленное деметилирование 8-метоксигруппы в 2-(6-(1-метилиндол-3-ил)пиридин-2-ил)хинолинах **36e,q** для получения их 8-гидроксизамещенных производных **37e,q** путем реакции с трибромидом бора в дихлорметане не удалось, как и хроматографическое разделение продуктов **36e,q** и **37e,q**.

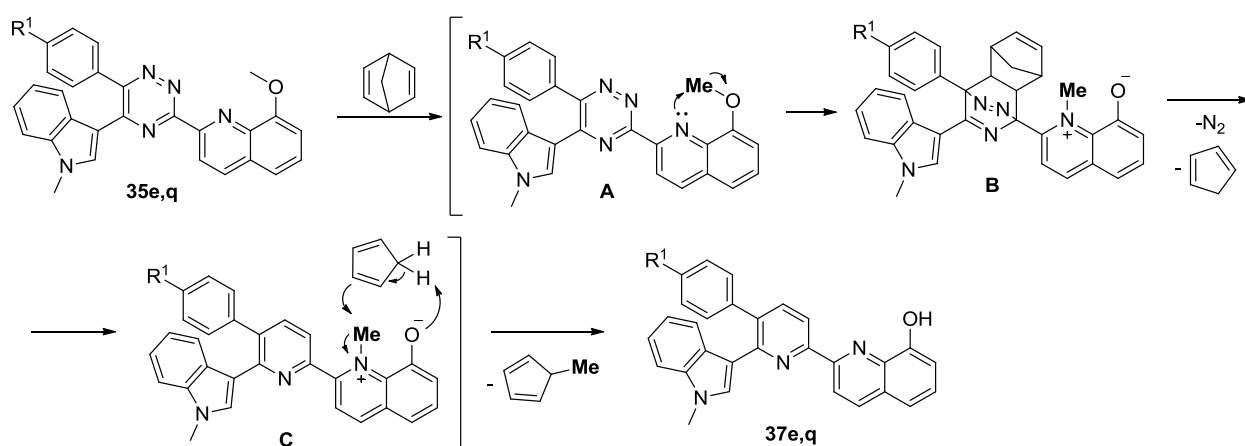
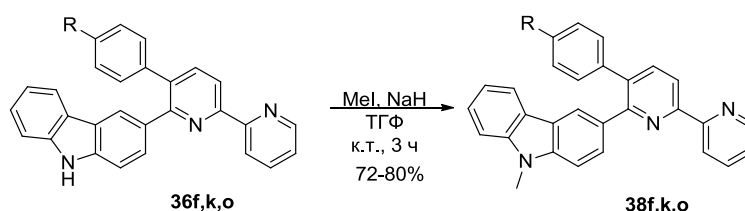


Схема 2.17

Также нами была проведена модификация остатка карбазола в составе полученных бипиридинов, а именно реакция *N*-метилирования в среде ТГФ в присутствии гидрида натрия (схема 2.18) [190]. Структура полученных соединений была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, в спектрах ^1H ЯМР после алкилирования появляется дополнительный синглет в области 3.8 м.д., соответствующий метильной группе, а также исчезает уширенный синглет протона при атоме азота в составе карбазола (рис. 22). Кроме этого, нам удалось вырастить кристалл соединения **38k**, пригодный для РСА, и подтвердить его строение этим методом (рис. 23).



R = H (f), Me (k), OMe (o)

Схема 2.18

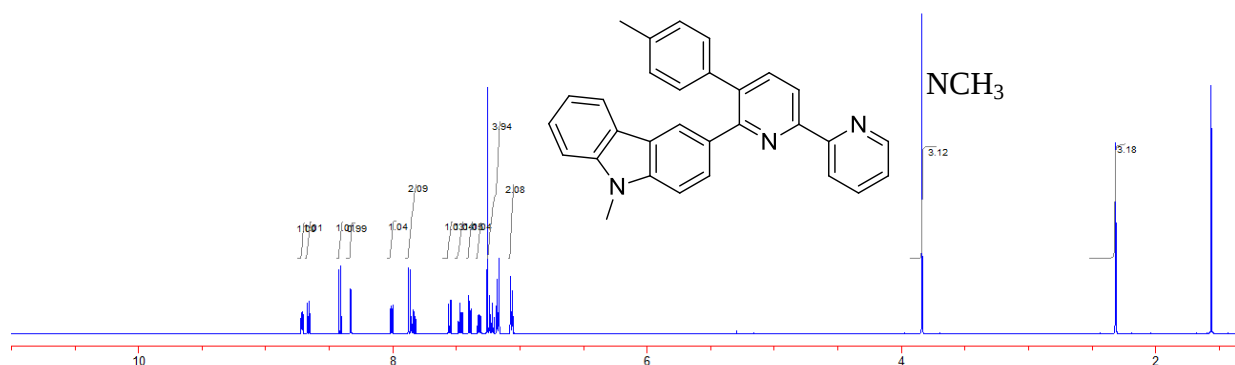


Рисунок 22 – Спектр ^1H ЯМР соединения **38k** в CDCl_3

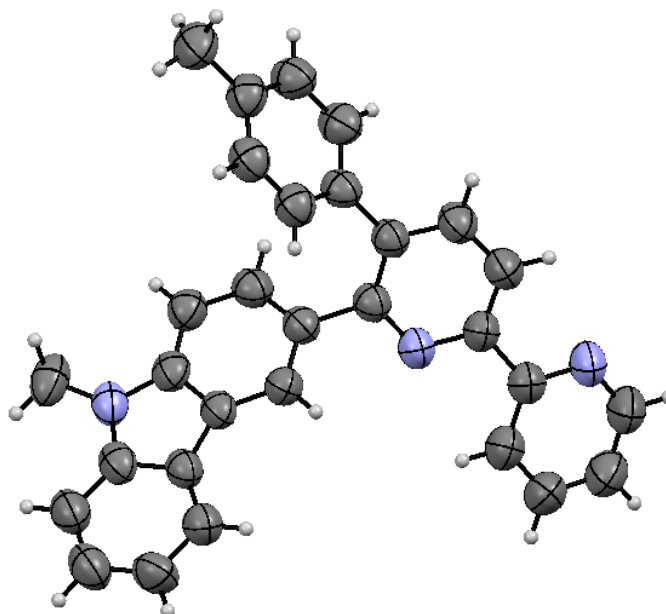


Рисунок 23 – Геометрия молекулы 9-метил-3-[5-(*n*-толил)[2,2'-бипиридин]-6-ил]-9*H*-карбазол в кристалле **38k** (депонент CCDC 2302179) по данным PCA

2.8.2 Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов с остатками различных индол-3-илов и карбазол-3-ила в положении С6

Для всех полученных соединений были изучены фотофизические свойства (табл. 2.9). Спектры поглощения соединений с остатками карбазола схожи и содержат две полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области (~240 нм и ~290 нм). При этом спектры испускания не структурированы и содержат один пик в области от 441-466 нм, квантовые выходы люминесценции не превышают 39%. Спектры поглощения соединений с остатками индолов в большинстве случаев также характеризуются двумя основными полосами поглощения, спектры испускания содержат один максимум в области от 440 до 578 нм. Квантовые выходы при этом не превышают 24%.

Таблица 2.9 - Фотофизические свойства (2,2'-би)пиридинов **36**, **38** с остатками индола и карбазола в положении С6

#	R	Ar	R ₁	$\lambda_{\text{полг.}}, \text{нм}^a$	$\lambda_{\text{исп.}}, \text{нм}^b$	$\epsilon (\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1})$	Стоксов сдвиг, нм (см^{-1})	$\Phi, \%$ ^c
1	2	3	4	5	6	7	8	9
36a	2-Рy	Ph	Индол-3-ил	250, 286	375,475	12300	89 (8298)	3.8
36b	2-Рy	Ph	N-Ме-Индол-3-ил	228, 252, 284, 322	480	-	158 (10223)	2.5
36c	2-Рy	Ph	2-Ме-Индол-3-ил	227, 289	494	-	205 (14359)	14.1
36d	2-Рy	Ph	N-Ме-5-МеО-Индол-3-ил	259, 283, 324	481	-	157 (10074)	3.0
36e	8-МеО-Хинолин-2-ил	Ph	N-Ме-Индол-3-ил	224 (пл), 270, 317	521	-	204 (12352)	14.1
36f	2-Рy	Ph	Карбазол-3-ил	239, 284	454	67100	170 (13185)	21.6
38f	2-Рy	Ph	N-Ме-Карбазол-3-ил	239, 289, 316 (пл)	466	28400	177 (13143)	35.7
36g	2-Рy	Ph	N-Et-Карбазол-3-ил	240, 289, 318 (пл)	466	32600	177 (13143)	38.2
36h	Ph	Ph	Индол-3-ил	222 (пл), 260, 318	440	11400	122 (8719)	0.2
36i	2-Рy	Tol	N-Ме-Индол-3-ил	229, 256, 285, 321 (пл)	478	-	157 (10232)	2.6
36j	Тиофен-2-ил	Tol	2-Ме-Индол-3-ил	212, 290–300 (плато)	471	20100	171 (12102)	24.5
36k	2-Рy	Tol	Карбазол-3-ил	239, 285	448	48100	163 (12766)	21.3
38k	2-Рy	Tol	N-Ме-Карбазол-3-ил	280	461	71200	181 (14022)	27.9
36l	2-Рy	4-МеОC ₆ H ₄	Индол-3-ил	225, 285, 322	467	-	145 (9643)	5.9
36m	2-Рy	4-МеОC ₆ H ₄	N-Ме-Индол-3-ил	228, 287, 323 (пл)	475	-	152 (9907)	2.8

Продолжение табл. 2.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
36n	2-Рy	4- MeOC ₆ H ₄	N-Ме-5- MeO- Индол-3- ил	211, 218 (пл), 283, 316 (пл)	476	-	160 (10637)	5.5
36o	2-Рy	4- MeOC ₆ H ₄	Карбазол- 3-ил	240, 281	441	61300	160 (12912)	21.5
38o	2-Рy	4- MeOC ₆ H ₄	N-Ме- Карбазол- 3-ил	240, 288, 317 (пл)	454	30300	166 (12696)	28.5
36p	2-(5- CH ₃ OC(O))- Рy	4- MeOC ₆ H ₄	N-Ме- Индол-3- ил	228, 264, 300	578	-	278 (16032)	3.7
36q	8-МеО- Хинолин-2- ил	4- MeOC ₆ H ₄	N-Ме- Индол-3- ил	223, 273, 320 (пл)	518	-	198 (11945)	10.1
36r	2-Рy	4-FC ₆ H ₄	N-Ме- Индол-3- ил	285, 320	477	-	157 (10286)	6.4
36s	Фуран-2-ил	4-FC ₆ H ₄	2-Ме- Индол-3- ил	225, 283- 289 (плато)	459	12100	174 (13301)	5.3
36t	2-Рy	4-FC ₆ H ₄	Карбазол- 3-ил	238, 289	454	-	165 (12576)	22.2
36u	2-Рy	2- Нафтил	Карбазол- 3-ил	224, 320	454	-	134 (9224)	38.6

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлуориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

Аналогично предыдущему ряду соединений с остатками пиррол-2-ила (раздел 2.7), введение остатков индол-3-ила и карбазол-3-ила в состав бипиридинов приводит к увеличению Стоксова сдвига. Однако, как и в предыдущих случаях, добиться смещения максимумов поглощения в более длинноволновую область не удалось, напротив, в случае введения остатков карбазола имеет место гипсохромный сдвиг максимумов поглощения до ~290 нм.

В связи с этим нами были более подробно изучены фотофизические свойства для ряда индолил-замещенных (би)пиридинов, а именно был выбран ряд соединений **36a,h,j,s** как наиболее интересных представителей данной серии флуорофоров [186].

Все эти соединения характеризовались двумя полосами поглощения с более высокой энергией при $\lambda_{\text{max}} \sim 270$ нм и более низкой энергией при $\lambda_{\text{max}} \sim 315$ нм, которые соответствуют переходам $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_1$ (рис. 24А). Высокие значения молярных

коэффициентов экстинкции $\epsilon \geq 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствуют разрешенным по спину $\pi\text{-}\pi^*$ переходам сопряженных (би)пиридиновых флуорофоров. Соединения **36s** и **36j** демонстрируют доминирующую полосу, обусловленную переходом $S_0 \rightarrow S_2$ с $\epsilon \geq 18300 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$, в то время как полосы поглощения для других флуорофоров представляют баланс между двумя переходами ($S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_1$) с $\epsilon < 12300 \text{ M}^{-1}$.

Спектры излучения для **36h**, **36s**, **36j** демонстрировали бесструктурные полосы (рис. 24В) с $\lambda_{\text{max}} \sim 443\text{-}466 \text{ нм}$ с большим Стоксовым сдвигом (до 173 нм) в MeCN (табл. 2.9). Такие характеристики позволяют классифицировать (би)пиридин конъюгированные соединения как флуорофоры с состоянием ICT, что подтверждается экспериментальными данными о действии растворителя. В случае 2-(индол-3-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридина **36a** спектр излучения характеризовался тонкой структурой и содержал две полосы с максимумами излучения, связанными как с локальным возбуждением (LE, $\lambda_{\text{max}} = 375 \text{ нм}$), так и с состоянием внутримолекулярного переноса заряда (ICT, $\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ нм}$) (рис. 24В) [191]. Для объяснения этого явления было проведено более детальное исследование влияния полярности растворителя на природу возбужденного состояния флуорофора **36a**. Абсолютные значения квантового выхода для всех флуорофоров были выше средних значений и варьировались от 0.2 до 24.5% (табл. 2.9).

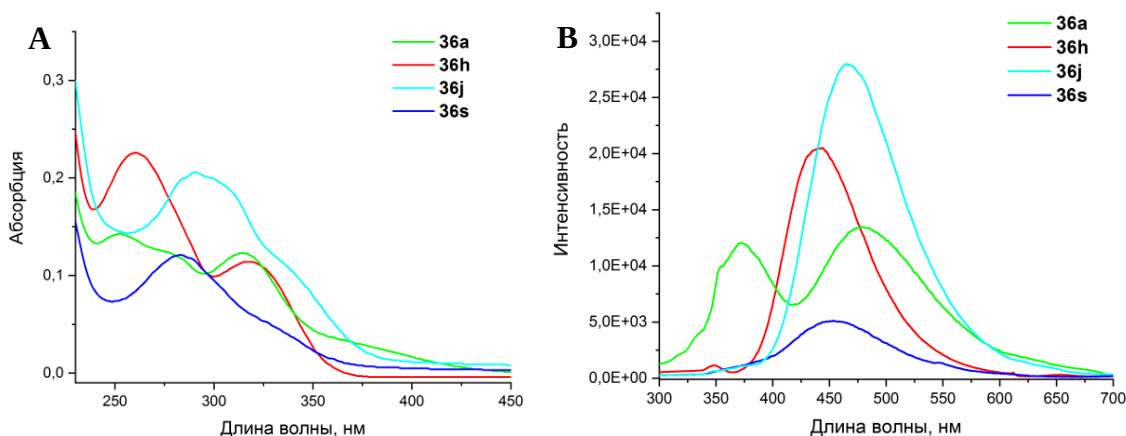


Рисунок 24 - Спектры поглощения соединений **36a,h,s,j** в ацетонитриле при комнатной температуре (А); Спектры испускания соединений **36a,h,s,j** в ацетонитриле при комнатной температуре (В).

Чтобы подтвердить характер СТ индолил-замещенных (би)пиридиновых флуорофоров, мы изучили их сольватохромное поведение в апротонных растворителях с различной ориентационной поляризуемостью ($\Delta f = 0 \div 0.30$), а также в протонном метаноле ($\Delta f = 0.31$). Действительно, эффект общего влияния полярности растворителей

наблюдался для флуорофоров всей серии. Спектры излучения в неполярной и малополярной среде ($\Delta f \leq 0.013$) выявили преобладание LE-состояния для исследуемых хромофоров, о чем свидетельствует тонкая структура спектров излучения и низкий Стоксов сдвиг (не более 90 нм). В полярной среде при $\Delta f > 0.2$ проявление состояния ICT характеризовалось наличием неструктурированных полос спектра излучения со Стоксовым сдвигом более 120 нм. Исключение составляет лишь соединение **36a**, для этого флуорофора наблюдалось двойное излучение в низкополярных и полярных растворителях в диапазонах длин волн 350-420 нм и 450-600 нм. Это можно объяснить механизмом переноса заряда в возбужденном состоянии, при котором протоны смещаются межмолекулярно от донорной индолильной части к акцепторному (би)пиридиновому ядру, при этом вероятны две таутомерные формы (рис. 25) [187].

Для всех флуорофоров была рассчитана разница между основным и возбужденным дипольными моментами ($\Delta\mu$) как тангенс угла наклона графика Липперта-Матаги. Высокая линейность графиков ($R^2 > 0.90$), основанных на линейном уравнении корреляции Липперта-Матаги, была существенным доказательством положительного сольватохромизма для всех соединений исследуемого ряда [180]. Графики зависимости Стоксова сдвига флуорофоров от ориентационной поляризуемости растворителей (Δf) показаны на рис. 26.

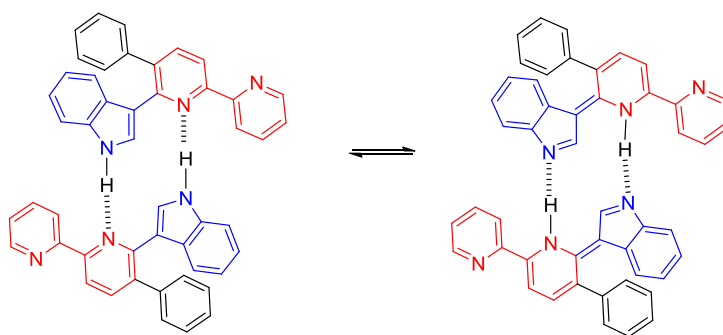


Рисунок 25 – Вероятный межмолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии для соединения **36a**

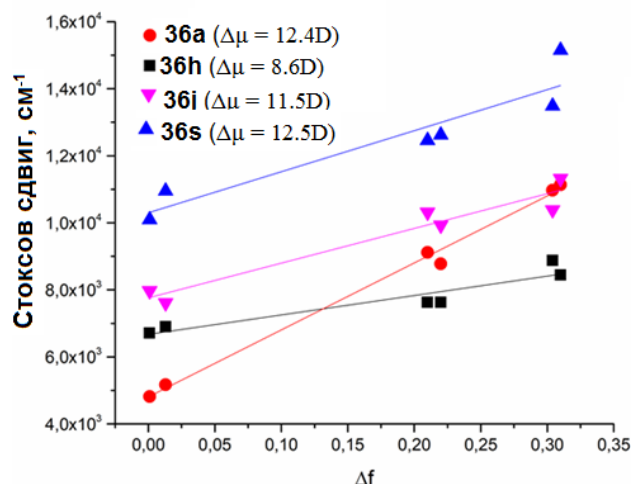


Рисунок 26 - График Липперта-Матаги для **36a,s,j,h** (в качестве растворителей были использованы циклогексан, толуол, ДХМ, ТГФ, MeCN, MeOH).

Таким образом, практически для всех соединений в исследуемом ряду характерна высокая степень ICT в возбужденном состоянии (например, для **36a,s,j** $\Delta\mu \geq 10D$).

2.8.3 Исследование явления агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE) для индолил-замещенного бипиридина

Процесс AIE был исследован для всех соединений данного ряда в ТГФ путем добавления различного количества воды (f_w , об.%). Наилучшая растворимость в ТГФ наблюдалась для образца **36a** с наименьшей интенсивностью излучения, и это характерно для типичных люминофоров AIE, которые не излучают в растворах, не содержащих воды [192]. При добавлении 20% воды в раствор соединения **36a** в ТГФ интенсивность излучения полосы ICT увеличилась в пять раз с красным смещением максимума на ~30 нм (рис. 27А). Интенсивность достигла своего максимума при содержании водных фракций $f_w = 30-50\%$ (рис. 27В).

По сравнению с квантовым выходом флуоресценции (PLQY) соединения **36a** в чистом ТГФ ($\Phi_f = 1.1\%$) квантовый выход при 50% водной фракции увеличился до 26.4%.

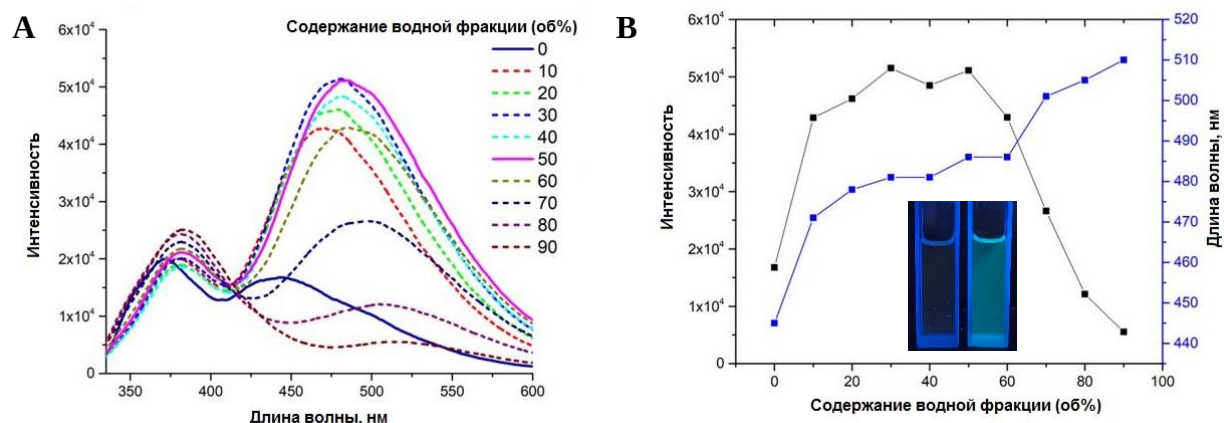


Рисунок 27 - Спектр испускания **36a** в ТГФ/ Вода (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, и 90% водной фракции, f_w) при концентрации 10^{-5} М (**А**); График зависимости интенсивности испускания и длины волны соединения **36a** от содержания водной фракции (об. %) (**В**).

Кроме того, спектр поглощения **36a** при доле воды 50% не совпадает со спектром в чистом ТГФ и содержит дополнительный пик поглощения в области 380-480 нм, который может быть обусловлен рассеянием света из-за образования нанонагрегатов (рис. 28А). Для подтверждения эффекта АИЕ было проведено исследование флуоресценции с временным разрешением [193]. Кривые флуоресценции с временным разрешением **36a** в чистом ТГФ и с долей воды 50% с двухэкспоненциальными признаками проиллюстрированы на рис. 28В и перечислены в таблице 2.10. Среднее время жизни флуоресценции (t_{av}) **36a** показывает очевидные изменения с 1.25 нс в чистом ТГФ до 4.72 нс после добавления воды (ее доля составляла 50%). Экспериментальные результаты согласуются с характеристиками усиления флуоресценции, а также указывают на то, что процесс АИЕ сопровождается образованием молекулярных агрегатов. Таким образом, изменение доли воды в растворе ТГФ приводит к тому, что флуорофор **36a** подвергается переключению излучения “выкл.-вкл.-выкл.” (“off-on-off”).

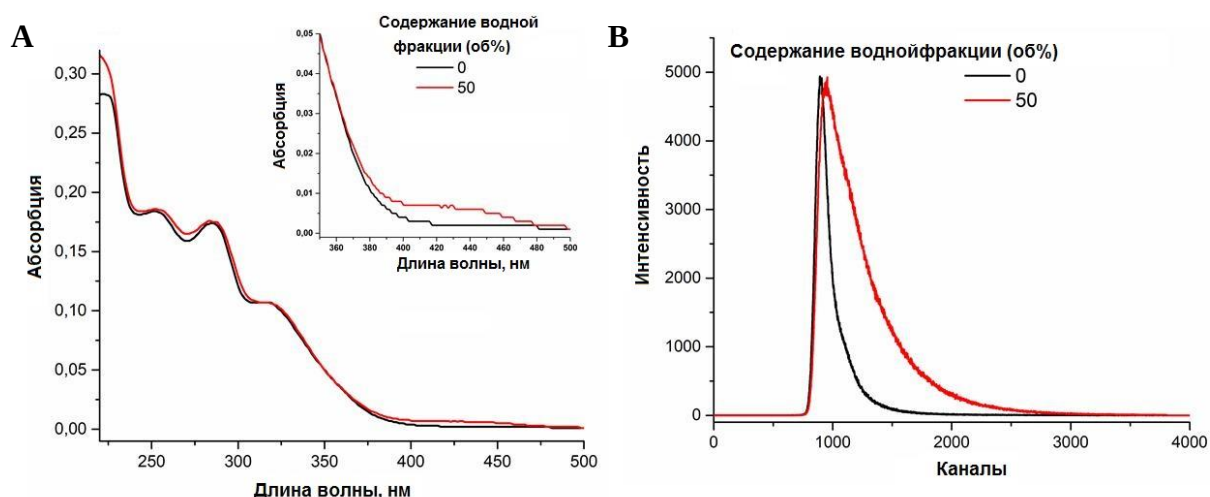


Рисунок 28 - Спектры поглощения **36a** в ультрафиолетовом диапазоне в смесях ТГФ/вода с долей воды 0/50 (об.%) (А); Кривые затухания излучения **36a** с временным разрешением в смесях ТГФ/вода с долей воды 0/50 (об.%) (Б).

Таблица 2.10 - Время жизни флуоресценции **36a** ($c = 2 \times 10^{-6}$ М) в смесях ТГФ/вода с фракциями воды 0/50 (об. %)

Содержание воды (об.%)	τ_1 , нс ^a	α_1 ^b	τ_2 , нс ^a	α_2 ^b	τ_{av} , нс ^c	χ^2 ^d
0	0.3161	0.5285	2.2997	0.4715	1.25	1.27
50	0.2222	0.0473	4.9422	0.9527	4.72	1.13

^aВремя затухания, ^bДробный вклад, ^cСредневзвешенное время затухания $t_{av} = \sum (t_i \times a_i)$,

^dСходимость

2.8.4 Изучение отклика индолил-замещенного 2,2'-бипиридина на изменение значения pH среды

Поскольку процессы внутримолекулярного переноса заряда широко используются при разработке флуоресцентных красителей, мы предположили, что уникальные особенности 6-гетероарилзамещенного бипиридинового домена открывают перспективы применения для регистрации изменений окружающей среды в качестве флуоресцентного датчика pH, что было опробовано на примере соединения **36a**. Спектры поглощения и флуоресценции образца **36a** измеряли в буферном растворе ТГФ (буфер Бриттона–Робинсона) (1:99 об/об) с концентрацией красителя 10^{-5} М при значениях pH в диапазоне от 2 до 11. Соединение **36a** показало две отчетливые полосы поглощения с изобестической точкой при 365 нм и дополнительным длинноволновым пиком при $\lambda_{abs, max}$ 390 нм (рис. 29А).

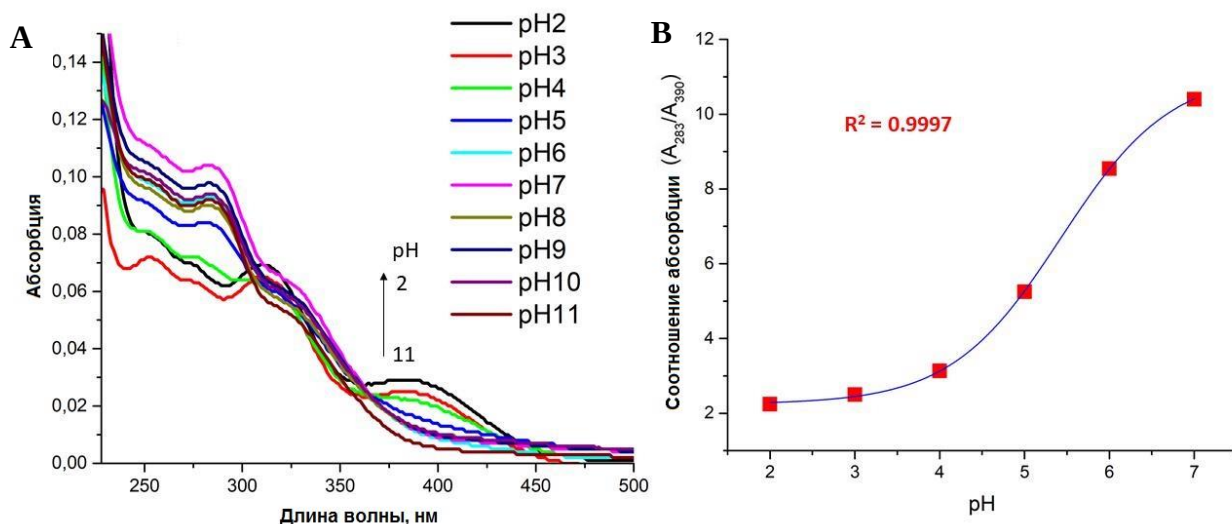


Рисунок 29 – Спектры поглощения **36a** ($c = 10^{-5}$ М) в растворе ТГФ/буфер (1:99, об/об) при pH 2-11 (A); Отношение интенсивностей поглощения в зависимости от pH 2-7 (A_{283}/A_{390}) (B).

График изменения поглощения (A_{283}/A_{390}) от значения pH для **36a** показан на рисунке 29B. При изменении интенсивности поглощения при 390 нм в зависимости от значения pH в диапазоне 2-7 был получен хорошо выраженный график S-образной формы (сигмоидальная аппроксимация по Больцману, $R^2 = 0.9997$).

Изменение флуоресценции **36a** при изменении pH показана на рисунке 30A. В кислой среде (в диапазоне pH от 2 до 4) протонирование приводило к батохромному сдвигу эмиссии на 50 нм из-за усиления акцепторных свойств бипиридинового домена и, как следствие, увеличения степени переноса заряда. В нейтральных условиях депротонирование приводило к смещению в коротковолновую область на 90 нм из-за электронодонорного влияния индол-3-ильной группы и, вследствие этого, процесса ICT. Относительная интенсивность флуоресценции при 514 нм по сравнению с pH представляла собой типичную сигмовидную кривую Больцмана ($R^2 = 0.9970$) с интенсивностью пиков **36a**, увеличенной в 2.5 раза в диапазоне pH 2.0–7.0 (рис. 30B).

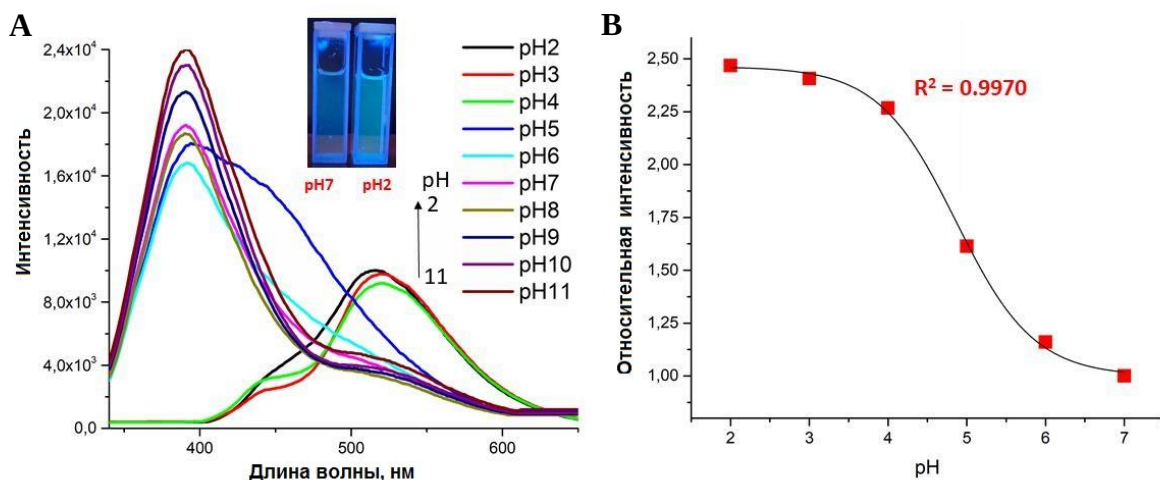
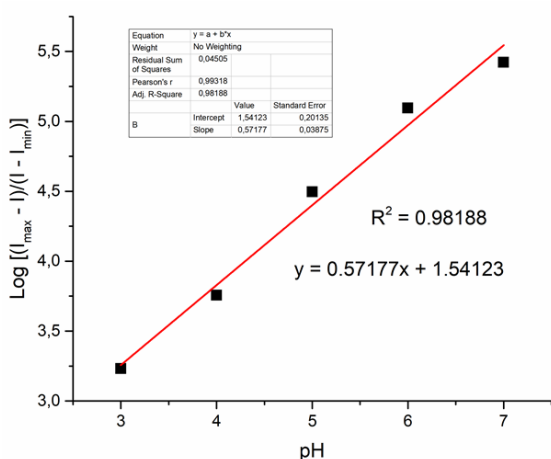


Рисунок 30 – (А) Спектры излучения **36a** ($c = 10^{-5}$ М) в растворе ТГФ/буфер (1:99, об/об) при pH 2-11; (В) Относительная интенсивность флуоресценции при 514 нм в зависимости от pH 2-7 (I/I_0 , I_0 - интенсивность **36a** при pH 7).

Кажущаяся константа диссоциации кислоты (pKa) для **36a** составляла 4.5, определенная по точке перегиба кривой на рисунке 30В. Это наблюдение показало, что краситель **36a** может быть полезен в качестве оптического датчика pH в кислых растворах образцов. Зависимость между значением pH и интенсивностью флуоресценции при $\lambda_{em} = 514$ нм может быть выражена количественно с помощью уравнения типа Гендерсона-Хассельбаха. Таким образом, соединение **36a** линейно коррелировало со значениями pH в диапазоне 3.0–7.0 ($R^2 = 0.98188$) (рис. 31).



Уравнение Гендерсона-Хассельбаха:

$$\lg \left[\frac{I_{\max} - I}{I - I_{\min}} \right] = pH - pKa,$$

где I – интенсивность флуоресценции при определенной pH;
 $I_{\max}$ – максимальная интенсивность флуоресценции;
 $I_{\min}$ – минимальная интенсивность флуоресценции.

Рисунок 31 – График Гендерсона-Хассельбаха

2.8.5 Окрашивание клеточных структур индолил-замещенным 2,2'-бипиридином

Также, как и для соединения **33a**, для бипиридина **36a** была изучена возможность его использования в качестве флуоресцентного красителя для окрашивания биологических объектов. В качестве модельного объекта также была выбрана культура клеток почечного эпителия африканской зеленой обезьяны (Vero). Соединение добавляли в питательную среду в виде раствора в ДМСО. Хотя и соединение **36a** выпадает в осадок в питательной среде, внутри клеток заметно окрашивание (рис. 32).

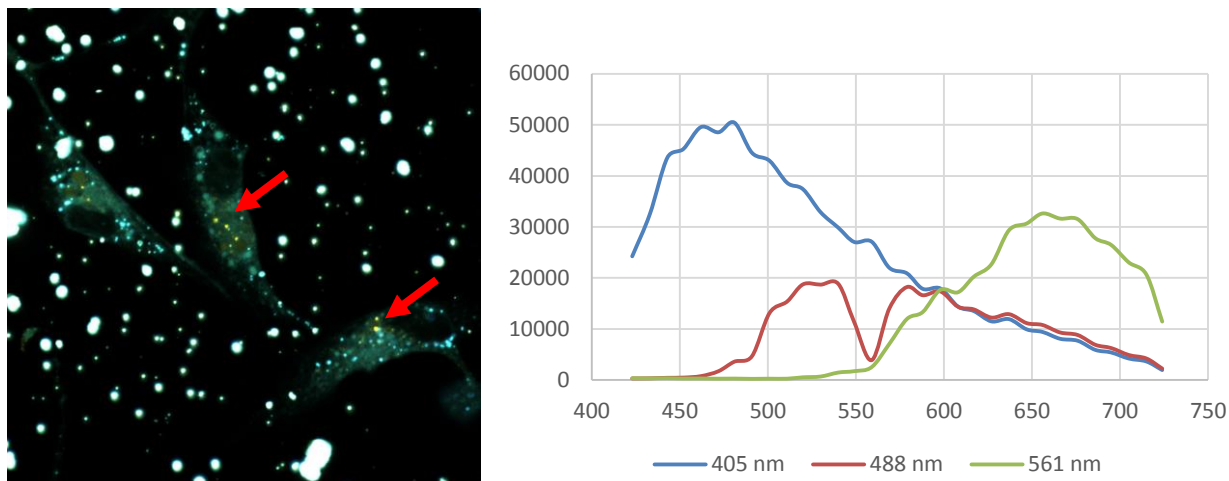


Рисунок 32 – Окрашивание клеток раствором соединения **36a** в ДМСО.

Наблюдается выпадение ярко флуоресцирующих кристаллов вещества, а также точек желтой флуоресценции (отмечены красными стрелками).

Таким образом, соединения этой группы также потенциально могут рассматриваться как флуоресцентные красители, которые избирательно окрашивают липидные дроплеты.

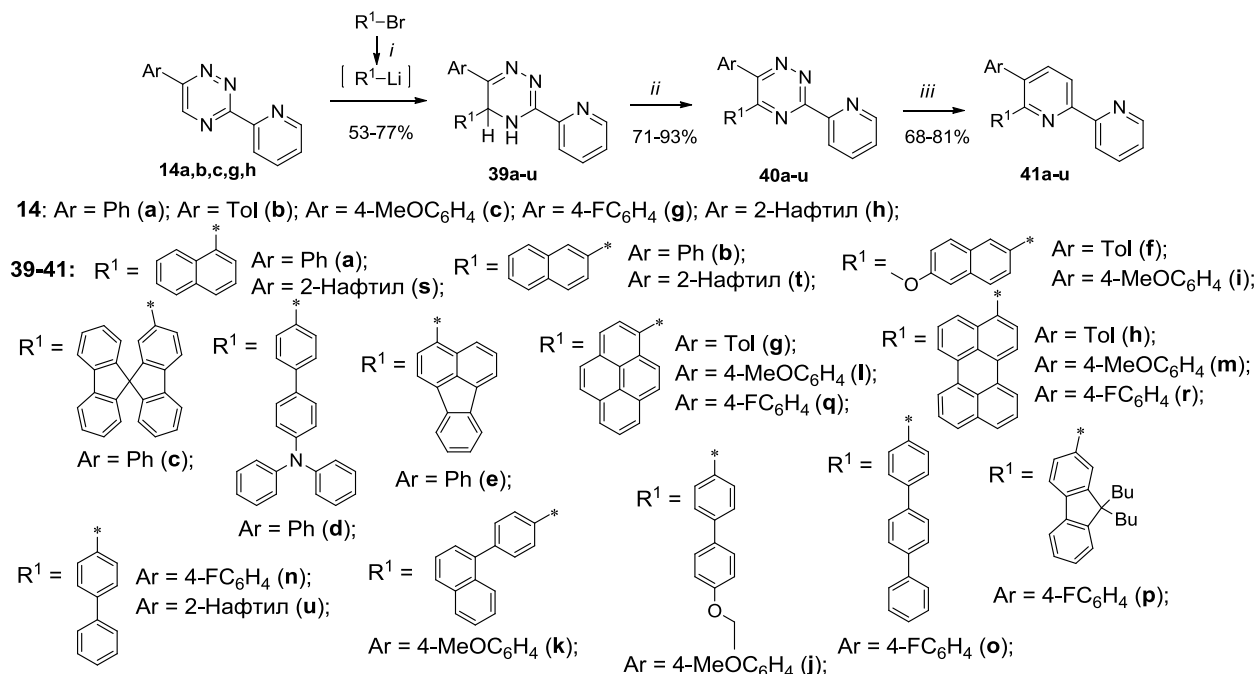
2.9 Синтез и свойства 2,2'-бипиридинов с остатками полиароматических соединений в положении С6

2.9.1 Синтез 2,2'-бипиридинов с остатками полиароматических соединений в положении С6

Еще одним предпринятым вариантом функционализации 2,2'-бипиридинов было введение в положение С6 различных остатков полиароматических соединений для увеличения системы сопряжения.

Так, 1,2,4-триазины с полиароматическими остатками были получены по ранее предложенному подходу (схема 2.18) [115]. А именно, взаимодействие триазинов **14** с

литий-производными соответствующих аренов, полученными *in situ* при пониженных температурах, приводило к стабильным σ^H -аддуктам **39**. Ароматизация последних с образованием триазинов **40** была успешно проведена в 1,2-дихлорэтано при комнатной температуре, в качестве окислителя использовался DDQ.



Реагенты и условия: *i*: BuLi, THF, -78 °С, аргон, затем к.т. 12 ч; *ii*: DDQ, ДХЭ, к.т., 8 ч; *iii*: 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 190 °С, 19 ч

Схема 2.18

Последующая реакция Боджера триазинов **40** с 2,5-норборнадиеном привела к целевым бипиридинам **41** с хорошими выходами. Реакция была реализована в условиях автоклава, но в несколько более мягких условиях по сравнению с триазинами, имеющими такие электронодонорные заместители, как остатки спиртов, аминов и т.п., а именно при температуре 190 °С.

Структура полученных соединений была подтверждена данными спектров ЯМР, масс-спектров и элементного анализа. Так, при превращении триазинового цикла в пиридиновый на спектрах ¹H ЯМР наблюдается появление двух дублетов протонов нового пиридинового кольца при сильнопольном смещении сигналов второго пиридинового кольца (рис. 33).

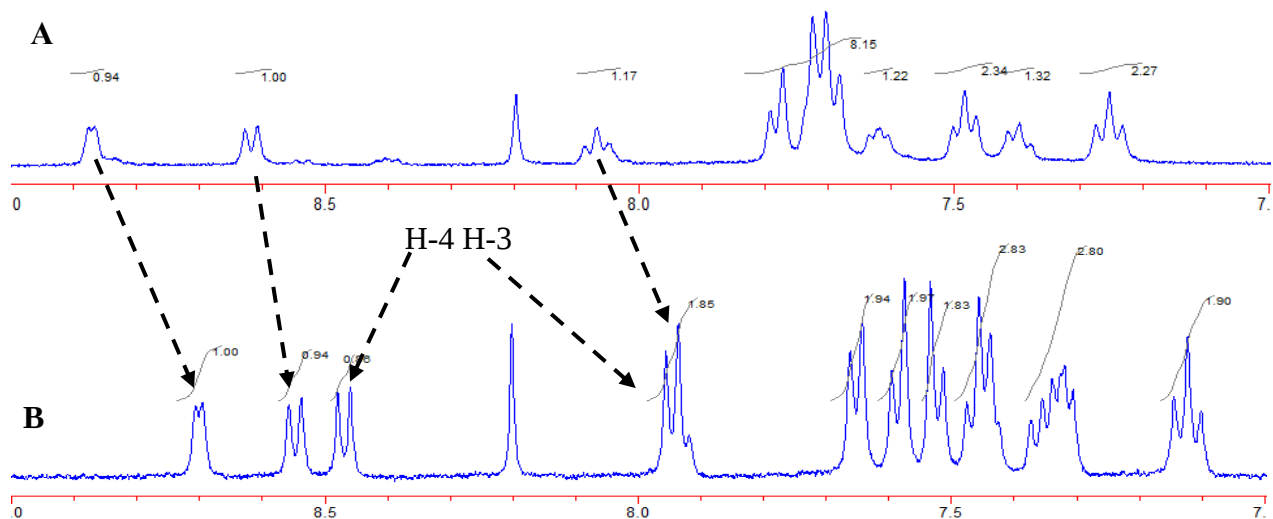


Рисунок 33 – Спектры ^1H ЯМР соединений **40n** (A) и **41n** (B) в $\text{DMSO-}d_6$.

2.9.2 Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками полиароматических соединений в положении С6

В рамках работы были изучены фотофизические свойства полученных соединений. Так, при наличии в положении С6 2,2'-бипиридина остатков нафтилов (соединения **41a,b,f,i,s,t**) спектры поглощения однотипны и имеют две основных полосы поглощения в области ~ 240 нм и ~ 290 нм, спектры испускания при этом не структурированы и имеют один максимум в области от 391 нм до 417 нм. При этом при наличии метоксигруппы в положении С6 нафталина наблюдается смещение максимумов испускания в красную область, квантовые выходы при этом не превышают 12.6 %. Для соединений с остатками бифенила (**41j,n,u**), терфенилов (**41d,o**), а также 4-(1-нафтил)фенила (**41k**) в спектрах поглощения характерна одна основная полоса поглощения в области ~ 280 нм, дополнительная полоса поглощения появляется только в случае 4'-дифениламинобифенил-4-ила (соединение **41d**). Спектры испускания для соединений **41d,k,n,u** также не структурированы и содержат один максимум. Для соединений **41j,u** спектр излучения характеризовался тонкой структурой и содержал две полосы с максимумами излучения, связанными как с локальным возбуждением, так и с состоянием внутримолекулярного переноса заряда. Квантовые выходы при этом зачастую не превышали 2%, исключение составило соединение **41d** с квантовым выходом 30%. При введении фрагментов других полиароматических заместителей зачастую наблюдается высокая структурированность как спектров поглощения, так и спектров испускания (табл. 2.11).

Таблица 2.11 - Фотофизические свойства 2,2'-бипиридинов с остатками полиароматических соединений в положении С6

№	Ar	R ₁	$\lambda_{\text{погл.}}, \text{нм}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{исп.}}, \text{нм}^{\text{b}}$	Стоксов сдвиг, нм (см ⁻¹)	$\Phi, \%^{\text{c}}$
1	2	3	4	5	6	7
41a	Ph	Нафталин-1-ил	293	391	98 (8554)	<0.1
41b	Ph	Нафталин-2-ил	241, 279	397	118 (10653)	<0.1
41c	Ph	9,9'-Спиробифлуорен-2-ил	277, 308, 319	400	81 (6348)	0.6
41d	Ph	4'-Дифениламинобифенил-4-ил	288, 342	496	154 (9079)	29.9
41e	Ph	Флуорантен-3-ил	289, 355, 367	460	93 (5509)	34.0
41f	Tol	6-Метоксинафталин-2-ил	241, 280	417	137 (11734)	<0.1
41g	Tol	Пирен-1-ил	241, 270 (пл), 278, 328, 344	408	64 (4560)	9.3
41h	Tol	Перилен-3-ил	221, 256, 294, 395, 418, 443	460, 486	17 (834)	54.4
41i	4-MeOC ₆ H ₄	6-Метоксинафталин-2-ил	239, 292, 314	416	102 (7809)	12.6
41j	4-MeOC ₆ H ₄	4-Этоксифенил-4'-ил	278	334, 408	130 (11461)	0.8
41k	4-MeOC ₆ H ₄	4-(1-нафтил)фенил	278	414	136 (11817)	1.6
41l	4-MeOC ₆ H ₄	Пирен-1-ил	239, 270 (пл), 277, 314, 329, 344	427	83 (5651)	12.7
41m	4-MeOC ₆ H ₄	Перилен-3-ил	223, 257, 293, 395, 418, 444	461, 487	17 (831)	40.7
41n	4-FC ₆ H ₄	Бифенил-4-ил	275	393	118 (10918)	<0.1
41o	4-FC ₆ H ₄	[1,1';4',1'']терфенил-4''-ил	243, 282	384, 459	102 (9419)	<0.1
41p	4-FC ₆ H ₄	9,9-Дибутил-9H-флуорен-2-ил	278	330, 398, 458	52 (5668)	<0.1
41q	4-FC ₆ H ₄	Пирен-1-ил	235-241 (плато), 278, 330 (пл), 344	409	65 (4620)	12.6
41r	4-FC ₆ H ₄	Перилен-3-ил	254, 291, 395, 418, 443	460, 486	17 (834)	67.5

Продолжение табл. 2.11

1	2	3	4	5	6	7
41s	2- Нафтил	Нафталин-1-ил	217, 258, 285	397	112 (9899)	6.7
41t	2- Нафтил	Нафталин-2-ил	219, 283, 309	398	89 (7237)	<0.1
41u	2- Нафтил	Бифенил-4-ил	221, 259 (пл), 283, 307	390	83 (6932)	<0.1

^aМаксимум поглощения в ацетонитриле при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания в ацетонитриле при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлуориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]

Особого обсуждения заслуживают 2,2'-бипиридины с остатком перилен-3-ила вследствие значительного более существенного bathochromного смещения максимумов поглощения и испускания по сравнению с другими соединениями **41**. Так, для соединений **41h,m,r** имел место красный сдвиг максимума поглощения до 440 нм. Данный факт позволяет предположить перспективность данных соединений для биовизуализации.

Также при введении остатка перилен-3-ила наблюдаются одни из максимальных значений квантовых выходов люминесценции в данном ряду соединений (40.7-67.5%). Ненормализованные спектры поглощения и испускания соединений **41h,m,r** представлены на рис 34.

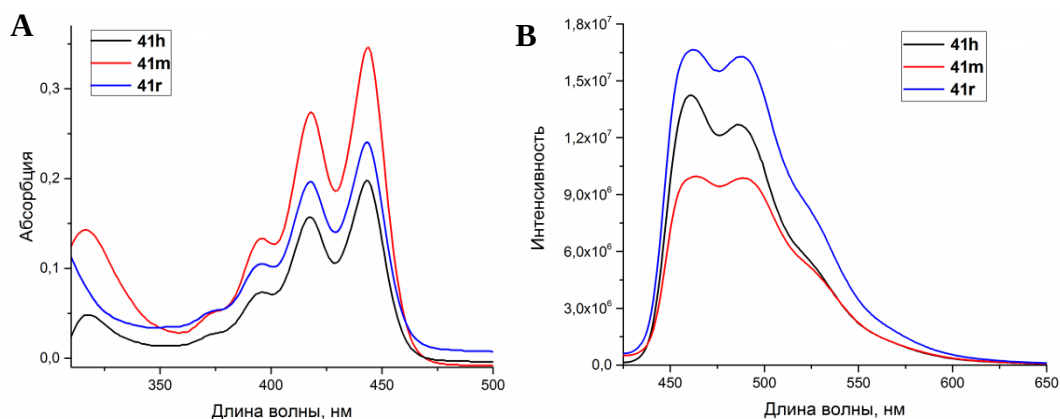


Рисунок 34 – Ненормализованные спектры поглощения соединений **41h,m,r** (A) и испускания (B) соединений **41h,m,r** при комнатной температуре в ацетонитриле.

2.9.3 Исследование периленсодержащих флуорофоров в условиях двухфотонного возбуждения

Микроскопия с двухфотонным возбуждением является альтернативой конфокальной микроскопии и имеет определенные преимущества по сравнению с ней, в частности, не вызывает повреждения расположенных рядом тканей. 2,2'-Бипиридины с остатком перилена-3-ила удовлетворяют основным требованиям к люминофорам, пригодным для применения двухфотонного возбуждения (максимум поглощения более 380 нм, а также относительно высокое значение квантового выхода). Вследствие этого нами были проведены соответствующие эксперименты с использованием данных бипиридинов.

В настоящей работе для измерения сечения двухфотонной люминесценции использовался метод сравнения с эталонным красителем. Суть эксперимента состояла в сравнении интенсивности люминесценции для исследуемого вещества (x) и для эталонного (et) в одних и тех же условиях. В качестве эталона сравнения и стандарта для калибровки был выбран *флуоресцеин*. При замене кюветы с исследуемым веществом на кювету с эталонным веществом все геометрические факторы остаются неизменными. В этом случае сечение двухфотонной люминесценции может быть рассчитано по формуле:

$$\sigma_{\text{TPE}}^x = \sigma_{\text{TPE}}^{\text{et}} \left(\frac{n^x}{n^{\text{et}}} \right)^3 \frac{W^x / C^x / t^x}{W^{\text{et}} / C^{\text{et}} / t^{\text{et}}},$$

где C – концентрация раствора, М; n – коэффициент рефракции растворителя; t – экспозиция, с; W – количество фотонов в полосе люминесценции, зарегистрированных спектрометром за время экспозиции, см².

Для возбуждения красителей в данной работе использовалась фемтосекундная лазерная система RAPOR-100 (производство «Авеста-проект»), которая расположена в ресурсном центре «Лазерные и оптические методы исследования веществ» при Санкт-Петербургском государственном университете.

Количество фотонов (W) в полосе люминесценции, зарегистрированных спектрометром за время экспозиции, определялось как площадь подынтегральной кривой спектра возбуждения образца и эталона. Сечения двухфотонной люминесценции (TPE) люминофоров по методу сравнения с эталоном были рассчитаны по формуле, представленной ниже. Для расчетов σ_{TPE} была использована следующая зависимость между сечением двухфотонного поглощения и люминесценции:

$$\sigma_{\text{TPE}} = q\sigma_{\text{TPE}}$$

Таблица 2.12 - Фотофизические свойства соединений **41h,m,r**

№	Растворитель	$\lambda_{абс}$, нм ^a	$\lambda_{эм}$, нм ^b	Φ_f ^c	σ_{TPE} , GM ^d	σ_{TPA} , GM ^e
41r	MeCN	418, 443	460, 486	0.67	114.2	170.4
	ТГФ	305,398,421,447	537	0.47	83.6	177.8
	Толуол	306,400,423,449	539	0.32	107.3	335.4
41m	MeCN	418, 443	461, 488	0.41	36.0	87.7
41h	MeCN	417, 443	460, 486	0.54	58.8	108.9

^aМаксимум поглощения при комнатной температуре; ^bМаксимум испускания при комнатной температуре; ^cАбсолютные квантовые выходы были измерены на спектрофлюориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]; ^dСечение двухфотонной люминесценции, Гепперт-Майер (1 GM = 10⁻⁵⁰ см⁴с); ^eСечение двухфотонного поглощения, Гепперт-Майер (1 GM = 10⁻⁵⁰ см⁴с)

Было показано, что в соответствии с правилом Каши спектры при двухфотонном режиме съемки совпадают со спектрами эмиссии однофотонного возбуждения. Далее была осуществлена съемка и построены графики зависимости интенсивности излучения от мощности накачки для флуорофора **41r** (рис. 35). Бесспорным доказательством двухфотонного режима съемки явился параболический характер зависимости ($R^2 > 0.95$).

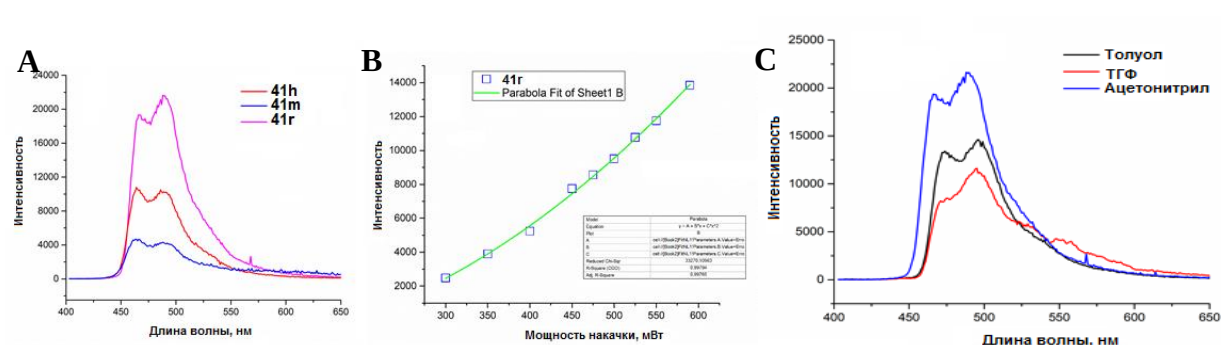


Рисунок 35 - Спектры эмиссии перилена-содержащих бипиридиновых люминофоров при двухфотонном возбуждении в ацетонитриле (А); график зависимости интенсивности излучения от мощности накачки для **41r** ацетонитриле (В); спектры эмиссии **41r** при двухфотонном возбуждении в толуоле, ТГФ и ацетонитриле (С)

2.9.4 Окрашивание клеточных структур периленовыми флуорофорами

Полученные данные первичных фотофизических исследований позволили сделать выбор в пользу использования периленовых флуорофоров **41h,m,r** в исследованиях в

области биовизуализации. На рис. 36 и 37 представлены фотографии клеток, окрашенных новыми периленовыми флуорофорами.

Изображения получены с помощью конфокальной микроскопии при возбуждении лазерами с разными длинами волн. Так, практически во всех случаях краситель не проникает в ядро и при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм наблюдается яркая флуоресценция. В клетке окрашивается, предположительно, эндоплазматический ретикулум.

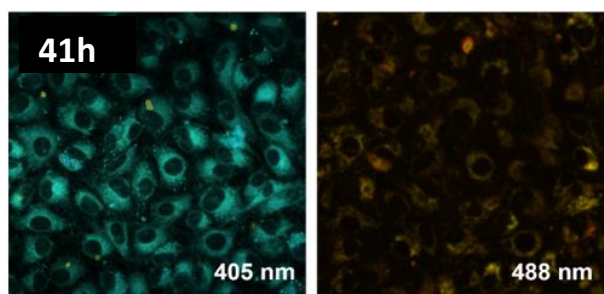


Рисунок 36 – Фотографии клеток, окрашенных периленовым флуорофором **41h** при облучении лазерами с разными длинами волн

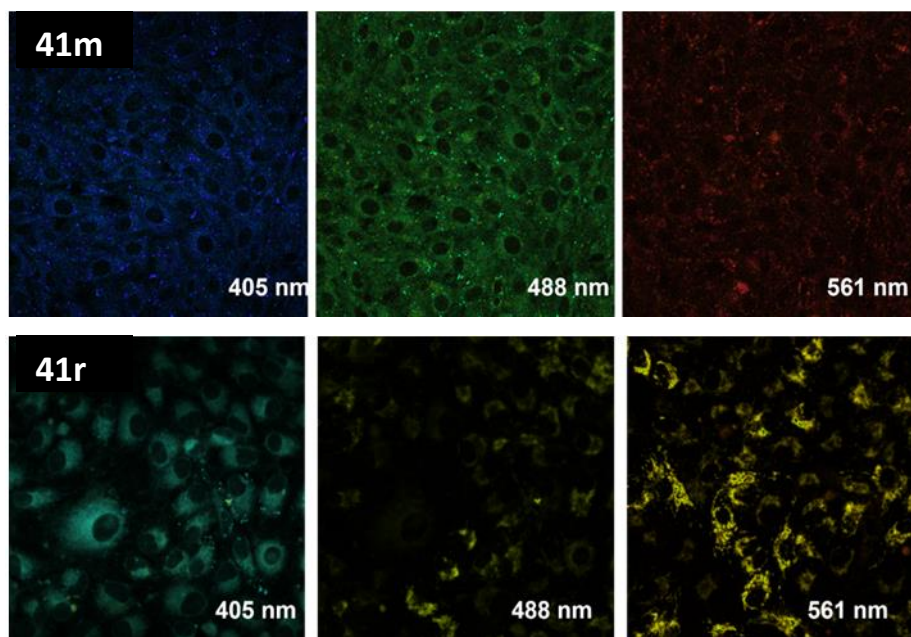


Рисунок 37 - Фотографии клеток, окрашенных периленовыми флуорофорами **41m,r** при облучении лазерами с разными длинами волн

Стоит отметить, что при использовании в качестве красителя соединения **34m** в клетках заметны отдельные яркие пятна, формой и размером похожие на лизосомы. Интенсивность флуоресценции в них в несколько раз больше, чем в остальной клетке,

возможно вследствие низкого значения рН лизосом. При этом при окрашивании клеток соединением **41r** и возбуждении лазером с длиной волны 561 нм наблюдается яркая флуоресценция, причем в клетке предположительно окрашиваются митохондрии, что является достаточно важной задачей в биовизуализации.

Основные результаты и выводы

Таким образом, в рамках данного диссертационного исследования разработаны новые удобные подходы к синтезу широкого ряда 5-арил-(2,2'-би)пиридинов с электронодонорными остатками в положении С6 с применением «1,2,4-триазиновой» методологии:

1. Впервые с помощью данного подхода получены 2,2'-бипиридины с остатками спиртов, тиофенолов, циклических аминов, фуран-2-ила, пиррол-2-илов, тиофен-2-илов, индол-3-илов, карбазол-3-илов и различных полиароматических соединений. В ряде случаев предложены усовершенствованные методики функционализации 1,2,4-триазинового цикла за счет реакций нуклеофильного замещения водорода или цианогруппы. Показано, что для многих триазинов с электронодонорными остатками в положении С5 реакция Боджера может быть реализована только в условиях повышенных температуры и давления (в автоклаве).

2. Обнаружены новые варианты параллельных процессов в ходе проведения реакции Боджера. Так, при использовании 2,5-норборнадиена в качестве диенофила обнаружено протекание реакции деметилирования по метоксигруппе в положении С3 2-тиенильного остатка или в положении С8 фрагмента хинолин-2-ила. Кроме этого, при применении 1-морфолиноциклопентена обнаружено параллельное частичное нуклеофильное замещение водорода в положении С6 триазинов на остаток морфолин-4-ила, реализуемое при одновременном наличии остатка фуран-2-ила в положении С5 и пиридин-2-ила (а также некоторых его производных) в положении С3. Исследованы границы применимости данной реакции. Предложены вероятные механизмы обнаруженных процессов.

3. Комплексно изучены фотофизические свойства новых соединений, в т.ч. в растворителях различной полярности и в условиях одно- и двухфотонного возбуждения. В результате был обнаружен положительный сольватохромизм для всех исследуемых соединений. В ряде случаев изучен процесс АІЕ, а также влияние значения рН на флуоресцентное поведение.

4. Проведен первичный анализ «структура-свойства» полученных флуорофоров как ІСТ- и LE-флуорофоров. Так, показано, что введение в положение С6 бипиридина алкоксигрупп или остатка пирролидина вызывает максимальные значения квантовых выходов флуоресценции (LE-флуорофоры); введение остатков различных индол-3-илов и пиррол-2-илов приводит к максимальным значениям Стоксова сдвига, а введение остатков

флуорантен-3-ила и перилен-3-ила вызывало значительный батохромный сдвиг максимумов поглощения.

5. Показана применимость 2,2'-бипиридинов с остатками пиррол-2-ила, индол-3-ила и перилен-3-ила в качестве красителей клеточных структур. В зависимости от природы красителя окрашиванию подвергались эндоплазматический ретикулум или липидные дроплеты.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Представленный в работе подход к синтезу 2,2'-бипиридиновых флуорофоров, содержащих электронодонорные заместители в положении С6, открывает широкие возможности к получению соединений с многообразным применением, в частности, составляющих оптоэлектронных и жидкокристаллических материалов, биологических красителей/проб, а также биологически активных соединений (в т.ч. их 1,2,4-триазиновые предшественники). Также полученные соединения являются лигандами для катионов различных металлов, что открывает возможности получения и применения их металлокомплексов.

3 Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометрах Bruker AVANCE II (400 МГц), Bruker AVANCE II (500 МГц) и Bruker AVANCE II (600 МГц) с внутренним стандартом ТМС (для ядер ^1H и ^{13}C) или CFCl_3 (для ядер ^{19}F).

Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществлялся методом ТСХ на пластинах Sigma Aldrich 91835. Продукты очищались колоночной хроматографией на силикагеле фирмы Sigma-Aldrich (230-400 mesh) и оксиде алюминия фирмы Macherey-Nagel (90 neutral). Масс-спектры записаны на спектрометрах серии MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (способ ионизации – электроспрей) и SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra с электронной ионизацией образца (EI). Элементные анализы выполнены на автоматическом элементном анализаторе CHNS PE 2400, серия II.

УФ/вид. спектры поглощения были записаны на спектрофотометре Lambda 45 (Perkin Elmer). Спектры люминесценции были записаны на спектрофлюориметре Horiba-Fluoromax-4.

Абсолютные квантовые выходы были получены с помощью интегрирующей сферы Quanta-φ F-3029 Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [170]. Измерение времени жизни люминесценции проводилось на Horiba-Fluoromax-4 с использованием метода TCSPC.

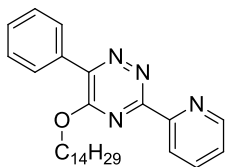
Для измерения сечения двухфотонной люминесценции была использована фемтосекундная лазерная система RAPOP-100 (производство «Авеста-проект»), которая расположена в ресурсном центре «Лазерные и оптические методы исследования веществ» при Санкт-Петербургском государственном университете.

Рентгеноструктурные анализы были выполнены на дифрактометре X-calibur 3 (Oxford Diffraction) (**38k**), Bruker D8 QUEST (**19d**) и Rigaku XtaLAB Synergy-S (**27a**).

Исходные соединения: 5-циано-1,2,4-триазины **1** и 1,2,4-триазин-4-оксиды **6** [160, 161], 1,2,4-триазины **14** [194], бипиридины **17a,c,e,f** и **18a** [95], триазины **24p** [182], **24g** [195], **24h** [196], **24j** [129], **24k** [197], **24l** [198], **24n** [199], **24o** [200] и **35h,j,s** [172] были получены по описанным методикам, остальные соединения коммерчески доступны.

Таблица 3.1. Кристаллографические параметры соединений

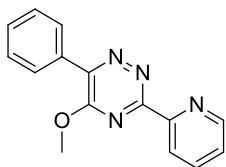
Соединение	19d	27a	38k
Формула	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₂	C ₃₀ H ₂₃ N ₃
Мол. масса	374.44	347.41	425.51
Простр. группа	P1	P2/n	P1
a/Å	5.903 (9)	10.3743 (10)	7.3897 (4)
b/ Å	11.269 (17)	9.5858 (10)	9.1421 (6)
c/ Å	15.49 (2)	17.839 (2)	17.0367 (8)
α/град.	70.65 (7)	90.00	82.795 (5)
β/град.	81.98 (9)	99.485(11)	79.603 (4)
γ/град.	75.87 (7)	90.00	81.296 (5)
V/ Å ³	941 (3)	1749.8 (3)	1113.31 (11)
Z	2	4	2
d _{выч} /г*см ⁻³	1.322	1.319	1.269
μ/см ⁻¹	0.191	0.087	0.075
Кол-во независимых отражений	4749	4720	4569
Кол-во отр. с I>2σ(I)	3441	2147	1490
Число уточн. парам.	248	236	301
R ₁ (I>2σ(I))	0.0430	0.0671	0.0863
wR ₂	0.1200	0.2215	0.3742



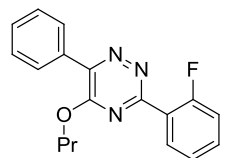
3-(2-Пиридил)-5-тетрадецилокси-6-фенил-1,2,4-триазин (2a).

Смесь 100 мг (0.39 ммоль) 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **1a** и 0.1 мл (0.39 ммоль) тетрадекан-1-ола перемешивают при 150 °С в атмосфере аргона в течение 10 ч. Продукт выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt, R_f 0.4) и используют на следующей стадии без дополнительной очистки. Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN. Выход 152 мг (0.34 ммоль, 88%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 0.87 (т, 3H, *J* 6.8 Гц, CH₃), 1.18–1.43 (м, 20H, (CH₂)₁₀CH₃), 1.43–1.55 (м, 2H, O(CH₂)₂CH₂), 1.83–1.94 (м, 2H, OCH₂CH₂), 4.67 (т, 2H, *J* 6.8 Гц, OCH₂), 7.47–7.56 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.96 (т.д, 1H, *J* 7.6 Гц, *J* 1.0 Гц, H-4'), 8.08–8.12 (м, 2H, Ph), 8.50 (д, 1H, *J* 8.0, H-3'), 8.78 (д, 1H, *J* 4.8 Гц, H-6'). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 447 [M+H]⁺ (100).

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

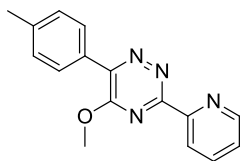


5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (2b). Выход 211 мг (0.8 ммоль, 80%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 4.25 (с, 3H, OCH₃), 7.52–7.59 (м, 4H, H Ph, H-5'), 8.00 (т.д, 1H, *J* 7.8 Гц, *J* 1.8 Гц, H-4'), 8.09–8.11 (м, 2H, Ph), 8.53 (д.д, 1H, *J* 7.8 Гц, *J* 0.8 Гц, H-3'), 8.81 (д.д, 1H, *J* 4.8 Гц, *J* 1.8 Гц, H-6'). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 54.4 (OCH₃), 123.8, 125.6, 128.4, 129.1, 130.3, 132.4, 137.3, 148.9, 150.0, 152.4, 160.4, 161.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 265 [M+H]⁺ (100).



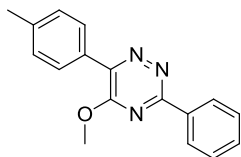
5-Пропокси-6-фенил-3-(2-фторфенил)-1,2,4-триазин (2f).

Выход 223 мг (0.72 ммоль, 72%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 1.07 (т, 3H, *J* 8.0 Гц, (CH₂)₂CH₃), 1.91 (к, 2H, *J* 8.0 Гц, CH₂CH₃), 4.56 (т, 2H, *J* 8.0 Гц, OCH₂), 7.27–7.37 (м, 2H, Ar), 7.51–7.58 (м, 4H, Ar), 8.08–8.18 (м, 3H, Ar). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 10.7, 21.8, 69.2, 117.1 (д, *J* 22.6 Гц), 123.7 (д, *J* 9.5 Гц), 124.2 (д, *J* 3.8 Гц), 128.4, 129.2,

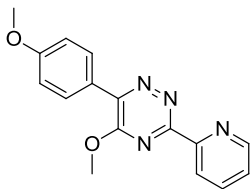


130.3, 131.6 (д, J 1.6 Гц), 132.5 (2С), 132.7, 147.9, 160.2 (2С), 160.3, 161.6 (д, J 258.6). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 310 $[M+H]^+$ (100).

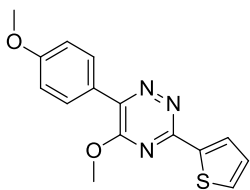
5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-(*p*-толил)-1,2,4-триазин (2g). Выход 220 мг (0.79 ммоль, 79%). **^1H ЯМР** (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.47 (с, 3H, CH_3), 4.26 (с, 3H, OCH_3), 7.34–7.39 (м, 2H, Ar), 7.55–7.60 (м, 1H, H-5'), 7.99–8.06 (м, 3H, H-4', Ar), 8.52 (д.д, 1H, J 7.8 Гц, J 0.8 Гц, H-3'), 8.82 (д.д, 1H, J 4.8 Гц, J 1.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 $[M+H]^+$ (100).



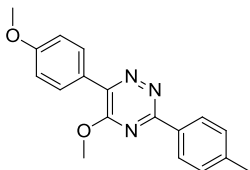
5-Метокси-6-(*p*-толил)-3-фенил-1,2,4-триазин (2j). Выход 208 мг (0.75 ммоль, 75%). **^1H ЯМР** (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.44 (с, 3H, CH_3), 4.22 (с, 3H, OCH_3), 7.29–7.32 (м, 2H, Ar), 7.52–7.55 (м, 3H, Ar), 7.97–7.99 (м, 2H, Ar), 8.46–8.49 (м, 2H, Ar). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 278 $[M+H]^+$ (100).



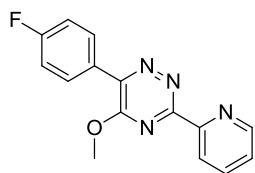
5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин (2k). Выход 214 мг (0.73 ммоль, 73%). **^1H ЯМР** (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.88 (с, 3H, OCH_3), 4.26 (с, 3H, OCH_3), 7.00–7.06 (м, 2H, Ar), 7.48–7.53 (м, 1H, H-5'), 7.95 (т.д, 1H, J 7.8 Гц, J 1.8 Гц, H-4'), 8.10–8.15 (м, 2H, Ar), 8.50 (д.д, 1H, J 7.8 Гц, J 0.8 Гц, H-3'), 8.77 (д.д, 1H, J 4.8 Гц, J 1.8 Гц, H-6'). **^{13}C ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 53.2, 54.4, 113.0, 122.9, 123.9, 124.1, 129.9, 135.8, 147.6, 149.2, 152.1, 159.0, 160.0, 160.6. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 295 $[M+H]^+$ (100).



5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(2-тиенил)-1,2,4- триазин (2m). Выход 233 мг (0.78 ммоль, 78%). **^1H ЯМР** (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.87 (с, 3H, OCH_3), 4.18 (с, 3H, OCH_3), 7.00–7.02 (м, 2H, Ar), 7.19–7.21 (м, 1H, тиофен), 7.68–7.69 (м, 1H, тиофен), 8.02–8.05 (м, 3H, тиофен, Ar). **^{13}C ЯМР** (CDCl_3): 54.0, 55.4, 113.9, 125.1, 128.2, 129.6, 130.6 (2С), 139.8, 147.2, 158.0, 160.3, 161.3. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 300 $[M+H]^+$ (100).

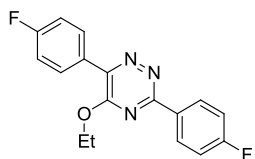


5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(*p*-толил)-1,2,4-триазин (2n). Выход 245 мг (0.8 ммоль, 80%). **^1H ЯМР** (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.45 (с, 3H, CH_3), 3.87 (с, 3H, OCH_3), 4.21 (с, 3H, OCH_3), 7.01–7.03 (м, 2H, Ar), 7.31–7.33 (м, 2H, Ar), 8.05–8.07 (м, 2H, Ar), 8.33–8.35 (м, 2H, Ar). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 308 $[M+H]^+$ (100).



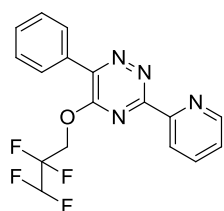
5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (2o).

Выход 214 мг (0.76 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 4.26 (с, 3H, OCH₃), 7.24–7.31 (м, 2H, Ar), 7.50–7.55 (м, 1H, H-5'), 7.97 (т.д, 1H, J 7.8 Гц, J 1.8 Гц, H-4'), 8.17–8.22 (м, 2H, Ar), 8.52 (д.д, 1H, J 7.8 Гц, J 0.8 Гц, H-3'), 8.78 (д.д, 1H, J 4.8 Гц, J 1.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 54.3, 115.6 (д, J 22.3 Гц), 124.1, 125.3, 128.6 (д, J 2.9 Гц), 131.4, 131.5, 136.9, 148.2, 150.3, 152.9, 161.2, 164.3 (д, J 251.3 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 [M+H]⁺ (100).

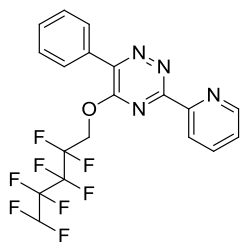


3,6-Бис(4-фторфенил)-5-этоксид-1,2,4-триазин (2p). Выход 238 мг (0.76 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.53 (3H, т, J 8.0 Гц, CH₂CH₃), 4.71 (к, 2H, J 8.0 Гц, CH₂CH₃), 7.24–7.30 (м, 4H, Ar), 8.12–8.17 (м, 2H, Ar), 8.49–8.53 (м, 2H, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 14.1, 63.4, 115.5 (д, J 21.3 Гц), 115.8 (д, J 22.0 Гц), 128.8 (д, J 3.5 Гц), 130.3, 130.4, 131.0 (д, J 3.5 Гц), 131.1, 131.2, 146.9, 160.2 (2C), 164.0 (д, J 251.5 Гц), 165.1 (д, J 252.5 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 314 [M+H]⁺ (100).

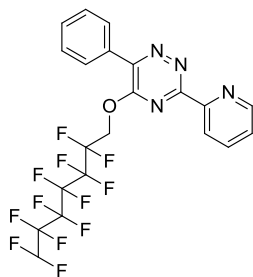
Получение 5-фторалкокси-1,2,4-триазинов 2с-е, h, l (общая методика). Смесь 100 мг (0.39 ммоль) соответствующего 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **1** и 3 экв. соответствующего спирта перемешивают при 150 °С в атмосфере аргона в течение 10 ч. Продукт выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt, R_f 0.6) и используют на следующей стадии без дополнительной очистки. Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN.



3-(Пиридин-2-ил)-5-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-6-фенил-1,2,4-триазин (2c). Выход 112 мг (0.31 ммоль, 79%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.13 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH₂), 5.99 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF₂H), 7.48–7.55 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.93 (ддд, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.13–8.15 (м, 2H, Ph), 8.64 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.93 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -136.84 (м, 2F), -122.75 (м, 2F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 365.10 (M+H)⁺.

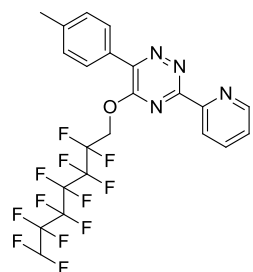


5-(2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентокси)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (2d). Выход 139 мг (0.30 ммоль, 77%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.34 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH₂), 6.89 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF₂H), 7.54–7.59 (м, 4H, Ph, H-5'), 8.01 (ддд, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.09–8.14 (м, 2H, Ph), 8.57 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'),

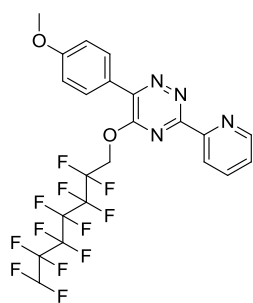


8.81 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -138.27 (м, 2F), -129.66 (м, 2F), -124.73 (м, 2F), -118.58 (м, 2F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 465.10 ($M+H$) $^+$.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептокс)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (2e) . Выход 163 мг (0.29 ммоль, 74%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.37 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH_2), 6.93 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF_2H), 7.51-7.61 (м, 4H, Ph, H-5'), 8.01 (ддд, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.10 (м, 2H, Ph), 8.56 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.82 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -138.34 (м, 2F), -129.07 (м, 2F), -123.08 (м, 2F), -122.73 (м, 2F), -122.02 (м, 2F), -118.20 (м, 2F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 565.09 ($M+H$) $^+$.

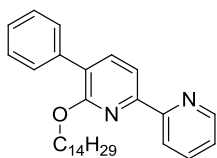


5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептокс)-3-(пиридин-2-ил)-6-п-толил-1,2,4-триазин (2h). Выход 174 мг (0.30 ммоль, 77%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.42-2.96 (м, 3H, Tol), 5.33 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH_2), 6.85 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF_2H), 7.33-7.56 (м, 3H, Ph, H-5'), 7.96-8.08 (м, 3H, H-4', Ph), 8.57 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.80 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -138.25 (м, 2F), -129.11 (м, 2F), -122.78 (м, 4F), -122.02 (м, 2F), -118.25 (м, 2F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 579.11 ($M+H$) $^+$.

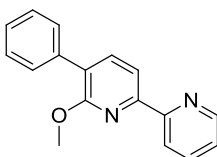


5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептокс)-6-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (2l). Выход 164 мг (0.28 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.89 (м, 3H, CH_3), 5.35 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH_2), 6.89-7.56 (м, 4H, CF_2H , Ph, H-5'), 7.96-8.01 (м, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.11 (м, 2H, Ph), 8.54 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.80 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -138.29 (м, 2F), -129.08 (м, 2F), -123.08 (м, 2F), -122.73 (м, 2F), -121.99 (м, 2F), -118.23 (м, 2F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 595.10 ($M+H$) $^+$.

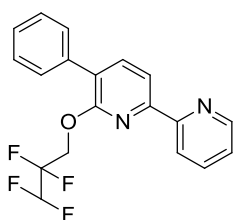
Получение бипиридинов 3а–р (общая методика). В 25 мл 1,2-дихлорбензола суспендируют 1.0 ммоль соответствующего 1,2,4-триазина **2а–р**, добавляют 0.82 мл (8.0 ммоль) 2,5-норборнадиена и образовавшуюся смесь перемешивают в автоклаве в атмосфере аргона при 215 °С в течение 18 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукты выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент ДХМ, R_f 0.5). Аналитические образцы получают перекристаллизацией из MeCN.



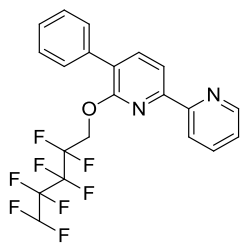
6-Тетрадецилокси-5-фенил-2,2'-бипиридин (3a). Выход 351 мг (0.79 ммоль, 79%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 0.87 (т, 3H, J 6.8 Гц, CH_3), 1.16–1.40 (м, 20H, $(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.40–1.50 (м, 2H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.74–1.84 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4.47 (т, 2H, J 6.8 Гц, OCH_2), 7.30–7.43 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.60–7.62 (м, 2H, Ph), 7.82 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.86 (т.д, 1H, J 7.6 Гц, J 1.6 Гц, H-4'), 8.07 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.35 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.62 (д.д, 1H, J 4.8 Гц, J 2.0 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.2, 22.8, 26.3, 29.0, 29.4, 29.5, 29.7 (3C), 29.8 (2C), 32.0, 66.1, 68.0, 113.9, 121.0, 123.4, 124.7, 127.5, 128.2, 129.3, 136.8 (2C), 139.5, 149.2, 152.2, 156.1, 160.0. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 445 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 81.16, H 9.17, N 6.48. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 81.03, H 9.07, N 6.30.



6-Метокси-5-фенил-2,2'-бипиридин (3b). Выход 204 мг (0.78 ммоль, 78%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 4.09 (с, 3H, OCH_3), 7.26–7.31 (м, 1H, H-5'), 7.33–7.38 (м, 1H, Ph), 7.41–7.47 (м, 2H, Ph), 7.61–7.65 (м, 2H, Ph), 7.76 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.81 (т.д, 1H, J 7.6 Гц, J 1.6 Гц, H-4'), 8.09–8.13 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.45 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.68 (д, 1H, J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 53.4 (OCH_3), 114.2, 121.0, 123.5, 124.8, 127.6, 128.3, 129.2, 136.7, 136.8, 139.5, 149.2, 152.2, 156.0, 160.2. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 263 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 77.76, H 5.30, N 10.50. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 77.84, H 5.38, N 10.68.

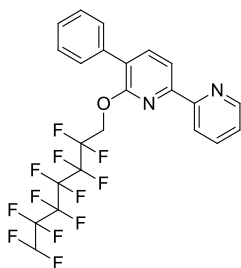


5-(2,2,3,3-Тетрафторпропокси)-5-фенил-2,2'-бипиридин (3c). Выход 275 мг (0.76 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 4.96 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH_2), 6.26 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF_2H), 7.35–7.38 (м, 2H, H-5', Ph), 7.42–7.46 (м, 2H, Ph), 7.59–7.62 (м, 2H, Ph), 7.86–7.92 (м, 2H, H-3,4'), 8.21 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.38 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.64 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -138.65 (м, 2F), -124.29.25 (м, 2F). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 363.11 $(\text{M}+\text{H})^+$. Найдено, %: C 62.98, H 3.89, N 7.73. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 62.88, H 3.72, N 7.69.



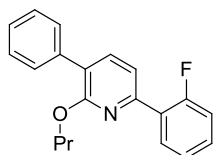
5-(2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентоксид)-5-фенил-2,2'-бипиридин

(3d). Выход 328 мг (0.71 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.09 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH_2), 5.89 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF_2H), 7.30-7.34 (м, 1H, H-5'), 7.37-7.41 (м, 1H, Ph), 7.44-7.47 (м, 2H, Ph), 7.62-7.64 (м, 2H, Ph), 7.82-7.87 (м, 2H, H-3,4'), 8.23 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.34 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.69 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -137.22 (м, 2F), -130.25 (м, 2F), -125.40 (м, 2F), -118.91 (м, 2F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 463.09 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 54.56, H 3.05, N 6.06. $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{F}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 54.49, H 2.51, N 5.88.

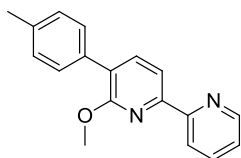


5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептилоксид)-5-фенил-2,2'-

бипиридин (3e). Выход 427 мг (0.76 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.08 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH_2), 6.00 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF_2H), 7.30 (м, 1H, H-5'), 7.37 (м, 1H, Ph), 7.43 (м, 2H, Ph), 7.61 (м, 2H, Ph), 7.78-7.88 (м, 2H, H-3,4'), 8.22 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.32 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.68 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -137.04 (м, 2F), -129.52 (м, 2F), -123.43 (м, 2F), -123.29 (м, 2F), -118.69 (м, 2F), -118.20 (м, 2F). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 563.09 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 49.12, H 2.51, N 4.98. $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 48.98, H 2.48, N 4.86.

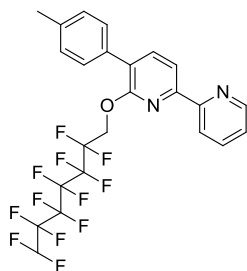


2-Пропокси-6-(2-фторфенил)-3-фенилпиридин (3f). Выход 224 мг (0.73 ммоль, 73%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.12 (т, 3H, J 8.0 Гц, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.92 (к, 2H, J 8.0 Гц, CH_2CH_3), 4.53 (т, 2H, J 8.0 Гц, OCH_2), 7.21-7.53 (м, 6H, Ar), 7.62-7.65 (м, 1H, H-5), 7.73-7.78 (м, 3H, H-4, Ar), 8.24-8.28 (м, 1H, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 11.0, 22.4, 67.7, 116.3 (д, J 23.4 Гц), 117.5 (д, J 11.6 Гц), 123.3, 124.4 (д, J 3.2 Гц), 126.9, 127.0, 127.5, 128.2, 129.3, 130.0, 130.1, 130.8 (д, J 3.2 Гц), 136.7, 139.1, 149.0 (2C), 160.2, 161.0 (д, J 250.4 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 308 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: C 78.11, H 5.81, N 4.48. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FNO}$. Вычислено, %: C 78.15, H 5.90, N 4.56.

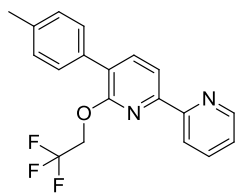


6-Метокси-5-(*n*-толил)-2,2'-бипиридин (3g). Выход 210 мг (0.76 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.31 (с, 3H, CH_3), 4.00 (с, 3H, OCH_3), 7.14-7.20 (м, 2H, Ar), 7.32-7.38 (м, 1H, H-5'), 7.42-7.47 (м, 2H, Ar), 7.67 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-3), 7.72 (т.д, 1H, J 7.6 Гц, J 1.6 Гц, H-

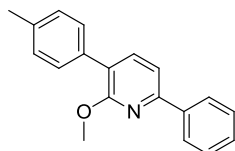
4'), 8.01 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.36 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.59 (д, 1H, J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.3, 53.4, 114.2, 121.0, 123.4, 124.8, 129.0, 129.1, 133.7, 136.8, 137.5, 139.3, 149.2, 151.9, 156.0, 160.2. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 78.08, H 5.71, N 10.29. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 78.24, H 5.84, N 10.14.



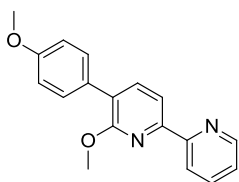
5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептилокси)-5-(*n*-толил)-2,2'-бипиридин (3h). Выход 443 мг (0.77 ммоль, 77%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.40–2.50 (м, 3H, Tol), 5.15 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH_2), 6.85 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF_2H), 7.21–7.49 (м, 5H, H-5', Ph), 7.85–7.91 (м, 2H, H-3,4'), 8.19 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.33 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.64 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): -138.28 (м, 2F), -129.16 (м, 2F), -123.09 (м, 4F), -122.09 (м, 2F), -118.29 (м, 2F). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 577.11 $(\text{M}+\text{H})^+$. Найдено, %: C 50.01, H 2.80, N 4.86. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 48.94, H 2.74, N 4.79.



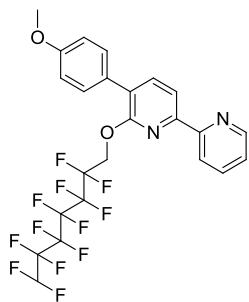
3-(*n*-Толил)-2-(2,2,2-трифторэтокс)-6-фенилпиридин (3i). Выход 247 мг (0.72 ммоль, 72%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.39–2.50 (с, 3H, CH_3), 5.00–5.07 (т, 2H, J 13.6 Гц, OCH_2), 7.22–7.49 (м, 7H, Ar), 7.65 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-5), 7.84 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-4), 8.05–8.11 (м, 2H, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.3, 62.1 (к, J 36.0 Гц, CH_2CF_3), 114.8, 123.0, 124.1 (к, J 278.0 Гц, CH_2CF_3), 126.7, 128.8, 129.0, 129.1, 129.2, 132.7, 137.7, 138.2, 140.0, 152.9, 157.8. ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): -72.61 (3F, м). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 69.79, H 4.63, N 4.57. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}$. Вычислено, %: C 69.96, H 4.70, N 4.08.



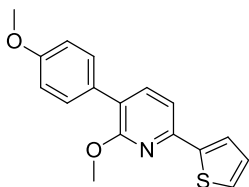
2-Метокси-3-(*n*-толил)-6-фенилпиридин (3j). Выход 192 мг (0.70 ммоль, 70%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.40 (с, 3H, CH_3), 4.08 (с, 3H, OCH_3), 7.24–7.25 (м, 2H, Ar), 7.39–7.53 (м, 6H, H-5, Ar), 7.67 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-4), 8.08–8.11 (м, 2H, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.3, 53.4, 113.1, 123.0, 126.6, 128.7, 128.8, 129.1 (2C), 133.6, 137.3, 138.9, 139.1, 153.1, 160.4. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 276 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 82.79, H 6.12, N 4.99. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено, %: C 82.88, H 6.22, N 5.09.



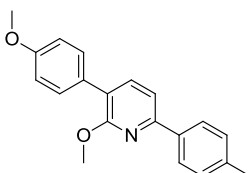
6-Метокси-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (3k). Выход 222 мг (0.76 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.83 (с, 3H, OCH₃), 4.06 (с, 3H, OCH₃), 6.92–6.94 (м, 2H, Ar), 7.31–7.34 (м, 1H, H-5'), 7.52–7.54 (м, 2H, Ar), 7.82–7.86 (м, 2H, H-3,4'), 8.07 (д, 1H, J 7.4 Гц, H-4), 8.37 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.60 (д, 1H, J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 53.5, 55.4, 113.8, 114.2, 121.0, 123.4, 124.5, 128.9, 130.4, 136.8, 139.0, 149.2, 151.7, 156.1, 159.2, 160.1. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 293 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 73.81, H 5.36, N 9.51. C₁₈H₁₆N₂O₂. Вычислено, %: C 73.96, H 5.52, N 9.58.



5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додокафторгептилокси)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (3l). Выход 426 мг (0.72 ммоль, 72%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.89 (м, 3H, CH₃), 5.15 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH₂), 6.84–7.37 (м, 4H, CF₂H, Ph, H-5'), 7.53–7.56 (м, 2H, Ph), 7.84–7.89 (м, 2H, H-3,4'), 8.19 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.32 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.63 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -138.26 (м, 2F), -129.17 (м, 2F), -123.12 (м, 2F), -123.07 (м, 2F), -122.08 (м, 2F), -118.30 (м, 2F). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 593.11 (M+H)⁺. Найдено, %: C 48.66, H 2.72, N 4.73. C₂₄H₁₆F₁₂N₂O₂. Вычислено, %: C 48.55, H 2.61, N 4.69.

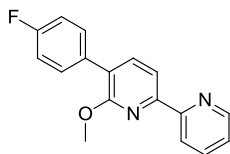


2-Метокси-3-(4-метоксифенил)-6-(2-тиенил)пиридин (3m). Выход 231 мг (0.78 ммоль, 78%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.88 (с, 3H, OCH₃), 4.07 (с, 3H, OCH₃), 6.98–6.99 (м, 2H, Ar), 7.11–7.13 (м, 1H, H-5), 7.26–7.33 (м, 1H, Ar), 7.37 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-4), 7.55–7.61 (м, 4H, тиофен, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 53.6, 55.4, 111.8, 113.8, 122.4, 124.1, 127.0, 128.0, 129.0, 130.2, 138.7, 145.1, 148.4, 159.1, 160.1. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 68.67, H 4.99, N 4.61. C₁₇H₁₅NO₂S. Вычислено, %: C 68.66, H 5.08, N 4.71.

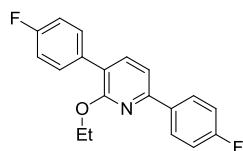


2-Метокси-3-(4-метоксифенил)-6-(*n*-толил)пиридин (3n). Выход 229 мг (0.75 ммоль, 75%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.40 (с, 3H, CH₃), 3.82 (с, 3H, OCH₃), 4.03 (с, 3H, OCH₃), 7.91–7.93 (м, 2H, Ar), 7.22–7.24 (м, 2H, Ar), 7.46–7.51 (м, 3H, H-5, Ar), 7.67 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-4), 7.94–7.96 (м, 2H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl₃, δ , м.д.): 21.4, 53.4, 55.4, 112.8, 113.8, 122.3, 126.5, 129.2, 129.4, 130.3, 136.2, 138.8 (2C), 152.9, 159.1, 160.2. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 306 [M+H]⁺ (100). Найдено,

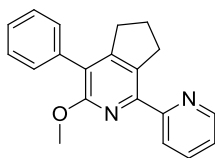
%, С 78.59, Н 6.18, N 4.50. $C_{20}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 78.66, Н 6.27, N 4.59.



6-Метокси-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (3o). Выход 204 мг (0.73 ммоль, 73%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 4.07 (с, 3H, OCH₃), 7.12–7.16 (м, 2H, H-5', Ar), 7.32–7.35 (м, 1H, Ar), 7.59–7.63 (м, 2H, Ar), 7.78–7.87 (м, 2H, H-3,4'), 8.09 (д, 1H, J 7.4 Гц, H-4), 8.39 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.61 (д, 1H, J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 53.8, 114.4, 115.6 (д, J 22.4 Гц), 121.0, 123.5, 124.6, 131.5, 131.6, 132.7 (д, J 2.2 Гц), 137.8, 140.2, 149.8, 152.2 (2C), 160.0, 160.2 (д, J 243.4 Гц). **Масс-спектр**, m/z ($I_{отн}$, %): 281 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 72.77, Н 4.49, N 9.86. $C_{17}H_{13}FN_2O$. Вычислено, %: С 72.85, Н 4.67, N 9.99.



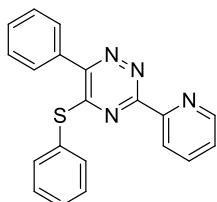
3,6-Бис(4-фторфенил)-2-этоксипиридин (3p). Выход 239 мг (0.77 моль, 77%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.42 (т, 3H, J 8.0 Гц, CH₂CH₃), 4.53 (к, 2H, J 8.0 Гц, CH₂CH₃), 7.12–7.20 (м, 4H, Ar), 7.50 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-5), 7.60–7.63 (м, 2H, Ar), 7.73 (д, 1H, J 7.9 Гц, H-4), 8.08–8.12 (м, 2H, Ar). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 14.9, 61.8, 113.5, 115.5 (д, J 21.4 Гц), 116.0 (д, J 21.4 Гц), 121.5, 128.9 (2C), 131.3, 131.4, 132.8 (д, J 3.4 Гц), 134.9 (д, J 3.4 Гц), 140.1, 151.9, 159.6, 161.9 (д, J 186.2 Гц), 163.5 (д, J 188.5 Гц). **Масс-спектр**, m/z ($I_{отн}$, %): 312 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 73.25, Н 4.77, N 4.41. $C_{19}H_{15}F_2NO$. Вычислено, %: С 73.30, Н 4.86, N 4.50.



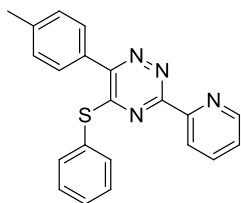
3-Метокси-1-(2-пиридил)-4-фенил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (4). Смесь 266 мг (1 ммоль) триазина **2a** и 0.79 мл (5 ммоль) 1-морфолинциклопентена перемешивают при 200 °С в атмосфере аргона в течение 8 ч. Продукт выделяют из образовавшейся смеси методом колоночной хроматографии (элюент CH₂Cl₂, R_f 0.5). Растворитель из фракций, содержащих продукт, удаляют при пониженном давлении, к остатку добавляют EtOH (10 мл). Сформировавшийся осадок фильтруют и промывают EtOH (5 мл). Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN. Выход 184 мг (0.6 ммоль, 60%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.96–2.06 (м, 2H, 6-CH₂), 2.77 (т, 2H, J 7.6, 7-CH₂), 3.42 (т, 2H, J 7.6, 5-CH₂), 3.95 (с, 3H, OCH₃), 7.22–7.42 (м, 6H, Ph, H-5'), 7.82 (т.д, 1H, J

7.6 Гц, J 1.6 Гц, H-4'), 8.34 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.62 (д, 1H, J 4.0 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 26.2, 32.4, 32.9, 53.7, 121.1, 122.4, 122.8, 127.3, 128.1, 129.8, 132.9, 135.8, 136.3, 146.0, 148.5, 157.3, 158.3, 159.0. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 79.32; H 6.11; N 9.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 79.44; H 6.00; N 9.26.

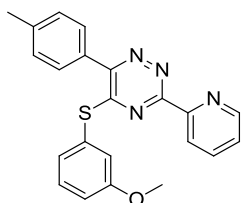
Получение 5-арилтио-1,2,4-триазинов 7a-h (общая методика). Трифторуксусную кислоту (1 мл) добавляли к раствору соответствующего триазиноксида **6** (1.0 ммоль) и тиофенола (1.05 экв.) в ТГФ (5 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин, затем добавляли бензоилхлорид (0.14 мл, 1.2 ммоль), и реакционную массу кипятили с обратным холодильником еще 30 мин. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукты выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt , R_f 0.6) и использовали на следующем этапе без дополнительной очистки.



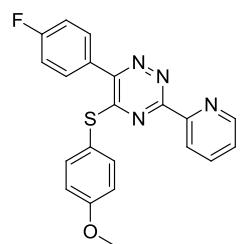
3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-5-(фенилсульфанил)-1,2,4-триазин (7a). Выход 267 мг (0.78 ммоль, 78%). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343.10 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



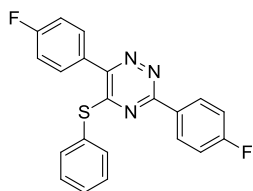
3-(Пиридин-2-ил)-6-*p*-толил-5-фенилсульфанил-1,2,4-триазин (7b). Выход 263 мг (0.74 ммоль, 74 %). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 4.10 (с, 3H, CH_3), 7.44-7.46 (м, 2H, Ph), 7.49-7.51 (м, 1H, H-5'), 7.55-7.57 (м, 3H, Ph), 7.63-7.65 (м, 2H, Tol), 7.81-7.84 (м, 4H, H-4', H-3', Tol), 8.74 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 357.12 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



5-(3-Метоксифенилсульфанил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-1,2,4-триазин (7c). Выход 293 мг (0.76 ммоль, 76%). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 387.13 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

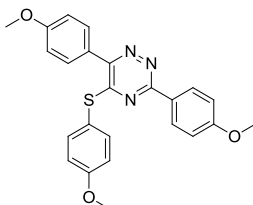


5-(4-Метоксифенилсульфанил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (7d). Выход 277 мг (0.71 ммоль, 71%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.88 (с, 3H, CH_3), 7.08-7.10 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.39-7.43 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, H-5'), 7.51-7.53 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.86-7.88 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.96-7.99 (м, 2H, H-3', H-4'), 8.75 (д, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 391.10 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



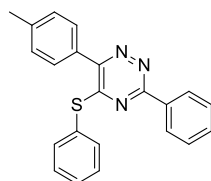
3,6-Бис-(4-фторфенил)-5-фенилсульфанил-1,2,4-триазин (7e).

Выход 290 мг (0.77 ммоль, 77%). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.16-7.19 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.38-7.41 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.57-7.61 (м, 5H, Ph), 7.94-7.96 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.08-8.11 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378.09 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



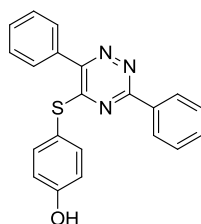
3,6-Бис-(4-метоксифенил)-5-(4-метоксифенилсульфанил)-1,2,4-триазин (7f).

Выход 301 мг (0.70 ммоль, 70%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.85 (с, 3H, OCH_3), 3.91 (с, 6H, OCH_3), 6.96 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.09-7.15 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.51 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.83 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.03 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 432.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



6-(*p*-Толил)-3-фенил-5-(фенилсульфанил)-1,2,4-триазин (7g).

Выход 266 мг (0.75 ммоль, 75%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356.12 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

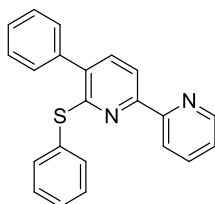


4-((3,6-Дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)сульфанил)фенол (7h).

Выход 257 мг (0.72 ммоль, 72%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 358.10 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

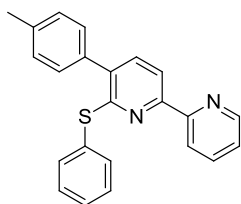
Получение 6-арилтио-2,2'-бипиридинов 8a-h (общая методика).

Соответствующий триазин 7 (0.7 ммоль) суспендировали в 1,2-дихлорбензоле (15 мл), добавляли 2,5-норборнадиен (0.57 мл, 5.6 ммоль) и полученную смесь перемешивали при 215°C в атмосфере аргона в течение 20 ч в автоклаве. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали методом флэш-хроматографии (ДХМ и АсОEt (9:1) в качестве элюента). Аналитические образцы были получены перекристаллизацией из ацетонитрила.

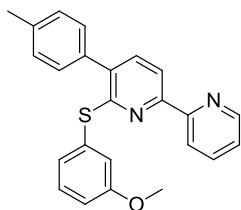


5-Фенил-6-фенилсульфанил-2,2'-бипиридин (8a).

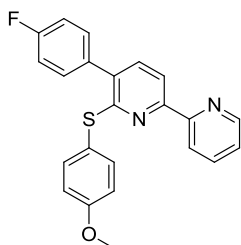
Выход 190 мг (0.56 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.31 (м, 1H, H-5'), 7.47-7.58 (м, 10H, Ph), 7.64-7.70 (м, 3H, H-3, H-4', H-4), 8.20 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.58 (д, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 116.9, 120.9, 123.6, 128.3, 128.4, 128.5, 128.8, 128.3, 121.4, 135.7, 135.8, 136.7, 137.9, 138.1, 148.9, 154.2, 155.6, 156.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: C 77.62, H 4.74, N 8.23. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Найдено, %: C 77.55, H 4.70, N 8.18.



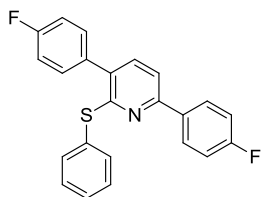
5-*n*-Толил-6-фенилсульфанил-2,2'-бипиридин (8b). Выход 185 мг (0.53 ммоль, 75%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.12 (с, 3H, CH₃), 7.30-7.33 (м, 3H, H-5', CH_{аром}), 7.45-7.46 (м, 5H, CH_{аром}), 7.54-7.56 (м, 2H, CH_{аром}), 7.60-7.66 (м, 3H, H-3, H-4', H-4), 8.18 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.57 (д, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 21.4 (Me), 116.9, 120.9, 123.6, 128.4, 128.8, 129.1, 129.3, 131.4, 135.0, 135.7, 135.8, 136.8, 138.0, 138.3, 148.9, 153.9, 155.6, 156.7. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 355.13 [M+H]⁺. Вычислено, %: C 77.93, H 5.12, N 7.90. C₂₃H₁₈N₂S. Найдено, %: C 77.88, H 5.06, N 7.81.



6-(3-Метоксифенилсульфанил)-5-*n*-толил-2,2'-бипиридин (8c). Выход 203 мг (0.53 ммоль, 75%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.43 (с, 3H, CH₃), 3.79 (с, 3H, CH₃), 7.02-7.04 (м, 1H, H-5'), 7.11-7.13 (м, 2H, CH_{аром}), 7.32-7.38 (м, 4H, CH_{аром}), 7.45-7.47 (м, 2H, CH_{аром}), 7.68-7.73 (м, 3H, H-3, H-4', H-4), 8.19 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.60 (д, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 21.4 (Me), 55.4 (OMe), 114.9, 117.0, 120.2, 121.0, 123.6, 127.8, 129.1, 129.3, 129.5, 132.5, 135.0, 135.9, 136.8, 138.1, 138.3, 148.9, 154.0, 155.6, 156.4, 159.8. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 385.14 [M+H]⁺. Вычислено, %: C 74.97, H 5.24, N 7.29. C₂₄H₂₀N₂OS. Найдено, %: C 74.90, H 5.18, N 7.22.

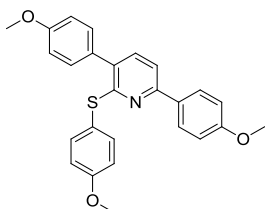


6-(4-Метоксифенилсульфанил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (8d). Выход 222 мг (0.57 ммоль, 82%). ^1H ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 3.90 (с, 3H, CH₃), 6.99-7.01 (м, 2H, CH_{аром}), 7.19-7.23 (м, 3H, H-5', CH_{аром}), 7.52-7.57 (м, 5H, CH_{аром}, H-3), 7.64 (м, 1H, H-4'), 7.79 (д, 1H, 3J 7.9 Гц, H-4), 8.21 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.62 (д, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 55.5(OMe), 114.5, 115.5 (д, J 21.8 Гц), 116.7, 121.0, 121.5, 123.6, 131.0 (д, J 8.0 Гц), 133.9 (д, J 3.2 Гц), 134.4, 136.8, 137.5, 137.9, 148.9, 154.2, 155.5, 157.3, 160.3, 62.8 (д, J 247.2 Гц). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 389.11 [M+H]⁺. Вычислено, %: C 71.11, H 4.41, N 7.21. C₂₃H₁₇FN₂OS. Найдено, %: C 71.02, H 5.38, N 7.17.

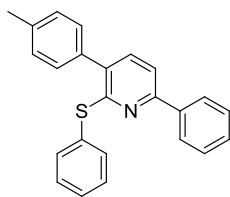


3,6-Бис-(4-фторфенил)-2-фенилсульфанилпиридин (8e). Выход 202 мг (0.54 ммоль, 77%). ^1H ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.03-7.08 (м, 2H, CH_{аром}), 7.25-7.29 (м, 2H, CH_{аром}), 7.45 (м, 3H, CH_{аром}), 7.51-7.62 (м, 5H, H-3, CH_{аром}, H-4). ^{13}C

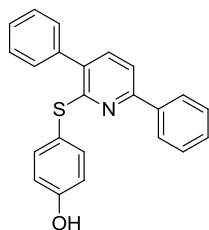
ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 114.3 (д, J 21.2 Гц), 114.4-114.6 (м, 2С), 127.2 (д, J 8.1 Гц), 127.5, 127.8, 130.0 (м, 2С), 132.0, 132.8 (д, J 2.9 Гц), 133.3 (д, J 2.9 Гц), 136.9, 152.9, 156.1, 161.7 (д, J 246.5 Гц), 162.5 (д, J 247.2 Гц). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376.09 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 73.58, Н 4.03, N 3.73. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{NS}$. Найдено, %: С 73.51, Н 4.00, N 3.69.



3,6-Бис(4-метоксифенил)-2-(4-метоксифенилсульфанил)пиридин (8f). Выход 234 мг (0.55 ммоль, 78%). **^1H ЯМР** ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.81 (с, 3H, CH_3), 3.86 (с, 6H, CH_3), 6.84-6.86 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 6.99-7.05 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.43-7.47 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.51 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-3), 7.59 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 7.67-7.69 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$). **^{13}C ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 55.32 (OMe), 55.34 (OMe), 55.4 (OMe), 113.8, 113.9, 114.4, 114.8, 122.1, 127.7, 130.5, 131.2, 132.7, 137.5, 137.6, 154.2, 157.3, 159.5, 160.1, 116.4. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 430.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 72.70, Н 5.40, N 3.26. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$. Найдено, %: С 72.66, Н 5.38, N 3.21.

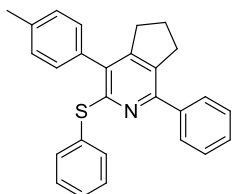


3-*p*-Толил-6-фенил-2-фенилсульфанилпиридин (8g). Выход 170 мг (0.53 ммоль, 76 %). **^1H ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.44 (с, 3H, CH_3), 7.21-7.23 (м, 5H, Ph, Tol), 7.31-7.33 (м, 3H, Ph, Tol), 7.36-7.39 (м, 2H, Ph), 7.42 (д, 1H, 3J 7.9 Гц, H-3), 7.46 (д, 1H, 3J 7.9 Гц, H-4), 7.49-7.52 (м, 2H, Ph), 7.62-7.64 (м, 2H, Ph). **^{13}C ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.4, 76.7, 77.0, 77.4, 115.8, 126.4, 128.3, 128.5, 128.7, 128.9, 129.2, 129.3, 131.4, 134.2, 135.1, 135.7, 137.8, 138.1, 138.3, 154.7, 156.9. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 322.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 81.35, Н 5.33, N 3.76. $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NS}$. Найдено, %: С 81.55, Н 5.42, N 3.96.

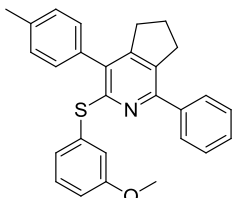


4-(3,6-Дифенилпиридин-2-ил)сульфанилфенол (8h). Выход 176 мг (0.50 ммоль, 71%). **^1H ЯМР** ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 6.83-6.85 (м, 2H, Ph), 7.29-7.33 (м, 5H, Ph), 7.48 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-3), 7.51-7.57 (м, 5H, Ph), 7.65 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 7.75-7.78 (м, 2H, Ph), 9.50 (с, 1H, OH). **^{13}C ЯМР** ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 115.7, 115.8, 121.9, 126.5, 128.2, 128.5, 128.6, 128.9, 129.3, 133.9, 137.7, 137.8, 138.1, 138.3, 154.9, 156.2, 157.5. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 77.72, Н 4.82, N 3.94. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NOS}$. Найдено, %: С 77.65, Н 4.78, N 3.88.

Получение 6-арилтио-2,2'-бипиридинов 9a-b (общая методика). Смесь триазины **7b,c** (1 ммоль) и 1-морфолиноциклопентена (5 ммоль) перемешивали при 200 °С в атмосфере аргона в течение 8 ч. Продукт выделяли из полученной смеси методом колоночной хроматографии (элюент ДХМ, R_f 0.5). Растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток обрабатывали EtOH. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали EtOH. Аналитически чистый образец был получен путем перекристаллизации из MeCN.



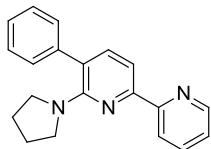
1-(Пиридин-2-ил)-4-*n*-толил-3-фенилсульфанил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (9a). Выход 283 мг (0.72 ммоль, 72%). ^1H ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 1.69-1.71 (м, 2H, CH₂-6), 2.42 (с, 3H, CH₃), 2.66-2.70 (т, 2H, 3J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.42-3.46 (т, 2H, 3J 7.6 Гц, CH₂-5), 7.23-7.36 (м, 5H, H-5', CH_{аром}), 7.40-7.42 (м, 3H, CH_{аром}), 7.47-4.50 (м, 2H, CH_{аром}), 7.62 (м, 2H, H-3', H-4'), 8.58 (д, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 21.8, 25.3, 32.1, 33.4, 122.5, 122.7, 127.9, 128.6, 129.2, 129.3, 132.4, 132.7, 133.9, 135.1, 136.1, 136.5, 137.8, 148.2, 149.3, 153.9, 155.5, 158.1. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 395.16 [M+H]⁺. Вычислено, %: C 79.15, H 5.62, N 7.10. C₂₆H₂₂N₂S. Найдено, %: C 79.09, H 5.59, N 7.02.



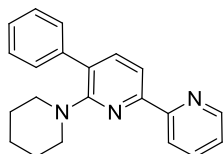
3-(3-Метоксифенилсульфанил)-1-(пиридин-2-ил)-4-*n*-толил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (9b). Выход 339 мг (0.80 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 2.05-2.11 (м, 2H, CH₂-6), 2.46 (с, 3H, CH₃), 2.71-2.74 (т, 2H, 3J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.49-3.53 (т, 2H, 3J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.78 (с, 3H, CH₃), 6.89-6.93 (м, 1H, H-5'), 7.13-7.20 (м, 3H, CH_{аром}), 7.26-7.28 (м, 4H, CH_{аром}), 7.63 (м, 1H, H-4'), 8.87 (м, 1H, H-3'), 8.63 (д, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 21.4, 25.2, 32.1, 33.4, 55.3, 55.4, 114.3, 119.4, 122.5, 122.8, 127.0, 129.2, 129.3 (2C), 129.7, 132.8, 133.9, 136.2, 136.7, 137.8, 148.2, 149.3, 153.6, 155.6, 157.9, 159.6. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 425.17 [M+H]⁺. Вычислено, %: C 76.38, H 5.70, N 6.60. C₂₇H₂₄N₂OS. Найдено, %: C 76.31, H 5.62, N 6.57.

Получение 6-циклоалкиламино-2,2'-бипиридинов 11a-o (общая методика). Смесь соответствующего 5-циано-1,2,4-триазины **1** (0.5 ммоль, 1 экв.) и соответствующего циклоалкилимина (0.5 ммоль, 1 экв.) перемешивали в автоклаве при 150 °С в атмосфере аргона в течение 8 часов. Затем были добавлены 2,5-норборнадиен (4 экв.) и 1,2-

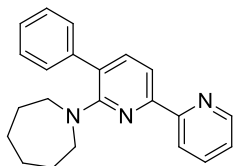
дихлорбензол (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при температуре 215°C в атмосфере аргона в течение 12 часов. Затем вводили дополнительную порцию 2,5-норборнадиена (4 экв.) и реакционную смесь перемешивали при 215°C в аргоне еще в течение 12 часов. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к остатку добавляли ацетонитрил. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила.



6-(Пирролидин-1-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (11a). Выход 99 мг (0.33 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.85-1.74 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 3.26 (м, 4H, N $(\text{CH}_2)_2$), 7.32-7.23 (м, 2H, Ph, H-5'), 7.45-7.35 (м, 4H, Ph), 7.54 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.79 (ддд, 1H, J 8.0, 8.0, 1.6 Гц, H-4'), 7.85 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.47 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.69-8.64 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 25.6, 49.9, 110.1, 120.9, 123.0, 123.4, 126.6, 128.0, 128.9, 136.6, 140.6, 141.2, 148.8, 152.1, 156.2, 156.9. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: C 79.70, H 6.35, N 13.94. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$. Найдено, %: C 79.68, H 6.35, N 13.96.

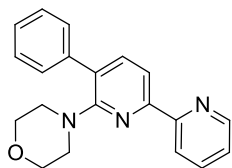


6-(Пиперидин-1-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (11b). Выход 116 мг (0.37 ммоль, 74%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.55 (с, 6H, пиперидин), 3.13 (с, 4H, пиперидин), 7.25-7.38 (м, 2H, H-5', Ph), 7.45 (м, 2H, Ph), 7.61 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.66-7.73 (м, 2H, Ph), 7.828 (ддд, 1H, J 7.6 Гц, 7.6 Гц, 1.6 Гц, H-4'), 8.02 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.48 (дд, 1H, J 8.0 Гц, 0.8 Гц, H-3'), 8.69 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 24.7, 25.7, 50.2, 113.4, 121.1, 123.2, 127.0, 127.1, 127.8, 128.6, 136.7, 140.4, 140.5, 148.9, 152.3, 156.6, 159.8. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 316.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: C 79.97, H 6.71, N 13.32. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Найдено, %: C 79.99, H 6.68, N 13.33.

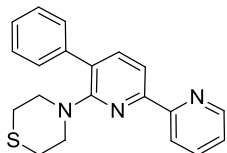


6-(Азепан-1-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (11c). Выход 105 мг (0.32 ммоль, 63%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.47 (м, 4H, азепан), 1.65 (м, 4H, азепан), 3.35 (м, 4H, азепан), 7.26-7.32 (м, 1H, Ph), 7.32-7.37 (м, 1H, Ph), 7.38-7.44 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.47 (д, 1H, 8.0 Гц, H-3), 7.81 (д, 1H, 8.0 Гц, H-4), 7.86 (м, 1H, H-4'), 8.35 (д, 1H, 7.6 Гц, H-3'), 6.61 (д, 1H, 4.4 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 27.2, 28.5, 51.4, 110.8, 120.9, 123.1, 124.2, 126.6, 128.1, 128.4, 136.7, 141.2, 141.6, 148.9, 151.9, 156.9, 158.2. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 329.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

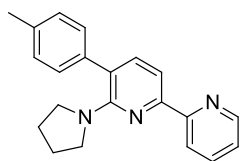
Вычислено, %: С 80.21, Н 7.04, N 12. 76. $C_{22}H_{23}N_3$. Найдено, %: С 80.20, Н 7.04, N 12.76.



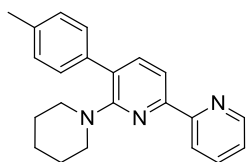
6-(Морфолин-1-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (11d). Выход 106 мг (0.34 моль, 67%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.13 (м, морфолин), 3.59 (м, 4Н, морфолин), 7.28-7.39 (м, 2Н, Ph, H-5'), 7.45 (м, 2Н, Ph), 6.22-6.97 (м, 3Н, H-3, Ph), 7.87 (ддд, 1Н, J 7.6 Гц, 7.6 Гц, 1.2 Гц, H-4'), 8.03 (д, 1Н, J 8.0 Гц, H-4), 8.38 (д, 1Н, J 8.0 Гц, H-3'), 8.62 (д, 1Н, J 4.4 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 49.4, 66.8, 114.3, 121.1, 123.5, 127.1, 127.5, 127.9, 128.8, 136.8, 139.9, 140.6, 149.1, 152.6, 156.4, 158.7. ^{13}C ЯМР DEPT 135 ($CDCl_3$, δ , м.д.): 49.4, 66.8, 114.3, 121.1, 123.5, 127.5, 127.9, 128.8, 136.8, 140.6, 149.1. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 318.15 $[M+H]^+$. Вычислено, %: С 75.69, Н 6.03, N 13.24. $C_{20}H_{19}N_3O$. Найдено, %: С 75.70, Н 6.03, N 13.26.



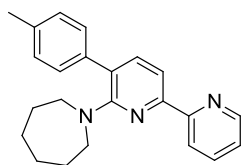
6-(Тиоморфолин-1-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (11e). Выход 180 мг (0.33 ммоль, 65%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.56 (м, 4Н, тиоморфолин), 3.45 (м, 4Н, тиоморфолин), 7.28-7.40 (м, 2Н, Ph, H-5'), 7.46 (м, 2Н, H-3, H-4), 7.59-7.68 (м, 3Н, Ph), 7.88 (м, 1Н, H-4'), 8.04 (м, 1Н, Ph), 8.37 (д, 1Н, J 8.0 Гц, H-3'), 8.62 (д, 1Н, J 4.0 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 27.1, 51.5, 114.2, 121.0, 123.4, 127.3, 127.4, 127.9, 128.8, 136.8, 139.8, 140.7, 149.1, 152.5, 156.3, 159.3. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 334.13 $[M+H]^+$. Вычислено, %: С 72.04, Н 5.74, N 12.60. $C_{20}H_{19}N_3S$. Найдено, %: С 72.04, Н 5.74, N 12.59.



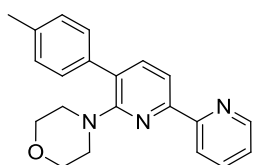
6-(Пирролидин-1-ил)-5-(*п*-толил)-2,2'-бипиридин (11f). Выход 100 мг (0.32 ммоль, 64%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.43-1.52 (м, 4Н, пирролидин), 1.61-1.71 (м, 4Н, пирролидин), 2.39 (с, 3Н, Me), 7.20 (м, 2Н, Tol), 7.29 (м, 2Н, Tol), 7.54 (м, 2Н, H-5', H-3), 8.13 (м, 2Н, H-4, H-4'), 8.58 (д, 1Н, J 8.0 Гц, H-3'), 8.87 (д, J =4.8 Гц, 1Н, H-6'). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 21.4, 25.8, 50.1, 110.2, 121.1, 123.2, 123.5, 128.8, 128.9, 136.4, 136.7, 138.3, 140.7, 149.0, 152.0, 156.4, 157.1. ^{13}C ЯМР DEPT 135 ($CDCl_3$, δ , м.д.): 21.4, 25.8, 50.1, 110.1, 121.1, 123.2, 128.8, 128.8, 136.8, 140.7, 149.0. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 316.17 $[M+H]^+$. Вычислено, %: С 79.97, Н 6.71, N 13.32. $C_{21}H_{21}N_3$. Найдено, %: С 79.95, Н 6.73, N 13.31.



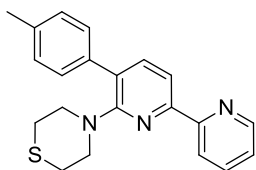
6-(Пиперидин-1-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (11g). Выход 98 мг (0.30 ммоль, 60%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.53 (м, 6H, пиперидин), 2.40 (с, 3H, CH_3), 3.17 (м, 4H, пиперидин), 7.18–7.26 (м, 3H, Tol, H-5'), 7.57 (м, 3H, Tol, H-3), 7.79 (ддд, 1H, J 7.6 Гц, 7.6 Гц, 1.6 Гц, H-4'), 7.98 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-4), 8.45 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.65 (д, 1H, J 4.0 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 21.3, 24.7, 25.7, 50.1, 113.4, 121.1, 123.2, 127.6, 129.3, 136.8, 136.8, 137.5, 140.2, 148.9, 151.9, 156.7, 159.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 330.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 80.21, Н 7.04, N 12.76. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3$. Найдено, %: С 80.19, Н 7.05, N 12.75.



6-(Азепан-1-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (11h). Выход 113 мг (0.33 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.26 (м, 4H, азепан), 1.75–1.86 (м, 4H, азепан), 2.40 (с, 3H, CH_3), 3.19–3.34 (м, 4H, азепан), 7.19 (м, 2H, Tol), 7.22–7.26 (м, 1H, H-5'), 7.31 (м, 2H, Tol), 7.51 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.76–7.82 (м, 2H, H-4', H-4), 8.46 (м, 1H, H-3'), 8.65 (д, 1H, J 4.0 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.2, 25.7, 49.9, 53.4, 110.1, 121.0, 123.1, 128.7, 136.2, 136.7, 138.1, 140.6, 148.8, 151.8, 156.3, 156.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344.20 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 80.43, Н 7.34, N 12.23. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3$. Найдено, %: С 80.39, Н 7.32, N 12.29.

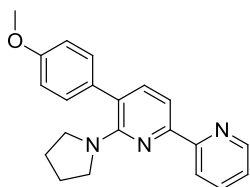


6-(Морфолин-1-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (11i). Выход 112 мг (0.34 ммоль, 68%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.23 (т, 4H, J 4.8 Гц, морфолин), 3.72 (т, 4H, J 4.8 Гц, морфолин), 3.88 (с, 3H, CH_3), 6.99 (м, 2H, Tol), 7.29 (м, 1H, H-5'), 7.58–7.67 (м, 3H, Tol, H-3), 7.82 (ддд, 1H, J 7.6 Гц, 7.6 Гц, 1.2 Гц, H-4'), 8.08 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.45 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.68 (д, 1H, J 4.2 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.4, 49.4, 66.9, 114.3, 121.1, 123.4, 127.1, 127.8, 129.5, 136.8, 136.9, 137.3, 140.6, 149.1, 152.4, 156.5, 158.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 332.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 76.11, Н 6.39, N 12.68. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$. Найдено, %: С 76.09, Н 6.40, N 12.61.

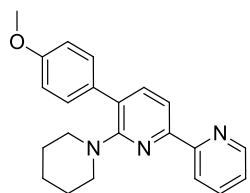


6-(Тиоморфолин-1-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (11j). Выход 106 мг (0.3 ммоль, 61%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.41 (с, 3H, CH_3), 2.58–2.67 (м, 4H, тиоморфолин), 3.48–3.57 (м, 4H, тиоморфолин), 7.25 – 7.32 (м, 3H, Tol, H-5'), 7.52 (м, 2H, Tol), 7.60

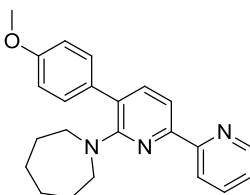
(д, 1H, J 8.0 Гц, H-3), 7.80 (м, 1H, H-4'), 8.05 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-4), 8.42 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.66 (д, 1H, J 4.8, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.3, 27.1, 51.4, 114.2, 120.9, 123.4, 127.3, 127.8, 129.5, 136.7, 136.8, 137.2, 140.6, 149.1, 152.3, 156.4, 159.3. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 348.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 72.59, Н 6.09, N 12.09. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$. Найдено, %: С 72.61, Н 6.07, N 12.09.



5-(4-Метоксифенил)-6-(пирролидин-1-ил)-2,2'-бипиридин (11k). Выход 124 мг (0.37 ммоль, 75%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.80 (м, 4H, пирролидин), 3.25 (м, 4H, пирролидин), 3.85 (с, 3H, CH_3O), 6.92 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.21–7.28 (м, 1H, H-5'), 7.33 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.50 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.74–7.84 (м, 2H, H-4, H-4'), 8.45 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.66 (д, 1H, J 4.4 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 25.7, 49.9, 55.3, 110.1, 113.4, 114.1, 114.7, 121.0, 123.1, 129.1, 129.9, 133.4, 136.7, 140.5, 148.8, 151.6, 158.4. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 332.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 76.10, Н 6.35, N 12.70. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 76.11, Н 6.39, N 12.68.

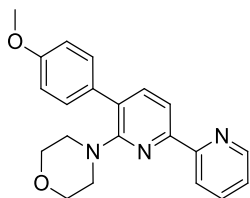


5-(4-Метоксифенил)-6-(пиперидин-1-ил)-2,2'-бипиридин (11l). Выход 124 мг (0.36 ммоль, 72%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.54 (м, 6H, пиперидин), 3.16 (с, 4H, пиперидин), 3.86 (с, 3H, CH_3O), 6.96 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.22–7.30 (м, 1H, H-5'), 7.56 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3), 7.62 (м, 2H, J 8.4 Гц, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.79 (ддд, 1H, J 7.6 Гц, 1.6 Гц, H-4'), 7.98 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-4), 8.45 (д, J 8.0, 1H, H-3'), 8.65 (д, 1H, J 4.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 24.7, 25.8, 50.1, 55.3, 113.6, 114.0, 121.0, 123.1, 126.9, 128.9, 132.7, 136.7, 140.0, 148.9, 151.9, 156.7, 158.8, 159.9. ^{13}C ЯМР DEPT 135 (CDCl_3 , δ , м.д.): 24.8, 25.8, 50.2, 55.4, 113.7, 114.1, 121.2, 123.3, 128.9, 136.9, 140.1, 149.0. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 76.49, Н 6.71, N 12.16. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$. Найдено, %: С 76.49, Н 6.72, N 12.15.



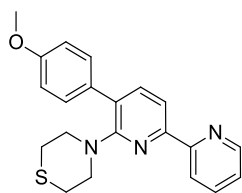
6-(Азепан-1-ил)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (11m). Выход 114 мг (0.32 ммоль, 63%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.45–1.54 (м, 4H, азепан), 1.59–1.72 (м, 4H, азепан), 3.39 (м, 4H, азепан), 3.85 (с, 3H, CH_3O), 6.94 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.21–7.28 (м, 1H, H-5), 7.37 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.46 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.79 (ддд, 1H, J 8.0 Гц, 2.0 Гц, H-4'), 7.85 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.43 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.65

(дд, 1H, J 4.8 Гц, 0.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 27.3, 28.6, 51.5, 55.4, 111.1, 113.9, 121.1, 123.2, 124.3, 129.3, 134.0, 136.9, 141.1, 149.0, 151.7, 157.1, 158.5, 158.6. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 360.20 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 76.85, Н 7.01, N 11.69. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$. Найдено, %: С 76.84, Н 7.02, N 11.70.



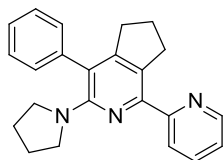
5-(4-Метоксифенил)-6-(морфолин-1-ил)-2,2'-бипиридин (11n).

Выход 123 мг (0.36 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.42 (с, 3H, CH_3O), 3.24 (м, 4H, морфолин), 3.72 (м, 4H, морфолин), 7.23-7.33 (м, 3H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, H-5'), 7.59 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.63 (д, 1H, J 7.6 Гц, H-3), 7.82 (ддд, 1H, J 8.0 Гц, 2.0 Гц, H-4'), 8.09 (, 1H, J 7.6 Гц, H-4), 8.46 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.69 (дд, 1H, J 4.8 Гц, 0.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 49.3, 55.3, 66.9, 114.2, 114.3, 121.0, 123.3, 126.9, 129.0, 132.1, 136.7, 140.3, 149.1, 152.1, 156.4, 158.7, 159.0. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 348.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 72.60, Н 6.09, N 12.10. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Найдено, %: С 72.60, Н 6.07, N 12.13.



5-(4-Метоксифенил)-6-(тиоморфолин-1-ил)-2,2'-бипиридин (11o).

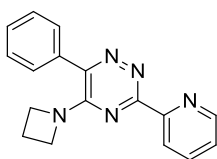
Выход 120 мг (0.33 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.57-2.67 (м, 4H, тиоморфолин), 3.45-3.56 (м, 4H, тиоморфолин), 3.86 (с, 3H, CH_3O), 6.98 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.27-7.30 (м, 1H, H-5'), 7.52-7.62 (м, 3H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, H-3), 7.80 (ддд, 1H, J 8.0 Гц, 2.0 Гц, H-4'), 8.04 (д, 1H, J 8.8 Гц, H-4), 8.41 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3'), 8.66 (дд, 1H, J 4.8 Гц, 0.8 Гц, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 27.2, 51.4, 55.3, 114.2, 114.3, 121.0, 123.3, 127.2, 129.1, 132.0, 136.8, 140.4, 149.0, 152.1, 156.4, 159.0, 159.3. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 69.39, Н 5.82, N 11.56. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$. Найдено, %: С 69.37, Н 5.82, N 11.55.



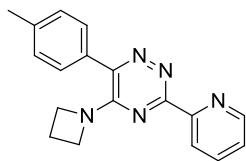
Получение 1-(Пиридин-2-ил)-3-(пирролидин-1-ил)-4-фенил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридина 12. Смесь 5-циано-6-фенил-1,2,4-триазина **1a** (130 мг, 0.5 ммоль, 1 экв.) и пирролидина (0.5 ммоль, 0.04 мл, 1 экв.) перемешивали в автоклаве при 150 °С в атмосфере аргона в течение 8 часов. Затем вводили 1-морфолиноциклопентен (0.4 мл, 5 экв.), и реакционную смесь перемешивали при 200 °С в течение 2 часов. После этого вводили дополнительную порцию 1-морфолиноциклопентена (0.4 мл, 5 экв.),

и реакционную смесь перемешивали при 200 °С еще в течение 2 часов. Реакционную смесь обрабатывали ацетонитрилом (4 мл), полученный осадок отфильтровывали. Продукт перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 105 мг (0.31 ммоль, 62%). **¹Н ЯМР** (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 1.75 (м, 4Н, пирролидин), 1.96 (м, 2Н, СН₂-6), 2.61 (т, 2Н, 7.6 Гц, 7.6 Гц, СН₂-7), 3.12 (м, 4Н, пирролидин), 3.38 (т, 2Н, 7.6 Гц, 7.6 Гц, СН₂-5), 7.02-7.32 (м, 4Н, Ph, Н-5(Рy)), 7.33-7.40 (м, 2Н, Ph), 7.79 (т, 1Н, 7.2 Гц, Н-4(Рy)), 8.31 (д, 1Н, 8.0 Гц, Н-3(Рy)), 8.60 (д, 1Н, 4.0 Гц, Н-6(Рy)). **Масс-спектр**, *m/z* (*I*_{отн}, %): 342.19 [М + Н]⁺. Найдено, %: С 80.89, Н 6.79, N 12.32. С₂₃Н₂₃Н₃. Вычислено, %: С 80.90, Н 6.79, N 12.31.

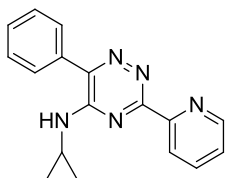
Получение 1,2,4-триазинов 10p-s (общая методика). Смесь соответствующих 5-циано-1,2,4-триазина **1** (0.38 ммоль) и соответствующего амина (0.59 ммоль) нагревали при 150 °С в течение 3 ч в колбе в атмосфере аргона. Продукты реакции использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.



5-(Азетидин-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (10p). Выход 89 мг (0.30 ммоль, 80%). **¹Н ЯМР** (CDCl₃, δ, м.д.): 2.27 (кв, 2Н, ³*J* 7.7 Гц, азетидин), 3.65-4.27 (м, 4Н, азетидин), 7.37-7.42 (м, 1Н, Н-5(Рy)), 7.43-7.51 (м, 3Н, Ph), 7.61-7.66 (м, 2Н, Ph), 7.81-7.87 (м, 1Н, Н-4(Рy)), 8.52-8.57 (м, 1Н, Н-3(Рy)), 8.81-8.85 (м, 1Н, Н-6(Рy)). **¹³С ЯМР** (CDCl₃, δ, м.д.): 16.5, 123.9, 124.7, 128.3, 128.7, 129.4, 135.3, 136.7, 146.4, 150.0, 154.0, 154.2, 159.9. **Масс-спектр**, *m/z* (*I*_{отн}, %): 290.14 [М+Н]⁺.

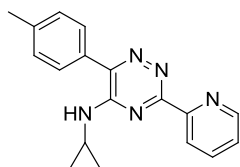


5-(Азетидин-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-1,2,4-триазин (10q). Выход 97 мг (0.32 ммоль, 87%). **¹Н ЯМР** (CDCl₃, δ, м.д.): 2.27 (кв, 2Н, ³*J* 7.8 Гц, СН₂-3), 2.42 (с, 3Н, СН₃), 3.65-4.28 (м, 4Н, СН₂-2,4), 7.26-7.30 (м, 2Н, С₆Н₄СН₃), 7.36-7.42 (м, 1Н, Н-5(Рy)), 7.50-7.55 (м, 2Н, С₆Н₄СН₃), 7.81-7.88 (м, 1Н, Н-4(Рy)), 8.51-8.57 (м, 1Н, Н-3(Рy)), 8.80-8.85 (м, 1Н, Н-6(Рy)). **¹³С ЯМР** (CDCl₃, δ, м.д.): 16.5, 21.4, 123.9, 124.7, 128.6, 129.0, 132.3, 136.7, 139.5, 146.5, 149.9, 153.9, 154.4, 159.8. **Масс-спектр**, *m/z* (*I*_{отн}, %): 304.16 [М+Н]⁺.



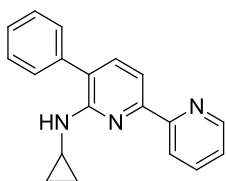
N-Циклопропил-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин-5-амин (10r). Выход 93 мг (0.32 ммоль, 83%). **¹Н ЯМР** (CDCl₃, δ, м.д.): 0.56-0.62 (м, 2Н, СН₂), 0.90-0.97 (м, 2Н, СН₂), 3.05-3.13 (м, 1Н, СН), 5.64

(уш. с, 1H, NH), 7.38-7.43 (м, 1H, H-5(Py)), 7.49-7.57 (м, 3H, Ph), 7.64-7.69 (м, 2H, Ph), 7.83-7.89 (м, 1H, H-4(Py)), 8.52-8.56 (м, 1H, H-3(Py)), 8.84-8.87 (м, 1H, H-6(Py)). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 7.3, 23.9, 123.9, 124.8, 128.3, 129.4, 130.0, 133.6, 136.7, 147.7, 150.1, 154.1, 154.5, 160.7. **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 290.14 [M+H]⁺.

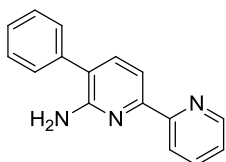


N-Циклопропил-3-(пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-1,2,4-триазин-5-амин (10s). Выход 96 мг (0.32 ммоль, 86%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0.56-0.62 (м, 2H, CH₂), 0.90-0.97 (м, 2H, CH₂), 2.44 (с, 3H, CH₃), 3.05-3.14 (м, 1H, CH), 5.64 (уш. с, 1H, NH), 7.32-7.37 (м, 2H, C₆H₄CH₃), 7.38-7.43 (м, 1H, H-5(Py)), 7.54-7.59 (м, 2H, C₆H₄CH₃), 7.82-7.89 (м, 1H, H-4(Py)), 8.52-8.56 (м, 1H, H-3(Py)), 8.83-8.87 (м, 1H, H-6(Py)). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 7.2, 21.4, 23.9, 123.9, 124.8, 128.2, 130.1, 130.6, 136.7, 140.3, 147.7, 150.0, 154.2, 154.6, 160.6. **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 304.16 [M+H]⁺.

Получение 6-амино-2,2'-бипиридинов 11r-s (общая методика). Исходный 1,2,4-триазин-5-амин **10r-s** (0.30 ммоль) растворяли в 1,2-дихлорбензоле, полученный раствор помещали в колбу-автоклав. К раствору добавляли 2,5-норборнадиен (1.50 ммоль, 0.15 мл). Реакция проводилась при температуре 215 °С в течение 6 ч в атмосфере аргона. После прохождения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукты выделяли колоночной хроматографией (элюент: смесь этилацетата и ДХМ (1:10), R_f = 0.56 и 0.18). Аналитические образцы получены перекристаллизацией из этанола.

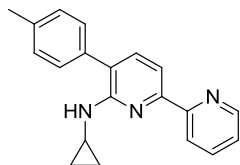


N-Циклопропил-5-(фенил)-[2,2'-бипиридин]-6-амин (11r). Выход 20 мг (0.06 ммоль, 23%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0.49-0.56 (м, 2H, CH₂), 0.77-0.89 (м, 2H, CH₂), 2.87-2.97 (м, 1H, CH), 4.96 (уш. с, 1H, NH), 7.28-7.31 (м, 1H, H-5'), 7.37-7.42 (м, 1H, Ph), 7.43-7.51 (м, 5H, Ph, H-4), 7.80-7.85 (м, 1H, H-4'), 7.88 (д, 1H, ³J 7.6 Гц, H-3), 8.56-8.60 (м, 1H, H-3'), 8.66-8.70 (м, 1H, H-6'). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 7.3, 24.6, 110.5, 121.1, 122.6, 123.2, 127.7, 128.9, 129.1, 136.7, 137.9, 138.1, 148.9, 153.2, 155.7, 157.0. **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 288.15 [M+H]⁺. Найдено, %: С 79.42, Н 5.95, N 14.61. С₁₉Н₁₇Н₃. Вычислено, %: С 79.41, Н 5.96, N 14.62.



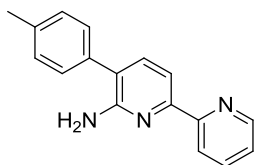
6-Амин-5-фенил-2,2'-бипиридин (13a). Выход 6%. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 4.70 (уш. с, 2H, NH₂), 7.23-7.35 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.39-7.45 (м, 2H, Ph), 7.49-7.56 (м, 1H), 7.76-7.86 (м, 2H), 8.28-8.37 (м, 1H, H-

3'), 8.66-8.74 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 248.11 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 77.68, H 5.26, N 16.92. $C_{16}H_{13}N_3$. Вычислено, %: C 77.71, H 5.30, N 16.99.



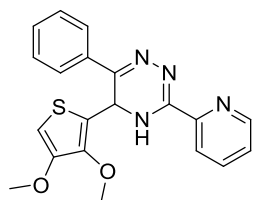
N-Циклопропил-5-(*p*-толил)-[2,2'-бипиридин]-6-амин (11s).

Выход 24 мг (0.08 ммоль, 27%). **1H ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0.47-0.53 (м, 2H, CH_2), 0.78-0.84 (м, 2H, CH_2), 2.41 (с, 3H, CH_3), 2.85-2.92 (м, 1H, CH), 4.95 (уш. с, 1H, NH), 7.24-7.29 (м, 3H, $C_6H_4CH_3$ + H-5'), 7.30-7.34 (м, 2H, $C_6H_4CH_3$), 7.41 и 7.84 (оба дублеты, 1H, 3J 7.6 Гц, H-3 и H-4), 7.77-7.83 (м, 1H, H-4'), 8.53-8.57 (м, 1H, H-3'), 8.64-8.67 (м, 1H, H-6'). **^{13}C ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.2, 21.2, 24.6, 110.5, 121.1, 122.6, 123.1, 128.7, 129.8, 135.0, 136.7, 137.6, 137.8, 148.9, 153.1, 155.9, 157.0. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 302.16 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 79.68, H 6.36, N 13.95. $C_{20}H_{19}N_3$. Вычислено, %: C 79.70, H 6.35, N 13.94.

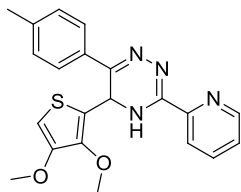


6-Амин-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (13b). Выход 5%. **1H ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.43 (с, 3H, CH_3), 4.72 (уш. с, 2H, NH_2), 7.26-7.33 (м, 3H, Tol, H-5'), 7.40-7.45 (м, 2H, Tol), 7.52 (д, 1H, J 7.8 Гц, H-3), 7.77-7.85 (м, 2H, H-4, H-4'), 8.29-8.36 (м, 1H, H-3'), 8.66-8.72 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 262.13 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 78.08, H 5.74, N 16.01. $C_{17}H_{15}N_3$. Вычислено, %: C 78.13, H 5.79, N 16.08.

Получение σ -аддуктов 15b,d,g,h,i,j (общая методика). Соответствующий 1,2,4-триазин **14** (1 ммоль) растворяли в ТФУК (3 мл), а затем добавляли соответствующий тиофен (1 ммоль). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 56 ч. Смесь нейтрализовали водным аммиаком до нейтрального значения pH, продукт экстрагировали хлористым метиленом, растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.

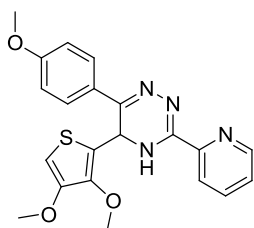


5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (15b). Выход 325 мг (0.86 ммоль, 86%). **1H ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.81 (с, 3H, OCH_3), 4.00 (с, 3H, OCH_3), 6.00 (с, 1H, CH), 6.39 (с, 1H, тиофен), 7.48-7.34 (м, 4H, H-5', Ph), 7.81 (м, 1H, H-4'), 7.95-7.85 (м, 2H, Ph), 8.28 (м, 1H, H-3'), 8.62 (м, 1H, H-6'), 10.31 (с, 1H, NH). **^{13}C ЯМР** ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): 57.6, 61.3, 95.9, 121.6, 126.3, 126.4, 126.6, 129.1 (2C), 129.9, 134.8, 138.0, 141.3, 143.8, 148.9,

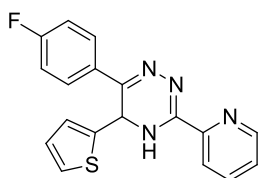


149.9, 150.0, 150.5. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 379.12 $[M + H]^+$.

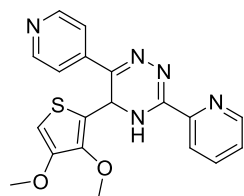
5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (15d). Выход 310 мг (0.79 ммоль, 79%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.38 (с, 3H, CH_3), 3.81 (с, 3H, OCH_3), 4.03 (с, 3H, OCH_3), 6.01 (с, 1H, CH), 6.40 (с, 1H, тиофен), 7.17-7.23 (м, 2H, Tol), 7.37-7.44 (м, 1H, H-5'), 7.74-7.85 (м, 3H, Tol, H-4'), 8.24-8.30 (м, 1H, H-3'), 8.58-8.64 (м, 1H, H-6'), 10.31 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 21.3, 57.6, 61.3, 95.9, 121.6, 126.2 (2C), 126.4, 126.6, 129.7 (2C), 132.0, 138.0, 139.6, 143.8, 148.9, 150.0 (2C), 150.5. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 393.14 $[M + H]^+$.



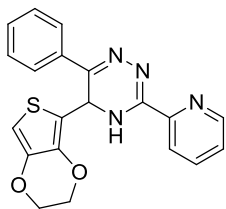
5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (15g). Выход 310 мг (0.76 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.81 (с, 3H, OCH_3), 3.84 (с, 3H, OCH_3), 4.02 (с, 3H, OCH_3), 6.00 (с, 1H, CH), 6.36 (с, 1H, тиофен), 6.86-6.95 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.37-7.44 (м, 1H, H-5'), 7.75-7.89 (м, 3H, H-4', 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.23-8.30 (м, 1H, H-3'), 8.61 (м, 1H, H-6'), 10.24 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 55.7, 57.6, 61.4, 95.9, 114.5 (2C), 121.6, 126.3, 126.7, 127.1, 127.8 (2C), 138.0, 143.7, 148.9, 150.0 (2C), 150.4, 160.8. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 409.13 $[M + H]^+$.



3-(Пиридин-2-ил)-5-(тиофен-2-ил)-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (15h). Выход 242 мг (0.72 ммоль, 72%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 6.22 (с, 1H, CH), 6.85-6.91 (м, 1H, тиофен), 6.91-6.97 (м, 1H, тиофен), 7.11-7.22 (м, 2H, 4- FC_6H_4), 7.23-7.33 (м, 1H, тиофен), 7.48-7.57 (м, 1H, H-5'), 7.86-7.97 (м, 3H, 4- FC_6H_4 , H-4'), 8.19-8.24 (м, 1H, H-3'), 8.61-8.67 (м, 1H, H-6'), 11.05 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 337.09 $[M + H]^+$.

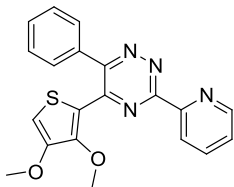


5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(пиридин-4-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (15i). Выход 280 мг (0.74 ммоль, 74%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.75 (с, 3H, OCH_3), 3.86 (с, 3H, OCH_3), 6.27 (с, 1H, CH), 7.51-7.60 (м, 1H, H-5'), 7.67-7.76 (м, 2H, 4-Py), 7.87-8.00 (м, 1H, H-4'), 8.13-8.19 (м, 3H, H-3'), 8.54-8.62 (м, 2H, 4-Py), 8.64-8.71 (м, 1H, H-6'), 11.46 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 380.12 $[M + H]^+$.

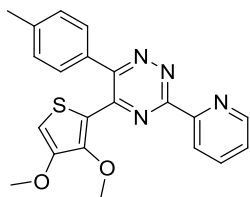


5-(2,3-Дегидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (15j). Выход 327 мг (0.87 ммоль, 87%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 4.12-4.38 (м, 4H, этилендиокситиофен), 6.16 (с, 1H, CH), 6.21 (с, 1H, тиофен), 7.30-7.44 (м, 3H, Ph), 7.52-7.6 (м, 1H, H-5), 7.79-7.87 (м, 2H, Ph), 7.87-7.96 (м, 1H, H-4), 8.16-8.22 (м, 1H, H-3), 8.63-8.71 (м, 1H, H-6), 11.29 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

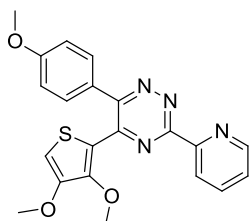
Получение 1,2,4-триазинов 16b,d,g,h,i,j (общая методика). 2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (64 мг, 0.50 ммоль) добавляли к раствору соответствующего 4,5-дигидро-1,2,4-триазина **15b,d,g,h,i,j** (0.55 ммоль) в 1,2-дихлорэтане (20 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом флэш-хроматографии (нейтральный оксид алюминия, элюент – этилацетат).



5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (16b). Выход 178 мг (0.47 ммоль, 86%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.25 (с, 3H, OCH_3), 3.79 (с, 3H, OCH_3), 6.52 (с, 1H, тиофен), 7.43-7.49 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.76-7.80 (м, 2H, Ph), 7.89-7.94 (м, 1H, H-4'), 8.62-8.67 (м, 1H, H-3'), 8.88-8.93 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 58.1, 59.1, 104.1, 118.9, 124.4, 126.2, 128.5, 129.1, 130.3, 136.5, 137.9, 146.5, 149.6, 150.5, 150.7, 152.7, 155.9, 160.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377.11 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

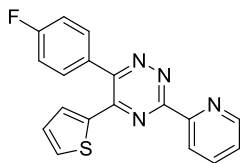


5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*n*-толил)-1,2,4-триазин (16d). Выход 189 мг (0.48 ммоль, 88%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.43 (с, 3H, CH_3), 3.33 (с, 3H, OCH_3), 3.83 (с, 3H, OCH_3), 6.53 (с, 1H, тиофен), 7.24-7.29 (м, 2H, Tol), 7.46-7.54 (м, 1H, H-5'), 7.66-7.74 (м, 2H, Tol), 7.92-7.99 (м, 1H, H-4'), 8.64-8.72 (м, 1H, H-3'), 8.92-8.97 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 21.4, 58.1, 59.3, 103.8, 119.0, 124.3, 126.2, 128.5, 129.7, 133.6, 137.9, 140.1, 146.5, 149.5, 150.5, 150.6, 152.8, 155.9, 160.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 391.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

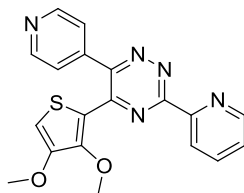


5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (16g). Выход 194 ммоль (0.48 ммоль, 87%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.38 (с, 3H, OCH_3), 3.83 (с, 3H, OCH_3), 3.87 (с, 3H, OCH_3), 6.52 (с, 1H, тиофен), 6.93-7.02 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.43-

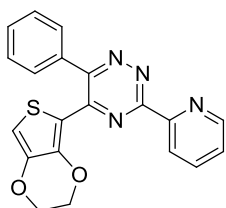
7.51 (м, 1H, H-5'), 7.70-7.80 (м, 2H, CH₃OC₆H₄), 7.89-7.97 (м, 1H, H-4'), 8.60-8.69 (м, 1H, H-3'), 8.81-8.94 (м, 1H, H-6'). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 55.8, 58.1, 59.5, 103.7, 114.6, 119.2, 124.2, 126.1, 128.5, 130.1, 137.9, 146.5, 149.3, 150.5, 150.6, 152.8, 155.6, 159.9, 161.2. **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 407.12 [M + H]⁺.



3-(Пиридин-2-ил)-5-(тиофен-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (16h). Выход 128 мг (0.38 ммоль, 70%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 6.98-7.04 (м, 1H, тиофен), 7.19-7.28 (м, 3H, тиофен, 4-FC₆H₄), 7.46-7.56 (м, 1H, H-5'), 7.57-7.63 (м, 1H, тиофен), 7.67-7.78 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.91-8.02 (м, 1H, H-4'), 8.61-8.73 (м, 1H, H-3'), 8.90-9.00 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 335.07 [M + H]⁺.

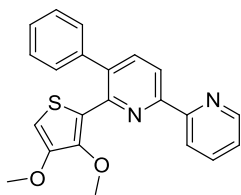


5-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(пиридин-4-ил)-1,2,4-триазин (16i). Выход 162 мг (0.43 ммоль, 78%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 3.34 (с, 3H, OCH₃), 3.83 (с, 3H, OCH₃), 6.62 (с, 1H, тиофен), 7.47-7.56 (м, 1H, H-5'), 7.68-7.78 (м, 2H, 4-Пу), 7.89-8.00 (м, 1H, H-4'), 8.62-8.69 (м, 1H, H-3'), 8.72-8.80 (м, 2H, 4-Пу), 8.91-8.99 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 378.10 [M+H]⁺.

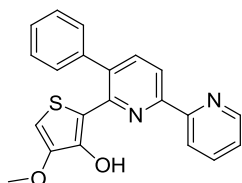


5-(2,3-Дегидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (16j). Выход 134 мг (0.36 ммоль, 65%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.52-3.64 (м, 2H, Этилендиокситиофен), 3.92-4.01 (м, 2H, Этилендиокситиофен), 7.1 (с, 1H, тиофен), 7.46-7.56 (м, 3H, Ph), 7.59-7.74 (м, 3H, Ph, H-5), 8.04-8.14 (м, 1H, H-4), 8.45-8.53 (м, 1H, H-3), 8.83-8.90 (м, 1H, H-6). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 375.09 [M+H]⁺.

Получение 2,2'-бипиридинов 17b,d,g,h,i,j (общая методика). К суспензии соответствующего 1,2,4-триазина **16b,d,g,h,i,j** (0.40 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (15 мл) добавляли 2,5-норборнадиен (3.15 ммоль). Полученную смесь перемешивали в автоклаве в атмосфере аргона при температуре 215°C в течение 20 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент – 1,2-дихлорметан:этилацетат (9:1)).



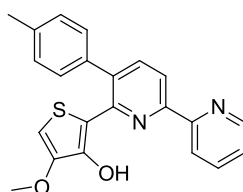
6-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (17b). Выход 15 мг (0.04 ммоль, 10%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 3.35 (с, 3H, OCH₃), 3.81 (с, 3H, OCH₃), 6.29 (с, 1H, тиофен), 7.29-7.39 (м, 6H, Ph, H-5'), 7.84-7.88 (м, 2H, H-3, H-4'), 8.45 (д, *J* 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.56 (д,



J 7.9 Гц, 1H, H-3'), 8.70 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 57.2, 59.6, 97.1, 119.8, 121.5, 123.5, 123.8, 127.5, 128.34, 128.67, 136.89, 137.35, 139.27, 139.77, 144.0, 149.1, 149.2, 150.2, 154.3, 155.7. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 375.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: С 70.51, Н 4.79, N 7.38. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 70.57, Н 4.85, N 7.48.

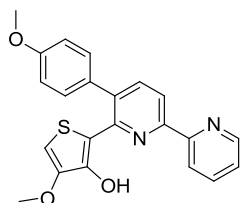
4-Метокси-2-(5-фенил-[2,2'-бипиридин]-6-ил)тиофен-3-ол (18b).

Выход 65 мг (0.18 ммоль, 45%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.87 (с, 3H, OCH_3), 6.08 (с, 1H, тиофен), 7.28-7.44 (м, 3H, Ph), 7.50-7.55 (м, 3H, Ph, H-5'), 7.73 (д, J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.88 (м, 1H, H-4'), 8.20-8.24 (м, 2H, H-4, H-3'), 8.78 (д, J 4.6 Гц, 1H, H-6'), 14.66 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 57.4, 99.1, 117.4, 119.7, 120.7, 121.5, 123.8, 124.2, 127.5, 128.3, 128.6, 128.9, 130.3, 137.3, 139.3, 140.7, 149.1, 149.7, 150.9. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 361.10 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: С 69.90, Н 4.43, N 7.72. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 69.98, Н 4.47, N 7.77.



4-Метокси-2-(5-(*p*-толил)-[2,2'-бипиридин]-6-ил)тиофен-3-ол (19d).

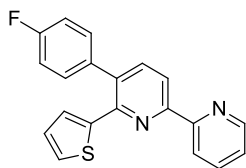
Выход 112 мг (0.3 ммоль, 75%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.50 (с, 3H, CH_3), 3.87 (с, 3H, OCH_3), 6.08 (с, 1H, тиофен), 7.28-7.33 (м, 4H, Tol), 7.41-7.43 (м, 1H, H-5'), 7.72 (д, J 8.0 Гц, 1H, H-4), 7.90 (м, 1H, H-4'), 8.22-8.24 (м, 2H, H-3, H-3'), 8.78 (м, 1H, H-6'), 14.67 (уш.с., 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 21.5, 57.3, 99.0, 108.6, 117.4, 120.7, 124.2, 129.3, 130.1, 133.7, 134.5, 137.3, 138.9, 140.8, 147.5, 149.7, 150.8, 152.1, 152.2, 154.5. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 375.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: С 70.49, Н 4.78, N 7.41. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 70.57, Н 4.85, N 7.48.



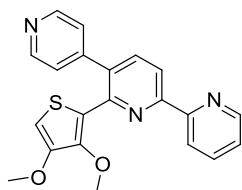
4-Метокси-2-(5-(4-метоксифенил)-[2,2'-бипиридин]-6-ил)тиофен-3-ол (19g).

Выход 140 мг (0.36 ммоль, 90%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.88 (с, 3H, OCH_3), 3.93 (с, 3H, OCH_3), 6.09 (с, 1H, тиофен), 7.04 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.33 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.38-7.41 (м, 1H, H-5'), 7.72 (д, J 8.0 Гц, 1H, H-4), 7.86-7.89 (м, 1H, H-4'), 8.18-8.23 (м, 2H, H-3, H-3'), 8.77-8.78 (м, 1H, H-6'), 14.67 (уш.с., 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 55.4, 57.3, 99.0, 108.6, 114.0, 117.4, 120.67, 124.1, 129.6, 131.5, 133.4, 137.3, 141.0, 147.6, 149.7, 150.8, 152.1, 152.3, 154.5, 160.3. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 391.11 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

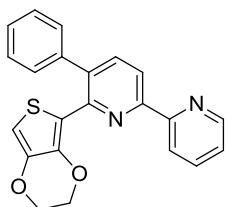
Найдено, %: С 67.61, Н 4.60, N 7.09. $C_{22}H_{18}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 67.67, Н 4.65, N 7.17.



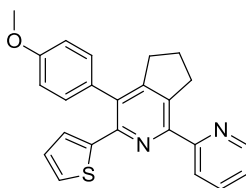
6-(Тиофен-2-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (17h). Выход 106 мг (0.32 ммоль, 80%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 6.63-6.69 (м, 1H, тиофен), 6.84-6.92 (м, 1H, тиофен), 7.10-7.21 (м, 2H, 4- FC_6H_4), 7.30-7.43 (м, 4H, H-5', тиофен, 4- FC_6H_4), 7.70 (д, 1H, 3J 8.1 Гц, H-3), 7.84-7.94 (м, 1H, H-4'), 8.37 (д, 1H, 3J 8.1 Гц, H-4), 8.58-8.66 (м, 1H, H-3'), 8.68-8.76 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): -113.90. **Масс-спектр**, m/z ($I_{отн}$, %): 333.08 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 72.22, Н 3.89, N 8.35. $C_{20}H_{13}FN_2S$. Вычислено, %: С 72.27, Н 3.94, N 8.43.



6-(3,4-Диметокситиофен-2-ил)-[2,2':5',4''-терпиридин] (17i). Выход 112 мг (0.3 ммоль, 75%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.34 (с, 3H, OCH_3), 3.80 (с, 3H, OCH_3), 6.33 (с, 1H, тиофен), 7.29-7.30 (м, 2H, 4-Рy), 7.33-7.35 (м, 1H, H-5'), 7.82-7.85 (м, 2H, H-4', H-4), 8.47 (д, J 8.1 Гц, 1H, H-3), 8.54 (м, 1H, H-3'), 7.59-7.60 (м, 2H, 4-Рy), 8.70 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 57.3, 59.3, 97.9, 119.7, 121.6, 122.8, 123.2, 124.1, 125.2, 134.4, 136.9, 138.9, 144.1, 147.9, 149.1, 149.2, 149.8, 150.1, 150.3, 155.3, 155.5. **Масс-спектр**, m/z ($I_{отн}$, %): 376.11 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 67.12, Н 4.51, N 11.15. $C_{21}H_{17}N_3O_2S$. Вычислено, %: С 67.18, Н 4.56, N 11.19.



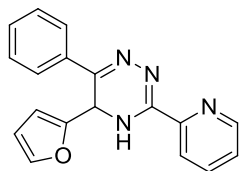
6-(2,3-Дигидроотиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (17j). Выход 111 мг (0.3 ммоль, 75%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.41-3.58 (м, 2H, Этилендиокситиофен), 3.83-4.00 (м, 2H, Этилендиокситиофен), 6.47 (с, 1H, тиофен), 7.30-7.44 (м, 6H, Ph, H-5'), 7.81-7.90 (м, 2H, H-4', H-3), 8.42 (д, 1H, 3J 8 Гц, H-4), 8.56-8.61 (м, 1H, H-3'), 8.68-8.73 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , ppm): 64.0, 64.2, 101.2, 117.6, 119.3, 121.5, 123.8, 127.1, 128.0, 128.5, 136.6, 136.9, 138.3, 139.3, 140.5, 141.3, 148.8, 149.1, 154.4, 155.7. **Масс-спектр**, m/z ($I_{отн}$, %): 373.1 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 70.90, Н 4.28, N 7.48. $C_{22}H_{16}N_2O_2S$. Вычислено, %: С 70.95, Н 4.33, N 7.52.



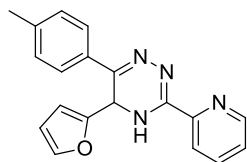
4-(4-Метоксифенил)-1-(пиридил-2-ил)-3-(тиофен-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (18b). Смесь триазина **16e** (1 ммоль) и 0.79 мл (5 ммоль) 1-морфолиноциклопентена перемешивали при 190 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч. Затем

добавляли дополнительную порцию 1-морфолиноциклопентена (1.5 ммоль), и смесь нагревали еще в течение часа. Реакционную массу обрабатывали ацетонитрилом, полученный осадок отфильтровывали. Аналитический образец получали перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 195 мг (0.51 ммоль, 51%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.04–2.15 (м, 2H, 6- CH_2), 2.65–2.75 (м, 2H, 7- CH_2), 3.50–3.60 (м, 2H, 5- CH_2), 3.91 (с, 3H, OCH_3), 6.47–6.55 (м, 1H, тиофен), 6.78–6.86 (м, 1H, тиофен), 6.98–7.06 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.16–7.33 (м, 4H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, тиофен, H-5'), 7.86 (т.д, 1H, J 7.6 Гц, J 1.6 Гц, H-4'), 8.51 (д, 1H, J 7.7 Гц, H-3'), 8.71 (д, 1H, J 4.2 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 385.13 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 74.95, H 5.20, N 7.22. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 74.97, H 5.24, N 7.29.

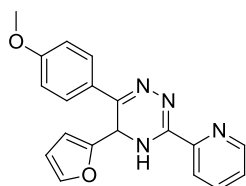
Получение σ^{H} -аддуктов 20а-с (общая методика). Соответствующий 1,2,4-триазин **14** (1 ммоль) растворяли в ТФУК (3 мл), а затем добавляли фуран (1 ммоль). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 56 ч. Смесь нейтрализовали водным аммиаком до нейтрального значения pH, продукт экстрагировали хлористым метиленом, растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.



3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-5-(фуран-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (20a). Выход 199 мг (0.66 ммоль, 66%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 6.09 (с, 1H, CH), 6.20–6.25 (м, 1H, фурил), 6.28–6.34 (м, 1H, фурил), 7.35–7.51 (м, 4H, Ph, фурил), 7.51–7.59 (м, 1H, H-5'), 7.80–7.90 (м, 2H, Ph), 7.90–7.99 (м, 1H, H-4'), 8.17–8.25 (м, 1H, H-3'), 8.63–8.71 (м, 1H, H-6'), 11.25 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

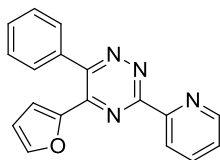


3-(Пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-5-(фуран-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (20b). Выход 193 мг (0.61 ммоль, 61%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.39 (с, 1H, CH_3), 6.11 (с, 1H, CH), 6.18–6.25 (м, 1H, фурил), 6.25–6.31 (м, 1H, фурил), 7.17–7.24 (м, 2H, Tol), 7.33–7.39 (м, 1H, фурил), 7.39–7.45 (м, 1H, H-5'), 7.72–7.72 (м, 2H, Tol), 7.79–7.86 (м, 1H, H-4'), 8.25–8.33 (м, 1H, H-3'), 8.55–8.64 (м, 1H, H-6'), 10.29 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 317.14 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

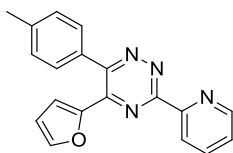


6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-5-(фуран-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (20с). Выход 226 мг (0.68 ммоль, 68%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.81 (с, 1H, CH_3O), 6.02 (с, 1H, CH), 6.14-6.23 (м, 1H, фурил), 6.25-6.34 (м, 1H, фурил), 6.88-7.00 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.39-7.49 (м, 1H, фурил), 7.50-7.55 (м, 1H, H-5'), 7.72-7.83 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.87-7.98 (м, 1H, H-4'), 8.13-8.25 (м, 1H, H-3'), 8.60-8.67 (м, 1H, H-6'), 10.91 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 333.13 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

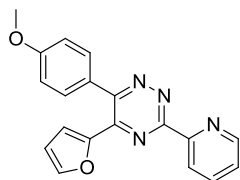
Получение 1,2,4-триазинов 21а-с (общая методика). 2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (64 мг, 0.50 ммоль) добавляли к раствору соответствующего 4,5-дигидро-1,2,4-триазина **20а-с** (0.55 ммоль) в 1,2-дихлорэтаноле (20 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом флэш-хроматографии (нейтральный оксид алюминия, элюент – этилацетат).



3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (21а). Выход 115 мг (0.39 ммоль, 70 %). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.41-6.49 (м, 1H, фурил), 6.67-6.74 (м, 1H, фурил), 7.46-7.60 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.60-7.64 (м, 1H, фурил), 7.64-7.71 (м, 2H, Ph), 7.92-7.99 (м, 1H, H-4'), 8.67-8.74 (м, 1H, H-3'), 8.91-8.98 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 301.10 $[\text{M} + \text{H}]^+$.



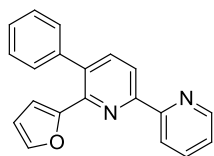
3-(Пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (21b). Выход 112 мг (0.36 ммоль, 65 %). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.50 (с, 3H, CH_3), 6.42-6.54 (м, 1H, фурил), 6.74-6.82 (м, 1H, фурил), 7.32-7.41 (м, 2H, Tol), 7.47-7.55 (м, 1H, H-5'), 7.56-7.63 (м, 2H, Tol), 7.62-7.69 (м, 1H, фурил), 7.91-8.01 (м, 1H, H-4'), 8.68-8.77 (м, 1H, H-3'), 8.91-8.99 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$.



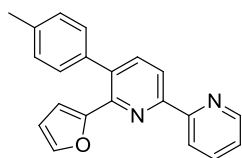
6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (21с). Выход 147 мг (0.44 ммоль, 81%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.93 (с, 3H, CH_3O), 6.43-6.54 (м, 1H, фурил), 6.82-6.88 (м, 1H, фурил), 7.03-7.11 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.46-7.53 (м, 1H, H-5'), 7.60-7.71 (м, 3H, фурил, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.89-7.99 (м, 1H, H-4'), 8.67-8.76 (м, 1H, H-3'), 8.90-8.99 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 331.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Получение (2,2'-би)пиридинов 22а-с (общая методика). К суспензии

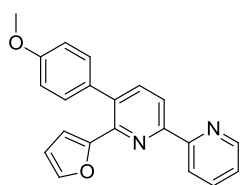
соответствующего 1,2,4-триазина **21a-c** (0.40 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (15 мл) добавляли 2,5-норборнадиен (3.15 ммоль). Полученную смесь перемешивали в автоклаве в атмосфере аргона при температуре 215°C в течение 20 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент – 1,2-дихлорметан:этилацетат (9:1)).



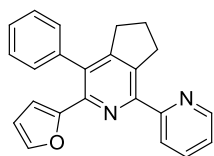
5-Фенил-6-(фуран-2-ил)-2,2'-бипиридин (22a). Выход 78 мг (0.26 ммоль, 66%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, δ , м.д.): 6.24-6.30 (м, 1H, фурил), 6.30-6.36 (м, 1H, фурил), 7.31-7.36 (м, 3H, фурил, Ph), 7.36-7.46 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.75 (д, 3J 8.2 Гц, 1H, H-3), 7.82-7.89 (м, 1H, H-4'), 8.36 (д, 3J 8.2 Гц, 1H, H-4), 8.57-8.62 (м, 1H, H-3'), 8.68-8.72 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298.13 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 80.52, H 4.73, N 9.39. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 80.48, H 4.66, N 9.32.



5-(n-Толил)-6-(фуран-2-ил)-2,2'-бипиридин (22b). Выход 88 мг (0.28 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.46 (с, 3H, CH_3), 6.29-6.34 (м, 1H, фурил), 6.34-6.41 (м, 1H, фурил), 7.22-7.26 (м, 4H, Tol), 7.32-7.38 (м, 1H, H-5'), 7.42-7.48 (м, 1H, фурил), 7.76 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3), 7.83-7.92 (м, 1H, H-4'), 8.37 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.59-8.65 (м, 1H, H-3'), 8.70-8.76 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 312.15 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 80.69, H 5.10, N 8.92. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 80.75, H 5.16, N 8.97.



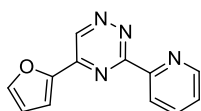
5-(4-Метоксифенил)-6-(фуран-2-ил)-2,2'-бипиридин (22c). Выход 92 мг (0.28 ммоль, 70%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, δ , м.д.): 3.83 (с, 3H, CH_3O), 6.40-6.46 (м, 1H, фурил), 6.49-6.55 (м, 1H, фурил), 6.96-7.05 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.23-7.31 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.46-7.53 (м, 1H, H-5'), 7.65-7.70 (м, 1H, фурил), 7.85 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.96-8.04 (м, 1H, H-4'), 8.35 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.49-8.54 (м, 1H, H-3'), 8.70-8.76 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 329.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 76.75, H 4.88, N 8.47. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 76.81, H 4.91, N 8.53.



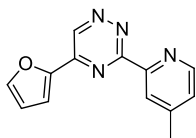
1-(Пиридил-2-ил)-4-фенил-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (23a). Смесь триазина **21a** (0.3 ммоль) и 0.24 мл (1.5 ммоль) 1-морфолиноциклопентена перемешивают при 190 °C в атмосфере аргона в течение 1 ч. Затем была добавлена дополнительная порция 1-морфолиноциклопентена (0.75 ммоль), и

смесь перемешивалась еще в течение часа. Реакционную массу обрабатывали ацетонитрилом, полученный осадок отфильтровали. Аналитический образец получали перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 40 мг (0.12 ммоль, 39%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 1.98–2.12 (м, 2H, 6-CH₂), 2.63–2.75 (м, 2H, 7-CH₂), 3.41–3.57 (м, 2H, 5-CH₂), 5.95–6.04 (м, 1H, фурил), 6.26–6.38 (м, 1H, фурил), 7.19–7.32 (м, 2H, Ph), 7.36–7.54 (м, 5H, Ph, фурил, H-5), 7.86–8.00 (м, 1H, H-4), 8.36–8.51 (м, 1H, H-4), 8.61–8.71 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 339.15 [M+H]⁺. Найдено, %: C 81.60, H 5.29, N 8.25. C₂₃H₁₈N₂O. Вычислено, %: C 81.63, H 5.36, N 8.28.

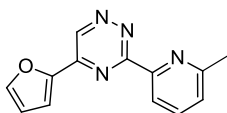
Получение 1,2,4-триазинов 24a-f,i,m (Общая методика). Смесь соответствующего глиоксаля **28** (6 ммоль) и амидразона **29** (8.4 ммоль) кипятили в этаноле (35 мл) в течение 10 ч. Продукт выделяли из полученной смеси методом колоночной хроматографии (элюент ДХМ:EtOAc (3:1), R_f = 0.4). Растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт был использован на следующей стадии без дополнительной отчистки.



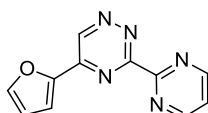
3-(Пиридин-2-ил)-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (24a). Выход 954 мг (4.26 ммоль, 71%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 6.77–6.82 (м, 1H, фурил), 7.54–7.59 (м, 1H, H-5'), 7.77–7.81 (м, 1H, фурил), 7.97–8.05 (м, 2H, фурил, H-4'), 8.48–8.56 (м, 1H, H-3'), 8.80–8.85 (м, 1H, H-6'), 9.69 (с, 1H, H-6). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 225.07 [M+H]⁺.



3-(4-Метилпиридин-2-ил)-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (24b). Выход 799 мг (3.36 ммоль, 56%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 2.53 (с, 3H, CH₃), 6.76–6.84 (м, 1H, фурил), 7.36–7.43 (м, 1H, фурил), 7.77–7.82 (м, 1H, Py), 8.04–8.11 (м, 1H, фурил), 8.29–8.35 (м, 1H, Py), 8.61–8.70 (м, 1H, Py), 9.70 (с, 1H, H-6). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 239.09 [M+H]⁺.

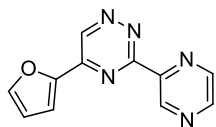


3-(6-Метилпиридин-2-ил)-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (24c). Выход 999 мг (4.20 ммоль, 70%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 2.79 (с, 3H, CH₃), 6.67–6.74 (м, 1H, фурил), 7.34–7.40 (м, 1H, фурил), 7.65–7.70 (м, 1H, H-5'), 7.74–7.79 (м, 1H, фурил), 7.80–7.86 (м, 1H, H-4'), 8.37–8.45 (м, 1H, H-3'), 9.59 (с, 1H, H-6). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 239.09 [M+H]⁺.

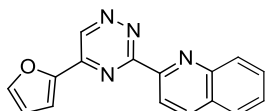


3-(Пиримидин-2-ил)-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (24d). Выход 904 мг (4.02 ммоль, 67%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 6.76–6.89 (м,

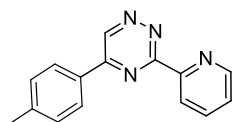
1H, фурил), 7.71 (т, 1H, 3J 4.5 Гц, Н-5'), 7.76-7.82 (м, 1H, фурил), 8.06-8.11 (м, 1H, фурил), 9.07 (д, 2H, 3J 5.0 Гц, Н-4', Н-6'), 9.81 (с, 1H, Н-6). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226.07 $[M+H]^+$.



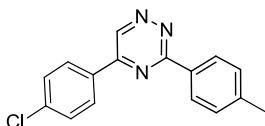
3-(Пиразин-2-ил)-5-(фуран-2-ил)-1,2,4-триазин (24e). Выход 877 мг (3.9 ммоль, 65%). **^1H ЯМР** ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 6.81-6.88 (м, 1H, фурил), 7.81-7.88 (м, 1H, фурил), 8.08-8.15 (м, 1H, фурил), 8.82-8.92 (м, 2H, Н-5', Н-6'), 9.65 (с, 1H, Н-3'), 9.78 (с, 1H, Н-6). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226.07 $[M+H]^+$.



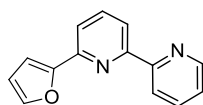
5-(Фуран-2-ил)-3-(хинолин-2-ил)-1,2,4-триазин (24f). Выход 1068 мг (3.9 ммоль, 65%). **^1H ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 6.72-6.77 (м, 1H, фурил), 7.63-7.70 (м, 1H, хинолин), 7.74-7.79 (м, 1H, фурил), 7.79-7.88 (м, 2H, фурил, хинолин), 7.92-8.00 (м, 1H, хинолин), 8.37-8.48 (м, 2H, хинолин), 8.69-8.78 (м, 1H, хинолин), 9.66 (с, 1H, Н-6). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 275.09 $[M+H]^+$.



3-(Пиридин-2-ил)-5-(*p*-толил)-1,2,4-триазин (24i). Выход 1116 мг (4.5 ммоль, 75%). **^1H ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.49 (с, 1H, CH_3), 7.38-7.45 (м, 2H, Tol), 7.49-7.54 (м, 1H, Н-5'), 7.93-8.00 (м, 1H, Н-4'), 8.21-8.26 (м, 2H, Tol), 8.66-8.72 (м, 1H, Н-3'), 8.93-8.98 (м, 1H, Н-6'), 9.71 (с, 1H, Н-6). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 249.11 $[M+H]^+$.



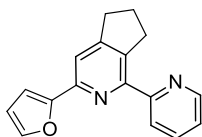
3-(*p*-Толил)-5-(4-хлорфенил)-1,2,4-триазин (24m). Выход 1264 мг (4.5 ммоль, 75%). **^1H ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.49 (с, 1H, CH_3), 7.38-7.48 (м, 2H, Tol), 7.56-7.64 (м, 2H, 4- ClC_6H_4), 8.30-8.40 (м, 2H, Tol), 8.54-8.64 (м, 2H, 4- ClC_6H_4), 9.93 (с, 1H, Н-6). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 282.08 $[M+H]^+$.



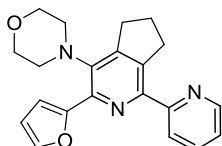
6-(Фурил-2-ил)-2,2'-бипиридин (25a). К раствору триазина **24a** (100 мг, 0.45 ммоль) в *o*-ксилоле (20 мл) был добавлен 2,5-норборнадиен (0.227 мл, 2.23 ммоль), полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 20 ч. После была добавлена дополнительная порция 2,5-норборнадиена (0.227 мл, 2.23 ммоль) и реакционную смесь кипятили еще 20 ч. Растворитель был удален при пониженном давлении, продукт выделен с помощью колоночной хроматографии (силикагель, элюент ДХМ:этилацетат (9:1). Выход 57 мг (0.26 ммоль, 58%). **^1H ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 6.55-6.61 (м, 1H, фурил), 7.18-7.23 (м, 1H, фурил), 7.31-7.37 (м, 1H, Н-5'),

7.54-7.60 (м, 1H, фурил), 7.74 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.80-7.91 (м, 2H, H-4', H-5), 8.32 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.52-8.60 (м, 1H, H-3'), 8.66-8.74 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 223.08 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 75.61, H 4.49, N 12.55. $C_{14}H_{10}N_2O$. Вычислено, %: C 75.66, H 4.54, N 12.60.

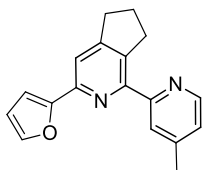
Получение (2,2'-би)пиридинов 26 и 27 (общая методика). Смесь триазина **24a-p** (1 ммоль) и 0.79 мл (5 ммоль) 1-морфолиноциклопентена перемешивали при 200 °C в атмосфере аргона в течение 2 ч. Затем была добавлена дополнительная порция 1-морфолиноциклопентена (2.5 ммоль), и смесь перемешивалась еще в течение часа. Продукт выделяли из полученной смеси методом колоночной хроматографии (элюент ДХМ:EtOAc (9:1)). Растворитель удаляли при пониженном давлении. Аналитически чистый образец был получен путем перекристаллизации из MeCN.



1-(Пиридин-2-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26a). Выход 141 мг (0.51 ммоль, 54%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.10–2.20 (м, 2H, 6-CH₂), 2.97-3.05 (м, 2H, 7-CH₂), 3.41-3.51 (м, 2H, 5-CH₂), 6.53-6.58 (м, 1H, фурил), 7.07-7.15 (м, 1H, фурил), 7.26-7.32 (м, 1H, H-5'), 7.53-7.57 (м, 1H, фурил), 7.66 (с, 1H, H-4), 7.80-7.87 (м, 1H, H-4'), 8.35-8.42 (м, 1H, H-3'), 8.68-8.74 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 263.11 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 77.80, H 5.32, N 10.66. $C_{17}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: C 77.84, H 5.38, N 10.68.

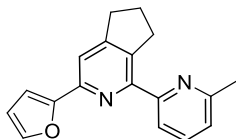


4-(Морфолин-4-ил)-1-(пиридин-2-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (27a). Выход 72 мг (0.21 ммоль, 21%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.10–2.20 (м, 2H, 6-CH₂), 3.05-3.18 (м, 6H, морфолин, 7-CH₂), 3.34-3.44 (м, 2H, 5-CH₂), 3.80-3.95 (м, 4H, морфолин), 6.52-6.59 (м, 1H, фурил), 7.22-7.28 (м, 1H, H-5'), 7.33-7.39 (м, 1H, фурил), 7.58-7.62 (м, 1H, фурил), 7.78-7.86 (м, 1H, H-4'), 8.25-8.30 (м, 1H, H-3'), 8.64-8.71 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 348.17 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 72.55, H 6.02, N 10.06. $C_{21}H_{21}N_3O_2$. Вычислено, %: C 72.60, H 6.09, N 12.10.

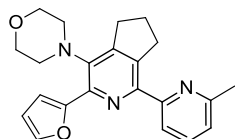


1-(4-Метилпиридин-2-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26b). Выход 135 мг (0.49 ммоль, 49%). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 2.06–2.17 (м, 2H, 6-CH₂), 2.49 (с, 1H, CH₃), 2.94-3.04 (м, 2H, 7-CH₂), 3.37-3.45 (м, 2H, 5-CH₂), 6.56-6.61 (м, 1H,

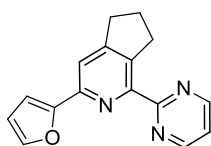
фурил), 7.08-7.23 (м, 2H, фурил, Py), 7.63 (с, 1H, H-4), 7.66-7.71 (м, 1H, фурил), 8.17-8.23 (м, 1H, Py), 8.47-8.53 (м, 1H, Py). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277.13 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 78.20, H 5.79, N 10.08. $C_{18}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: C 78.24, H 5.84, N 10.14.



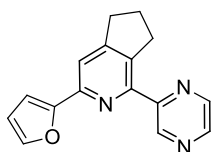
1-(6-Метилпиридин-2-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26с). Выход 127 мг (0.46 ммоль, 46%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.08–2.19 (м, 2H, 6- CH_2), 2.64 (с, 1H, CH_3), 2.96-3.04 (м, 2H, 7- CH_2), 3.40-3.50 (м, 2H, 5- CH_2), 6.51-6.58 (м, 1H, фурил), 7.08-7.12 (м, 1H, фурил), 7.15 (д, 1H, 3J 7.5 Гц, H-3'), 7.51-7.56 (м, 1H, фурил), 7.63 (с, 1H, H-4), 8.69-8.75 (м, 1H, H-4'), 8.14 (д, 1H, 3J 7.5 Гц, H-5'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277.13 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 78.18, H 5.77, N 10.08. $C_{18}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: C 78.24, H 5.84, N 10.14.



1-(6-Метилпиридин-2-ил)-4-(морфолин-4-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (27с). Выход 61 мг (0.17 ммоль, 17%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.10–2.20 (м, 2H, 6- CH_2), 2.62 (с, 1H, CH_3), 3.06-3.17 (м, 6H, морфолин, 7- CH_2), 3.34-3.41 (м, 2H, 5- CH_2), 3.85-3.95 (м, 4H, морфолин), 6.37-6.43 (м, 1H, фурил), 6.52-6.57 (м, 1H, фурил), 7.13 (д, 1H, 3J 7.5 Гц, H-3'), 7.58-7.61 (м, 1H, фурил), 7.67-7.73 (м, 1H, H-4'), 8.02 (д, 1H, 3J 7.5 Гц, H-5'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 73.05, H 6.35, N 11.57. $C_{22}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: C 73.11, H 6.41, N 11.63.

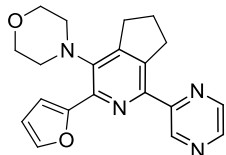


1-(Пиримидин-2-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26d). Выход 134 мг (0.51 ммоль, 51%). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 2.06–2.18 (м, 2H, 6- CH_2), 2.99-3.10 (м, 2H, 7- CH_2), 3.21-3.31 (м, 2H, 5- CH_2), 6.54-6.63 (м, 1H, фурил), 7.02-7.11 (м, 1H, фурил), 7.50 (т, 1H, 3J 4.5 Гц, H-5'), 7.67-7.71 (м, 1H, фурил), 7.72 (с, 1H, H-4), 8.95 (д, 2H, 3J 5.3 Гц, H-4', H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 264.11 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 72.96, H 4.94, N 15.89. $C_{16}H_{13}N_3O$. Вычислено, %: C 72.99, H 4.98, N 15.96.

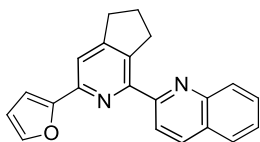


1-(Пиразин-2-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26е). Выход 155 мг (0.59 ммоль, 59%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.12–2.23 (м, 2H, 6- CH_2), 3.00-3.07 (м, 2H, 7- CH_2), 3.37-3.47 (м, 2H, 5- CH_2), 6.55-6.60 (м, 1H, фурил), 7.12-7.18 (м,

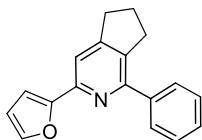
1H, фурил), 7.52-7.58 (м, 1H, фурил), 7.70 (с, 1H, Н-4), 8.53-8.66 (м, 2H, Н-5', Н-6'), 9.67 (с, 1H, Н-3'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 264.11 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 72.94, Н 4.90, N 15.88. $C_{16}H_{13}N_3O$. Вычислено, %: С 72.99, Н 4.98, N 15.96.



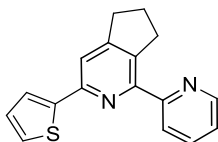
4-(Морфолин-4-ил)-1-(пиразин-2-ил)-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (27e). Выход 77 мг (0.22 ммоль, 22%). **1H ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.11–2.21 (м, 2H, 6-CH₂), 3.08-3.16 (м, 6H, морфолин, 7-CH₂), 3.33-3.39 (м, 2H, 5-CH₂), 3.82-3.90 (м, 4H, морфолин), 6.54-6.59 (м, 1H, фурил), 7.32-7.37 (м, 1H, фурил), 7.59-7.63 (м, 1H, фурил), 8.49-8.62 (м, 2H, Н-5', Н-6'), 9.55 (с, 1H, Н-3'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 349.16 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 68.95, Н 5.79, N 16.08. $C_{20}H_{20}N_4O_2$. Вычислено, %: С 68.90, Н 5.75, N 16.03.



3-(Фуран-2-ил)-1-(хинолин-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26f). Выход 165 мг (0.53 ммоль, 53%). **1H ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.15–2.25 (м, 2H, 6-CH₂), 3.03-3.11 (м, 2H, 7-CH₂), 3.63-3.71 (м, 2H, 5-CH₂), 6.56-6.60 (м, 1H, фурил), 7.15-7.20 (м, 1H, фурил), 7.53-7.63 (м, 2H, фурил, хинолин), 7.70 (с, 1H, Н-4), 7.72-7.79 (м, 1H, хинолин), 7.85-7.89 (м, 1H, хинолин), 8.14-8.21 (м, 1H, хинолин), 8.27-8.32 (м, 1H, хинолин), 8.57-8.64 (м, 1H, хинолин). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313.13 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 77.80, Н 5.32, N 10.66. $C_{21}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: С 80.75, Н 5.16, N 8.97.

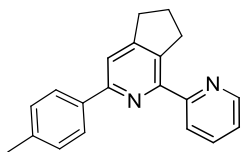


1-Фенил-3-(фуран-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26g). Выход 157 мг (0.60 ммоль, 60%). **1H ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.09–2.18 (м, 2H, 6-CH₂), 2.99-3.07 (м, 2H, 7-CH₂), 3.11-3.18 (м, 2H, 5-CH₂), 6.51-6.57 (м, 1H, фурил), 7.07-7.14 (м, 1H, фурил), 7.37-7.56 (м, 4H, Ph, фурил), 7.60 (с, 1H, Н-4), 7.83-7.94 (м, 2H, Ph). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 262.12 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 82.66, Н 5.75, N 5.30. $C_{18}H_{15}NO$. Вычислено, %: С 82.73, Н 5.79, N 5.36.



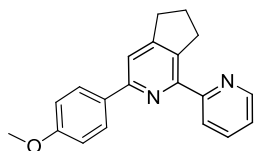
1-(Пиридин-2-ил)-3-(тиофен-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26h). Выход 144 мг (0.52 ммоль, 52%). **1H ЯМР** ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.10–2.23 (м, 2H, 6-CH₂), 2.94-3.07 (м, 2H, 7-CH₂), 3.40-3.56 (м, 2H, 5-CH₂), 6.53-6.58 (м, 1H, тиофен), 7.10-7.19 (м, 1H, тиофен), 7.29-7.33 (м, 1H, тиофен), 7.34-7.42 (м, 1H, Н-5'), 7.55-7.66 (м, 2H, Н-4, тиофен), 7.80-7.89 (м, 1H, Н-4'), 8.40-8.51 (м,

1H, H-3'), 8.64-8.73 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279.09 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 73.30, H 5.02, N 10.03. $C_{17}H_{14}N_2S$. Вычислено, %: C 73.35, H 5.07, N 10.06.



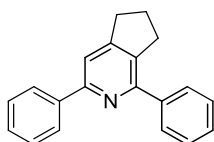
1-(Пиридин-2-ил)-3-(*n*-толил)-6,7-дигидро-5H-

циклопента[с]пиридин (26i). Выход 160 мг (0.56 ммоль, 56%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.12–2.19 (м, 2H, 6-CH₂), 2.45 (с, 1H, CH₃), 2.98-3.06 (м, 2H, 7-CH₂), 3.45-3.54 (м, 2H, 5-CH₂), 7.25-7.35 (м, 3H, H-5', Tol), 7.67 (с, 1H, H-4), 7.81-7.88 (м, 1H, H-4'), 8.03-8.08 (м, 2H, Tol), 8.46-8.53 (м, 1H, H-3'), 8.69-8.76 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 287.15 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 83.81, H 6.29, N 9.72. $C_{20}H_{18}N_2$. Вычислено, %: C 83.88, H 6.34, N 9.78.

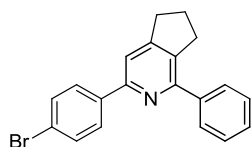


3-(4-Метоксифенил)-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5H-

циклопента[с]пиридин (26j). Выход 145 мг (0.48 ммоль, 48%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.10–2.22 (м, 2H, 6-CH₂), 2.98-3.06 (м, 2H, 7-CH₂), 3.42-3.52 (м, 2H, 5-CH₂), 3.90 (с, 1H, CH₃O), 6.99-7.07 (м, 2H, 4-CH₃C₆H₄), 7.28-7.35 (м, 1H, H-5'), 7.64 (с, 1H, H-4), 7.81-7.90 (м, 1H, H-4'), 8.04-8.15 (м, 2H, 4-CH₃C₆H₄), 8.44-8.51 (м, 1H, H-3'), 8.67-8.75 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303.15 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 79.40, H 5.98, N 9.24. $C_{20}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: C 79.44, H 6.00, N 9.26.



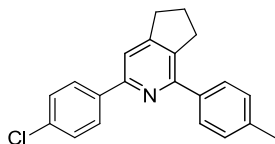
1,3-Дифенил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин (26k). Выход 168 мг (0.62 ммоль, 62%). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 2.09–2.19 (м, 2H, 6-CH₂), 3.01-3.08 (м, 2H, 7-CH₂), 3.14-3.21 (м, 2H, 5-CH₂), 7.34-7.53 (м, 6H, Ph), 7.75 (с, 1H, H-4), 7.86-7.92 (м, 2H, Ph), 8.07-8.16 (м, 2H, Ph). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 272.14 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 88.48, H 6.29, N 5.10. $C_{20}H_{17}N$. Вычислено, %: C 88.52, H 6.31, N 5.16.



3-(4-Бромфенил)-1-(фенил)-6,7-дигидро-5H-

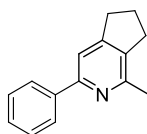
циклопента[с]пиридин (26l). Выход 174 мг (0.50 ммоль, 50%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.10–2.23 (м, 2H, 6-CH₂), 3.01-3.10 (м, 2H, 7-CH₂), 3.13-3.24 (м, 2H, 5-CH₂), 7.39-7.47 (м, 1H, Ph), 7.47-7.55 (м, 2H, Ph), 7.57-7.64 (м, 3H, H-4, 4-BrC₆H₄), 7.89-7.96 (м, 2H, Ph), 7.98-8.05 (м, 2H, 4-BrC₆H₄). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350.05 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 68.51, H 4.55, N 3.96. $C_{20}H_{16}NBr$. Вычислено, %: C

68.58, H 4.60, N 4.00.



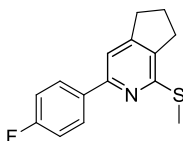
1-(*n*-Толил)-3-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-5*H*-

циклопента[с]пиридин (26m). Выход 185 мг (0.58 ммоль, 58%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 2.10–2.21 (м, 2H, 6-CH₂), 2.43(с, 3H, CH₃), 3.00–3.08 (м, 2H, 7-CH₂), 3.11–3.20 (м, 2H, 5-CH₂), 7.29–7.34 (м, 2H, Tol), 7.44–7.50 (м, 2H, 4-ClC₆H₄), 7.63 (с, 1H, H-4), 7.86–7.93 (м, 2H, Tol), 7.97–8.05 (м, 2H, 4-ClC₆H₄). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 320.12 [M+H]⁺. Найдено, %: C 78.81, H 5.65, N 4.32. C₂₁H₁₈NCl. Вычислено, %: C 78.86, H 5.67, N 4.38.



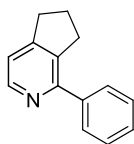
1-Метил-3-(4-фенил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[с]пиридин

(26n). Выход 96 мг (0.46 ммоль, 46%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 2.10–2.24 (м, 2H, 6-CH₂), 2.57 (с, 3H, CH₃), 2.86–2.96 (м, 2H, 7-CH₂), 2.96–3.05 (м, 2H, 5-CH₂), 7.34–7.42 (м, 1H, Ph), 7.42–7.51 (м, 3H, Ph, H-4), 7.92–8.02 (м, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 210.12 [M+H]⁺. Найдено, %: C 86.05, H 7.18, N 6.63. C₁₅H₁₅N. Вычислено, %: C 86.08, H 7.22, N 6.69.



1-(Метилтио)-3-(4-фторфенил)-6,7-дигидро-5*H*-

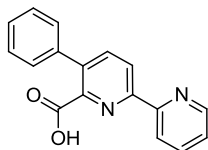
циклопента[с]пиридин (26o). Выход 132 мг (0.51 ммоль, 51%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 2.09–2.21 (м, 2H, 6-CH₂), 2.74–2.82 (м, 2H, 7-CH₂), 2.93–3.02 (м, 2H, 5-CH₂), 3.10 (с, 3H, CH₃), 7.13–7.23 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.48 (с, 1H, H-4), 8.05–8.14 (м, 2H, 4-FC₆H₄). ¹⁹F ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): -113.63. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 260.09 [M+H]⁺. Найдено, %: C 69.45, H 5.40, N 5.36. C₁₅H₁₄FNS. Вычислено, %: C 69.47, H 5.44, N 5.40.



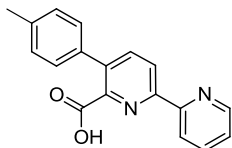
1-Фенил-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[с]пиридин (26p). Выход 91 мг (0.47 ммоль, 47%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 2.01–2.11 (м, 2H, 6-CH₂), 2.93–3.01 (м, 2H, 7-CH₂), 3.06–3.14 (м, 2H, 5-CH₂), 7.11–7.19 (м, 1H, Py), 7.36–7.43 (м, 1H, Ph), 7.44–7.51 (м, 2H, Ph), 7.73–7.81 (м, 2H, Ph), 8.48–8.53 (м, 1H, Py). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 196.11 [M+H]⁺. Найдено, %: C 86.10, H 6.67, N 7.11. C₁₄H₁₃N. Вычислено, %: C 86.12, H 6.71, N 7.17.

Получение 5-арил-(2,2'-бипиридин)-6-карбоновых кислот 30a,b (общая методика). Соответствующий бипиридин **22a,b** (0.7 ммоль) был суспендирован в пиридине (17 мл). К полученной суспензии было добавлено 5 мл раствора гидроксида

натрия (85 мг, 2.2 ммоль) в воде и порциями в течение 2 ч был добавлен перманганат калия (336 мг, 2.2 ммоль). После добавления последней порции перманганата калия смесь кипятили 10 мин, после чего была добавлена вода, и смесь нагревалась до обесцвечивания. Полученная суспензия была отфильтрована, осадок промыт водой, фильтрат упарен при пониженном давлении. Остаток был повторно растворен в воде и отфильтрован в нагретом виде. Далее была проведена экстракция хлористым метиленом (3×10 мл), значение pH водного слоя было доведено до кислых значений добавлением соляной кислоты, выпавший осадок отфильтрован.

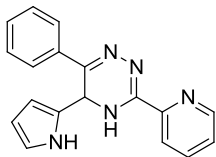


5-Фенил-2,2'-бипиридин-6-карбоновая кислота (30a). Выход 106 мг (0.39 ммоль, 55%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.38-7.55 (м, 6H, Ph, H-5'), 7.88-8.00 (м, 2H, H-4', H-3), 8.39 (д, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.57-8.65 (м, 1H, H-3'), 8.80-8.88 (м, 1H, H-6'), 11.10 (уш.с., 1H, OH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277.09 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

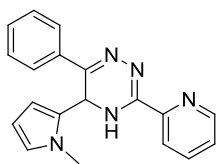


5-(*p*-Толил)-2,2'-бипиридин-6-карбоновая кислота (30b). Выход 183 мг (0.63 ммоль, 90%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.37 (с, 3H, CH_3), 7.28-7.33 (м, 2H, Tol), 7.38-7.43 (м, 2H, Tol), 7.52-7.5 (м, 1H, H-5'), 8.01-8.08 (м, 2H, H-4', H-3), 8.41-8.46 (м, 1H, H-3'), 8.53 (д, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.72-8.77 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 291.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

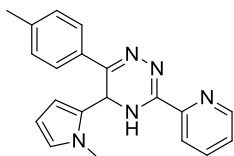
Получение σ -аддуктов 31a-j (общая методика). Соответствующий 1,2,4-триазин **14** (1 ммоль) суспендировали в 1,2-дихлорэтано (30 мл), а затем добавляли соответствующий пиррол (1 ммоль) и трифторуксусную кислоту (3 ммоль). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов. Смесь промывали водным раствором карбоната натрия, растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.



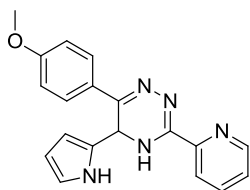
5-(1H-Пиррол-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31a). Выход 289 мг (0.96 ммоль, 96%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 5.79-5.86 (м, 2H, пиррол), 5.86-5.95 (м, 1H, пиррол), 6.57 (с, 1H, CH), 7.29-7.45 (м, 3H, Ph), 7.46-7.54 (м, 1H, H-5'), 7.74-7.84 (м, 2H, Ph), 7.85-7.95 (м, 1H, H-4'), 8.12-8.23 (м, 1H, H-3'), 8.58-8.67 (м, 1H, H-6'), 10.77 (с, 1H, NH), 10.78 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302.14 $[\text{M} + \text{H}]^+$.



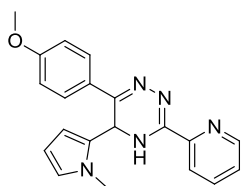
5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31b). Выход 264 мг (0.84 ммоль, 84%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.96 (с, 3H, CH_3), 5.72-5.83 (м, 2H, пиррол), 6.12 (с, 1H, CH), 6.63-6.67 (м, 1H, пиррол), 7.37-7.44 (м, 3H, Ph), 7.54-7.60 (м, 1H, H-5'), 7.74-7.82 (м, 2H, Ph), 7.92-8.00 (м, 1H, H-4'), 8.21-8.30 (м, 1H, H-3'), 8.66-8.73 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 316.16 $[\text{M} + \text{H}]^+$.



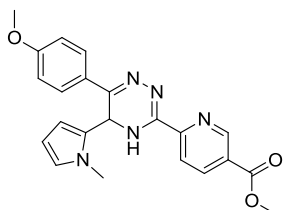
5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31c). Выход 273 мг (0.83 ммоль, 83%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.51 (с, 3H, CH_3), 3.92 (с, 3H, CH_3), 5.86-5.95 (м, 2H, пиррол), 6.36 (с, 1H, CH), 6.82-6.89 (м, 1H, пиррол), 7.29-7.35 (м, 2H, Tol), 7.74-7.81 (м, 2H, Tol), 7.79-7.87 (м, 1H, H-5'), 8.16-8.23 (м, 1H, H-4'), 8.26-8.31 (м, 1H, H-3'), 8.83-8.92 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 330.17 $[\text{M} + \text{H}]^+$.



6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-5-(1H-пиррол-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31d). Выход 265 мг (0.80 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.80 (с, 3H, CH_3O), 5.77-5.91 (м, 3H, CH, пиррол), 6.54-6.60 (м, 1H, пиррол), 6.87-6.94 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.45-7.59 (м, 1H, H-5'), 7.67-7.78 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.84-7.94 (м, 1H, H-4'), 8.14-8.21 (м, 1H, H-3'), 8.58-8.65 (м, 1H, H-6'), 10.62 (с, 1H, NH), 10.71 (с, 1H, NH (пиррол)). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 332.15 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

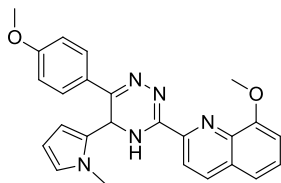


5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31e). Выход 286 мг (0.83 ммоль, 83%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.83 (с, 3H, CH_3), 3.95 (с, 3H, CH_3O), 5.84-5.91 (м, 2H, пиррол), 6.29-6.36 (м, 1H, CH), 6.76-6.82 (м, 1H, пиррол), 6.98-7.05 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.72-7.85 (м, 3H, H-5', 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.08-8.18 (м, 1H, H-4'), 8.29-8.34 (м, 1H, H-3'), 8.80-8.86 (м, 1H, H-6'), 13.46 (уш.с., 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346.16 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

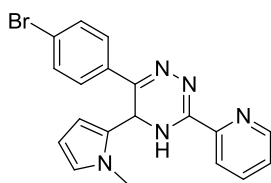


5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-6-[6-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил]-метилловый эфир никотиновой кислоты (31f). Выход 310 мг (0.80 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.83 (с, 3H, CH_3), 3.98 (с, 6H, OCH_3), 5.84-5.85 (м, 2H, пиррол), 6.28 (с, 1H,

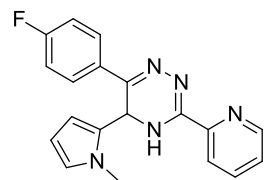
CH), 6.70-6.71 (м, 1H, пиррол), 6.95-6.97 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.76-7.78 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 8.47-8.51 (м, 2H, H-4', H-3'), 9.22 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 389.15 [M + H]⁺.



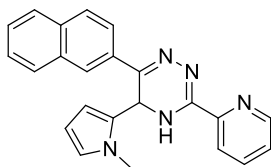
8-Метокси-2-[6-(4-метоксифенил)-5-(1-метил-1H-пиррол-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил]-хинолин (31g). Выход 278 мг (0.89 ммоль, 89%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 3.81-4.06 (м, 9H, CH₃, OCH₃), 5.91-5.94 (м, 2H, пиррол), 6.38 (с, 1H, CH), 6.87 (м, 1H, пиррол), 7.04-7.07 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.40 (м, 1H, хинолин), 7.67 (м, 1H, хинолин), 7.75 (м, 1H, хинолин), 7.82-7.85 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 8.17-8.19 (м, 1H, хинолин), 8.68 (м, 1H, хинолин). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 426.19 [M + H]⁺.



6-(4-Бромфенил)-5-(1-метил-1H-пиррол-2-ил)-3-пиридин-2-ил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31h). Выход 310 мг (0.79 ммоль, 79%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 3.93 (с, 3H, CH₃), 5.74-5.79 (м, 2H, пиррол), 6.14 (с, 1H, CH), 6.64 (м, 1H, пиррол), 7.52-7.58 (м, 3H, 4-BrC₆H₄), 7.69-7.72 (м, 2H, 4-BrC₆H₄, H-5'), 7.93-7.97 (м, 1H, ³J 7.6 Гц, H-4'), 8.24 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.67 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 394.07 [M+H]⁺.



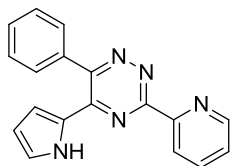
5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-3-пиридин-2-ил-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31i). Выход 299 мг (0.90 ммоль, 90%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 3.94 (с, 3H, CH₃), 5.77-5.81 (м, 2H, пиррол), 6.16 (с, 1H, CH), 6.65 (м, 1H, пиррол), 7.12-7.17 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.58-7.61 (м, 1H, H-5'), 7.81-7.84 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.95-7.99 (м, 1H, ³J 7.6 Гц, H-4'), 8.25 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.69 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 334.15 [M+H]⁺.



5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-6-(нафталин-2-ил)-3-пиридин-2-ил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (31j). Выход 339 мг (0.93 ммоль, 93%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 4.01 (с, 3H, CH₃), 5.79-5.83 (м, 2H, пиррол), 6.40 (с, 1H, CH), 6.68 (м, 1H, пиррол), 7.50-7.52 (м, 2H, нафталин), 7.63-7.64 (м, 1H, H-5'), 7.85-8.12 (м, 5H, нафталин), 8.20 (м, 1H, H-4'), 8.31 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.73 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 366.17 [M+H]⁺.

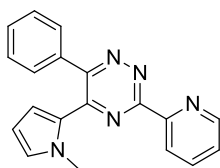
Получение 1,2,4-триазинов 32а-ј (общая методика). 2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (64 мг, 0.50 ммоль) добавляли к раствору соответствующего 4,5-дигидро-

1,2,4-триазина **31a-j** (0.55 ммоль) в 1,2-дихлорэтано (20 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом флэш-хроматографии (нейтральный оксид алюминия, элюент – этилацетат).



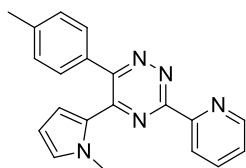
3-(Пиридин-2-ил)-5-(1H-пиррол-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин

(32a). Выход 146 мг (0.49 ммоль, 89%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 5.70-5.82 (м, 1H, пиррол), 5.96-6.07 (м, 1H, пиррол), 7.02-7.13 (м, 1H, пиррол), 7.47-7.69 (м, 6H, Ph, H-5'), 7.97-8.09 (м, 1H, H-4'), 8.69-8.78 (м, 1H, H-3'), 8.79-8.87 (м, 1H, H-6'), 11.99 (с, 1H, NH). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 300.12 [M + H]⁺.



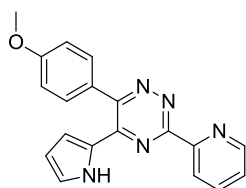
5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин

(32b). Выход 165 мг (0.528 ммоль, 96%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 4.20 (с, 3H, CH₃), 5.87-5.98 (м, 2H, пиррол), 6.96-7.03 (м, 1H, пиррол), 7.45-7.58 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.61-7.73 (м, 2H, Ph), 7.95-8.03 (м, 1H, H-4'), 8.48-8.57 (м, 1H, H-3'), 8.78-8.85 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 314.14 [M + H]⁺.



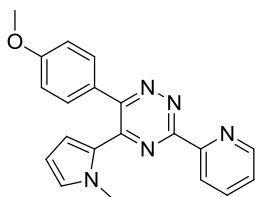
5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*p*-толил)-1,2,4-триазин

(32c). Выход 162 мг (0.49 ммоль, 90%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 2.44 (с, 3H, CH₃ (Tol)), 4.13 (с, 3H, CH₃), 5.92-6.00 (м, 2H, пиррол), 7.05-7.13 (м, 1H, пиррол), 7.29-7.35 (м, 2H, Tol), 7.53-7.65 (м, 3H, Tol, H-5'), 8.00-8.10 (м, 1H, H-4'), 8.47-8.52 (м, 1H, H-3'), 8.81-8.87 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 328.16 [M + H]⁺.



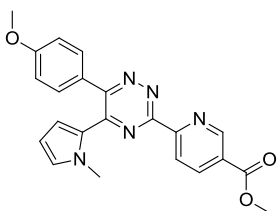
6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-5-(1H-пиррол-2-ил)-1,2,4-триазин

(32d). Выход 168 мг (0.51 ммоль, 93%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.92 (с, 3H, CH₃O), 5.93-6.09 (м, 2H, пиррол), 7.02-7.16 (м, 3H, пиррол, 4-CH₃OC₆H₄), 7.54-7.67 (м, 3H, H-5', 4-CH₃OC₆H₄), 8.00-8.11 (м, 1H, H-4'), 8.71-8.80 (м, 1H, H-3'), 8.81-8.87 (м, 1H, H-6'), 11.98 (с, 1H, NH). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 330.14 [M + H]⁺.



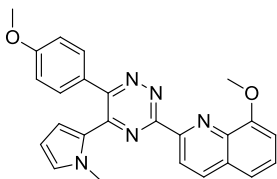
5-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин

(32e). Выход 160 мг (0.47 ммоль, 85%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.88 (с, 3H, CH₃), 4.12 (с, 3H, CH₃O), 5.93-6.07 (м, 2H, пиррол), 6.98-7.13 (м, 3H, пиррол, 4-CH₃OC₆H₄), 7.54-7.66 (м, 3H, H-5', 4-CH₃OC₆H₄), 7.99-8.09 (м, 1H, H-4'), 8.45-8.53 (м, 1H, H-3'), 8.79-8.86 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 344.15 [M + H]⁺.



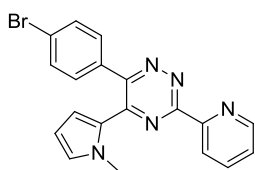
6-[6-(4-Метоксифенил)-5-(1-метил-1*H*-пиррол-2-ил)-1,2,4-триазин-3-ил]-метилловый эфир никотиновой кислоты (32f).

Выход 156 мг (0.39 ммоль, 71%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.87 (с, 3H, CH₃), 3.98 (с, 3H, OCH₃), 4.15 (с, 3H, OCH₃), 5.94-5.96 (м, 1H, пиррол), 6.06-6.08 (м, 1H, пиррол), 6.98-7.00 (м, 3H, 4-CH₃OC₆H₄, пиррол), 7.61-7.64 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 8.48-8.50 (м, 1H, Н-4'), 8.62 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, Н-3'), 9.31 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, Н-6'). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 402.16 [M + H]⁺.



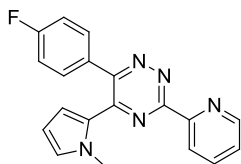
8-Метокси-2-[5-(1-метил-1*H*-пиррол-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазин-3-ил]-хинолин (32g).

Выход 174 мг (0.41 ммоль, 75%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.84 (с, 3H, CH₃), 4.04 (с, 3H, OCH₃), 4.15 (с, 3H, OCH₃), 5.99-6.03 (м, 2H, пиррол), 7.06-7.08 (м, 2H, пиррол, 4-CH₃OC₆H₄), 7.15 (м, 1H, хинолин), 7.28-7.29 (м, 1H, хинолин), 7.62-7.65 (м, 4H, 4-CH₃OC₆H₄, хинолин), 8.55-8.57 (м, 2H, хинолин). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 424.18 [M + H]⁺.



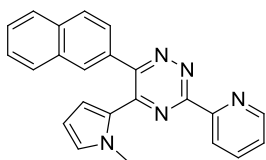
6-(4-Бромфенил)-5-(1-метил-1*H*-пиррол-2-ил)-3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазин (32h).

Выход 172 мг (0.44 ммоль, 80%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 4.18 (с, 3H, CH₃), 5.95-5.99 (м, 2H, пиррол), 7.02 (м, 1H, пиррол), 7.52-7.65 (м, 5H, 4-BrC₆H₄, Н-5'), 7.97-8.01 (м, 1H, ³J 7.6 Гц, Н-4'), 8.50 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, Н-3'), 8.81 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, Н-6'). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 392.05 [M+H]⁺.



5-(1-Метил-1*H*-пиррол-2-ил)-3-пиридин-2-ил-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (32i).

Выход 156 мг (0.47 ммоль, 86%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 4.18 (с, 3H, CH₃), 5.93-5.95 (м, 2H, пиррол), 7.01 (м, 1H, пиррол), 7.21-7.25 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.52-7.55 (м, 1H, Н-5'), 7.70-7.74 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.96-8.00 (м, 1H, ³J 7.6 Гц, Н-4'), 8.50 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, Н-3'), 8.80 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, Н-6'). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 332.13[M+H]⁺.

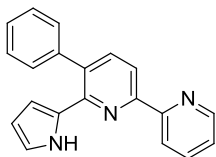


5-(1-Метил-1*H*-пиррол-2-ил)-6-(нафталин-2-ил)-3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазин (32j).

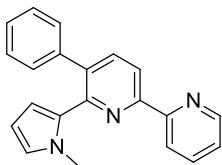
Выход 164 мг (0.45 ммоль, 82%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 4.23 (с, 3H, CH₃), 5.86-5.91 (м, 1H, пиррол), 5.94-5.99 (м, 1H, пиррол), 7.00-7.05 (м, 1H, пиррол), 7.52-7.62 (м, 3H, нафтаген, Н-5'), 7.65-7.71 (м, 1H, нафтаген), 7.90-8.06 (м, 4H, нафтаген, Н-4'), 8.30-8.35 (м, 1H, нафтаген), 8.56 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, Н-

3'), 8.85 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364.15 $[M+H]^+$.

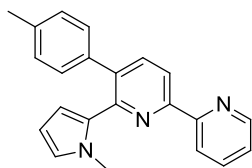
Получение (2,2'-би)пиридинов 33a-j (общая методика). К суспензии соответствующего 1,2,4-триазина **32a-j** (0.40 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (15 мл) добавляли 2,5-норборнадиен (3.15 ммоль). Полученную смесь перемешивали в автоклаве в атмосфере аргона при температуре 215°C в течение 20 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент – 1,2-дихлорметан:этилацетат (9:1)).



6-(1H-Пиррол-2-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (33a). Выход 91 мг (0.31 ммоль, 77%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 5.21-5.25 (м, 1H, пиррол), 5.85-5.89 (м, 1H, пиррол), 6.85-6.90 (м, 1H, пиррол), 7.35-7.41 (м, 2H, Ph), 7.43-7.54 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.67 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.97-8.03 (м, 1H, H-4'), 8.22 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.69-8.72 (м, 1H, H-3'), 8.92-8.95 (м, 1H, H-6'), 11.49 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 110.0, 111.2, 117.4, 119.1, 121.0, 123.7, 127.9, 128.7, 129.2, 130.6, 133.8, 136.8, 139.7, 140.3, 147.3, 149.2, 153.9, 156.1. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298.13 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 80.75, H 5.04, N 14.07. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 80.78, H 5.08, N 14.13.

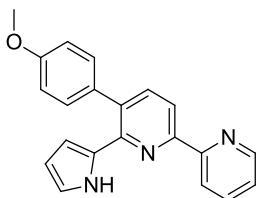


6-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (33b). Выход 98 мг (0.32 ммоль, 79%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.78 (с, 3H, CH_3), 5.62-5.66 (м, 1H, пиррол), 5.82-5.87 (м, 1H, пиррол), 6.64-6.68 (м, 1H, пиррол), 7.22-7.36 (м, 5H, Ph), 7.36-7.42 (м, 1H, H-5'), 7.82-7.94 (м, 2H, H-4', H-3), 8.38 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.44-8.49 (м, 1H, H-3'), 8.64-8.70 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , ppm): 35.7, 107.5, 112.9, 118.6, 121.3, 123.7, 123.9, 127.3, 128.3, 129.1, 131.7, 136.7, 136.8, 139.2, 140.2, 149.1, 149.5, 154.2, 156.1. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 312.15 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 80.97, H 5.44, N 13.42. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 81.00, H 5.50, N 13.49.



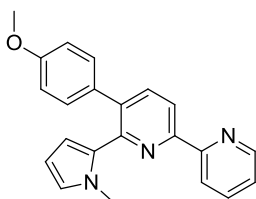
6-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (33c). Выход 110 мг (0.34 ммоль, 85%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.37 (с, 3H, CH_3 (Tol)), 3.74 (с, 3H, CH_3), 5.63-5.69 (м, 1H, пиррол), 5.84-5.89 (м, 1H, пиррол), 6.67-6.71 (м, 1H, пиррол), 7.10-7.14 (м, 4H, Tol), 7.38-7.43 (м, 1H, H-5'), 7.83 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.87-7.93 (м, 1H, H-4'), 8.35 (д, 3J 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.42-8.46 (м, 1H, H-3'), 8.65-8.70 (м,

1H, H-6'). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 21.2, 35.6, 107.4, 112.7, 118.6, 121.3, 123.6, 123.8, 128.9, 129.1, 131.9, 136.7, 136.8, 137.1, 137.1, 139.1, 149.1, 149.5, 153.9, 156.2. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 326.17 [M + H]⁺. Найдено, %: C 81.12, H 5.81, N 12.85. C₂₂H₁₉N₃. Вычислено, %: C 81.20, H 5.89, N 12.91.



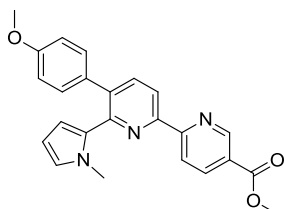
5-(4-Метоксифенил)-6-(1H-пиррол-2-ил)-2,2'-бипиридин (33d).

Выход 99 мг (0.30 ммоль, 76%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 3.86 (с, 3H, CH₃O), 5.33-5.40 (м, 1H, пиррол), 5.85-5.91 (м, 1H, пиррол), 6.80-6.87 (м, 1H, пиррол), 7.00-7.07 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.25-7.33 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.41-7.49 (м, 1H, H-5'), 7.62 (д, ³J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.93-8.02 (м, 1H, H-4'), 8.20 (д, ³J 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.66-8.73 (м, 1H, H-3'), 8.88-8.94 (м, 1H, H-6'), 11.34 (с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 55.4, 110.0, 111.1, 114.2, 117.4, 119.0, 121.0, 123.6, 130.3, 130.7, 132.5, 133.5, 136.8, 139.9, 147.6, 149.2, 153.7, 156.2, 159.5. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 328.14 [M+H]⁺. Найдено, %: C 76.97, H 5.17, N 12.79. C₂₁H₁₇N₃O. Вычислено, %: C 77.04, H 5.23, N 12.84.



6-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (33e).

Выход 97 мг (0.28 ммоль, 71%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 3.73 (с, 3H, CH₃), 3.81 (с, 3H, CH₃O), 5.67-5.76 (м, 1H, пиррол), 5.87-5.93 (м, 1H, пиррол), 6.66-6.75 (м, 1H, пиррол), 6.81-6.92 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.13-7.22 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.37-7.44 (м, 1H, H-5'), 7.84 (д, ³J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.86-7.94 (м, 1H, H-4'), 8.35 (д, ³J 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.42-8.48 (м, 1H, H-3'), 8.65-8.70 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 342.16 [M+H]⁺. Найдено, %: C 77.35, H 5.54, N 12.27. C₂₂H₁₉N₃O. Вычислено, %: C 77.40, H 5.61, N 12.31.

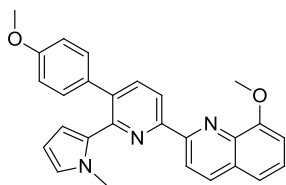


5'-(4-Метоксифенил)-6'-(1-метил-1H-пиррол-2-ил)-2,2'-

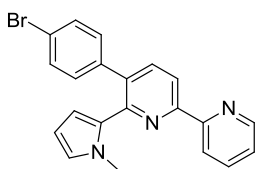
бипиридин-5-метил-эфир карбоновой кислоты (33f). Выход

122 мг (0.31 ммоль, 77%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 3.69 (с, 3H, CH₃), 3.80 (с, 3H, OCH₃), 3.95 (с, 3H, OCH₃), 5.71-5.72 (м, 1H, пиррол), 5.87-5.89 (м, 1H, пиррол), 6.66 (м, 1H, пиррол), 6.83-6.85 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.14-7.16 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.84-7.86 (м, 1H, ³J 7.6 Гц, H-3), 8.36-8.42 (м, 2H, H-4, H-4'), 8.55 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 9.17 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 400.17 [M + H]⁺. Найдено, %: C 72.08, H 5.21, N 10.44. C₂₄H₂₁N₃O₃.

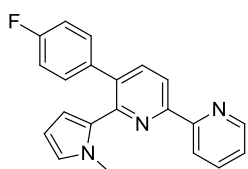
Вычислено, %: С 72.17, Н 5.30, N 10.52.



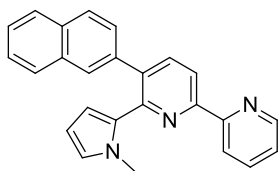
8-Метокси-2-[6-(1-метил-1H-пиррол-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-пиридин-2-ил]-хинолин (33g). Выход 118 мг (0.28 ммоль, 70%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 3.72 (с, 3H, CH₃), 3.79 (с, 3H, OCH₃), 4.06 (с, 3H, OCH₃), 5.71-5.76 (м, 1H, пиррол), 5.91-5.96 (м, 1H, пиррол), 6.79-6.84 (м, 1H, пиррол), 6.91-7.00 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.19-7.32 (м, 3H, хинолин, 4-CH₃OC₆H₄), 7.53-7.62 (м, 2H, хинолин), 7.99 (д, 1H, ³J 8.3 Гц, Н-3), 8.43-8.50 (м, 1H, хинолин), 8.53-8.64 (м, 2H, хинолин, Н-4). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 422.18 [M + H]⁺. Найдено, %: С 76.94, Н 5.50, N 9.97. C₂₇H₂₃N₃O₂. Вычислено, %: С 76.89, Н 5.45, N 9.92.



5-(4-Бромфенил)-6-(1-метил-1H-пиррол-2-ил)-2,2'-бипиридин (33h). Выход 127 мг (0.33 ммоль, 82%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 3.80 (с, 3H, CH₃), 5.63-5.68 (м, 1H, пиррол), 5.86-5.91 (м, 1H, пиррол), 6.68-6.74 (м, 1H, пиррол), 7.16-7.23 (м, 2H, 4-BrC₆H₄), 7.36-7.42 (м, 1H, Н-5'), 7.44-7.51 (м, 2H, 4-BrC₆H₄), 7.82-7.93 (м, 2H, Н-4', Н-3), 8.38 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, Н-4), 8.43-8.48 (м, 1H, Н-3'), 8.65-8.69 (м, 1H, Н-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 390.06 [M + H]⁺. Найдено, %: С 64.60, Н 4.08, N 10.71. C₂₁H₁₆BrN₃. Вычислено, %: С 64.63, Н 4.13, N 10.77.

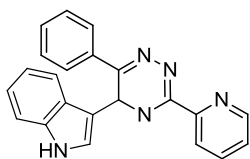


6-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (33i). Выход 102 мг (0.31 ммоль, 78%). ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 3.78 (с, 3H, CH₃), 5.60-5.65 (м, 1H, пиррол), 5.83-5.90 (м, 1H, пиррол), 6.65-6.73 (м, 1H, пиррол), 7.03-7.13 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.23-7.32 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.35-7.45 (м, 1H, Н-5'), 7.82-7.93 (м, 2H, Н-4', Н-3), 8.37 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, Н-4), 8.43-8.48 (м, 1H, Н-3'), 8.64-8.70 (м, 1H, Н-6'). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm): 35.7, 107.5, 112.9, 115.5-115.2 (д, J 21.3 Гц), 118.6, 121.3, 123.7, 124.1, 130.7, 130.7, 131.5, 135.7, 136.1 (д, J 2.9 Гц), 136.9, 139.1, 149.2, 149.5, 154.3, 156.0, 161.0-163.5 (д, J 248.0 Гц). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 330.14 [M + H]⁺. Найдено, %: С 76.51, Н 4.85, N 12.70. C₂₁H₁₆FN₃. Вычислено, %: С 76.58, Н 4.90, N 12.76.

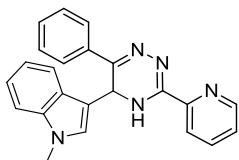


6-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)-5-(нафталин-2-ил)-2,2'-бипиридин (33j). Выход 101 мг (0.28 ммоль, 70%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.81 (с, 3H, CH_3), 5.58-5.65 (м, 1H, пиррол), 5.80-5.86 (м, 1H, пиррол), 6.79-6.84 (м, 1H, пиррол), 7.26-7.32 (м, 1H, нафтален), 7.47-7.59 (м, 3H, нафтален, H-5'), 7.83 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3), 7.87-8.04 (м, 2H, нафтален, H-4'), 8.04-8.13 (м, 3H, нафтален), 8.37-8.51 (м, 2H, H-3', H-3), 8.75 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: C 83.05, H 5.28, N 11.58. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 83.08, H 5.30, N 11.63.

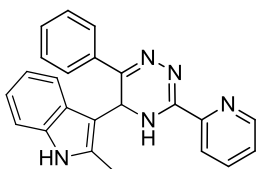
Получение σ -аддуктов 34a-e,i,l-n,r (общая методика). Соответствующий 1,2,4-триазин **14a-e,g-i** (1 ммоль) суспендировали в 1,2-дихлорэтано (30 мл), а затем добавляли соответствующий индол (1 ммоль) и трифторуксусную кислоту (3 ммоль). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов. Смесь промывали водным раствором карбоната натрия, растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.



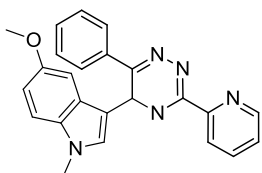
3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (34a). Выход 263 мг (0.75 ммоль, 75%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.22 (с, 1H, CH), 6.98-7.09 (м, 3H, индол), 7.28-7.38 (м, 4H, индол, Ph), 7.40-7.47 (м, 1H, H-5'), 7.76-7.92 (м, 4H, H-4', Ph), 8.12-8.18 (м, 1H, H-3'), 8.56-8.61 (м, 1H, H-6'), 10.64 (с, 1H, NH), 10.76 (с, 1H, NH (индол)). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 352.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



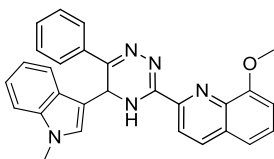
1-Метил-3-(3-пиридин-2-ил-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (34b). Выход 244 мг (0.67 ммоль, 67%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.65 (с, 3H, CH_3), 6.22 (с, 1H, CH), 6.99-7.14 (м, 3H, индол), 7.27-7.35 (м, 4H, Ph, индол), 7.44-7.46 (м, 1H, индол), 7.79-7.89 (м, 4H, H-4', H-5', Ph), 8.12 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.58 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



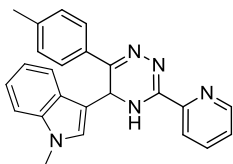
2-Метил-3-(3-пиридин-2-ил-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (34c). Выход 328 мг (0.90 ммоль, 90%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.57 (с, 3H, CH_3), 6.44 (с, 1H, CH), 6.93-6.97 (м, 2H, индол), 7.24-7.26 (м, 1H, индол), 7.35-7.40 (м, 4H, Ph, индол), 7.71-7.82 (м, 3H, Ph, H-5'), 8.06-8.12 (м, 1H, H-4'), 8.34 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.78 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'), 11.25 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



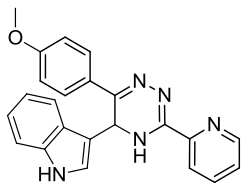
1-Метил-5-метокси-3-(3-пиридин-2-ил-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (34d). Выход 344 мг (0.87 ммоль, 87%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.72 (с, 3H, CH_3), 3.85 (с, 3H, OCH_3), 6.52 (с, 1H, CH), 6.80-6.87 (м, 1H, индол), 7.22-7.32 (м, 2H, индол), 7.39-7.53 (м, 4H, индол, Ph), 7.72-7.80 (м, 1H, H-5'), 7.90-7.99 (м, 2H, Ph), 8.09-8.16 (м, 1H, H-4'), 8.32 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.83 (дд, 1H, 3J 4.3 Гц, H-6'), 13.66 (уш.с., 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 396.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



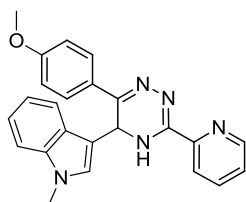
8-Метокси-2-(5-(1-метил-1H-индол-3-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил)хинолин (34e). Выход 382 мг (0.86 ммоль, 86%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.72 (с, 3H, CH_3), 4.05 (с, 3H, OCH_3), 6.55 (с, 1H, CH), 7.16-7.22 (м, 2H, индол), 7.31 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-7 (хинолин)), 7.39-7.48 (м, 5H, Ph, индол), 7.60 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-5 (хинолин)), 7.67 (дд, 1H, J 8.0 Гц, H-6 (хинолин)), 8.90-8.95 (м, 3H, Ph, индол), 8.24 (д, 1H, J 8.4 Гц, H-3 (хинолин)), 8.56-8.58 (м, 1H, J 8.4 Гц, H-4 (хинолин)). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 446.19 $[\text{M} + \text{H}]^+$.



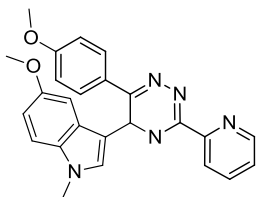
1-Метил-3-(3-пиридин-2-ил-6-*п*-толил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (34i). Выход 349 мг (0.92 ммоль, 92%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.33 (с, 3H, CH_3), 3.75 (с, 3H, NCH_3), 6.58 (с, 1H, CH), 7.14-7.33 (м, 4H, индол, Tol, H-5'), 7.44-7.52 (м, 2H, индол), 7.79-7.91 (м, 4H, индол, Tol, H-4'), 7.14-7.30 (м, 2H, индол, H-3'), 8.86 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'), 13.99 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 380.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



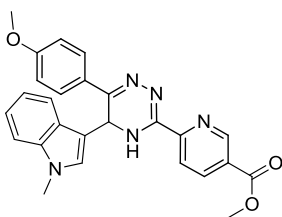
3-[6-(4-Метоксифенил)-3-пиридин-2-ил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил]-1H-индол (34l). Выход 331 мг (0.87 ммоль, 87%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.78 (с, 3H, OCH_3), 6.50 (с, 1H, CH), 6.89-6.91 (м, 2H, индол), 7.06-7.10 (м, 2H, Ph), 7.23-7.24 (м, 1H, индол), 7.35-7.37 (м, 1H, индол), 7.63-7.66 (м, 1H, индол), 7.84-7.87 (м, 3H, Ph, H-5'), 8.03-8.07 (м, 1H, H-4'), 8.35 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.75 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'), 11.26 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 382.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



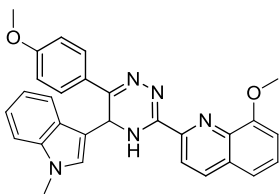
3-[6-(4-Метоксифенил)-3-пиридин-2-ил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил]-1-метил-1*H*-индол (34m). Выход 371 мг (0.94 ммоль, 94%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.72 (с, 3H, CH_3), 3.80 (с, 3H, OCH_3), 6.39 (с, 1H, CH), 6.88-6.90 (м, 2H, индол), 7.10-7.16 (м, 3H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, индол), 7.30-7.32 (м, 1H, индол), 7.57-7.60 (м, 1H, индол), 7.79-7.95 (м, 4H, H-4', H-5', 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.26 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.69 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 396.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



1-Метил-5-метокси-3-(6-(4-метоксифенил)-3-пиридин-2-ил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-1*H*-индол (34n). Выход 276 мг (0.65 ммоль, 65%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.72 (с, 3H, CH_3), 3.81 (с, 3H, OCH_3), 3.85 (с, 3H, OCH_3), 6.50 (с, 1H, CH), 6.81-6.87 (м, 1H, индол), 6.94-7.00 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.21-7.25 (м, 1H, индол), 7.28 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, индол), 7.41-7.45 (м, 1H, индол), 7.73-7.80 (м, 1H, H-5'), 7.85-7.94 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.09-8.16 (м, 1H, H-4'), 8.32 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.84 (дд, 1H, 3J 4.5 Гц, H-6'), 13.96 (уш.с., 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 426.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

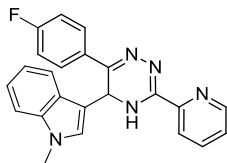


Метил-6-(6-(4-метоксифенил)-5-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил)-пиридин-3-карбоксилат (34p). Выход 312 мг (0.69 ммоль, 69%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.75 (с, 3H, CH_3), 3.79 (с, 3H, OCH_3), 3.95 (с, 3H, OCH_3), 6.52 (с, 1H, CH), 6.94-7.02 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.12-7.26 (м, 2H, индол), 7.36 (с, 1H, индол), 7.39-7.46 (м, 1H, индол), 7.85-7.94 (м, 3H, индол, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.38-8.45 (м, 1H, Py), 8.56-8.62 (м, 1H, Py), 9.22 (с, 1H, H-6'), 13.39 (уш.с., 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 454.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



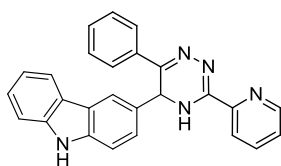
8-Метокси-2-(5-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)-6-метоксифенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил)-хинолин (34q). Выход 413 мг (0.87 ммоль, 87%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.79 (с, 6H, CH_3 , OCH_3), 4.10 (с, 3H, OCH_3), 6.56 (с, 1H, CH), 6.97 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.12-7.24 (м, 3H, индол), 7.30-7.32 (м, 1H, хинолин), 7.40-7.42 (м, 2H, индол), 7.60 (д, 1H, J 8.4 Гц, хинолин), 7.68 (дд, 1H, J 8.4 Гц, хинолин), 7.91 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.25 (д, 1H, J 8.8 Гц, хинолин), 8.58 (д, 1H, J 8.8 Гц, хинолин). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 476.20 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

+ H]⁺.

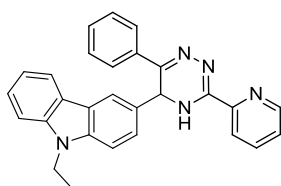


3-[3-Пиридин-2-ил-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил]-1-метил-1H-индол (34r). Выход 318 мг (0.83 ммоль, 83%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.74 (с, 3H, CH₃), 6.48 (с, 1H, CH), 7.11-7.18 (м, 5H, 4-FC₆H₄, индол), 7.33-7.35 (м, 1H, индол), 7.65 (м, 1H, индол), 7.86-7.88 (м, 1H, H-5'), 7.92-7.96 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 8.02 (м, 1H, H-4'), 8.30 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.75 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 384.16 [M+H]⁺.

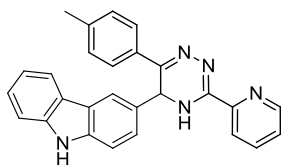
Получение σ^H-аддуктов 34f,g,k,o,t,u (общая методика). Соответствующий 1,2,4-триазин **14a-e,g-l** (1 ммоль) растворяли в ТФУК (3 мл), а затем добавляли соответствующий карбазол (1 ммоль). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 56 часов. Смесь нейтрализовали водным аммиаком до нейтральной pH, продукт экстрагировали хлористым метиленом, растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.



3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (34f). Выход 245 мг (0.61 ммоль, 61%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 6.14 (с, 1H, CH), 7.19-7.25 (м, 1H, карбазол), 7.34-7.45 (м, 7H, карбазол, Ph, H-5'), 7.57-7.65 (м, 1H, карбазол), 7.74-7.80 (м, 1H, H-4'), 7.82-7.90 (м, 2H, Ph), 8.01-8.10 (м, 2H, карбазол), 8.22-8.29 (м, 1H, H-3'), 8.56-8.64 (м, 1H, H-6'), 10.25 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 402.17 [M+H]⁺.

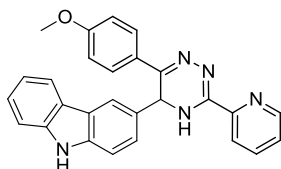


3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-9-этил-9H-карбазол (34g). Выход 365 мг (0.85 ммоль, 85%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 1.34 (т, 3H, ³J 6.0 Гц, CH₃), 4.33-4.43 (м, 2H, CH₂), 6.08 (с, 1H, CH), 7.10-7.18 (м, 1H, карбазол), 7.31-7.43 (м, 4H, карбазол, Ph), 7.43-7.53 (м, 4H, карбазол, H-5'), 7.80-7.91 (м, 3H, Ph, H-4'), 8.00-8.07 (м, 1H, карбазол), 8.09-8.11 (м, 1H, карбазол), 8.13-8.19 (м, 1H, H-3'), 8.58-8.64 (м, 1H, H-6'), 10.93 (уш.с, 1H, NH). **Масс-спектр**, *m/z* (I_{отн}, %): 430.20 [M+H]⁺.

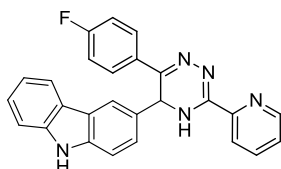


3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-(*n*-толил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (34k). Выход 265 мг (0.64 ммоль, 64%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 2.34 (с, 3H, CH₃), 6.08 (с, 1H, CH), 7.06-7.19 (м, 3H, карбазол, Tol), 7.37-7.47 (м, 4H, карбазол), 7.48-7.54 (м, 1H, H-

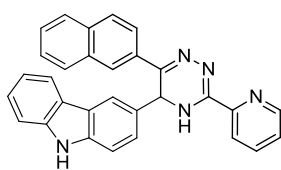
5'), 7.71-7.78 (м, 2H, Tol), 7.86-7.93 (м, 1H, H-4'), 7.95-8.06 (м, 2H, карбазол), 8.18-8.23 (м, 1H, H-3'), 8.61-8.68 (м, 1H, H-6'), 11.07 (с, 1H, NH), 11.11 (с, 1H, NH (карбазол)). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 416.18 $[M+H]^+$.



3-(6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (34o). Выход 289 мг (0.67 ммоль, 67%). **^1H ЯМР** ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 3.78 (с, 3H, CH_3O), 6.01 (с, 1H, CH), 6.84-6.91 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.05-7.12 (м, 1H, карбазол), 7.26-7.33 (м, 1H, карбазол), 7.35-7.51 (м, 4H, карбазол, H-5'), 7.73-7.81 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.83-7.90 (м, 1H, H-4'), 7.96-8.01 (м, 1H, карбазол), 8.01-8.05 (м, 1H, карбазол), 8.12-8.22 (м, 1H, H-3'), 8.57-8.63 (м, 1H, H-6'), 10.68 (уш.с, 1H, NH), 11.05 (с, 1H, NH (карбазол)). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 432.18 $[M+H]^+$.



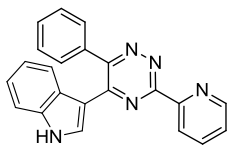
3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (34p). Выход 385 мг (0.92 ммоль, 92%). **^1H ЯМР** ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 6.02 (с, 1H, CH), 7.00-7.14 (м, 3H, 4- FC_6H_4 , карбазол), 7.27-7.34 (м, 1H, карбазол), 7.36-7.50 (м, 4H, карбазол, H-5'), 7.79-7.93 (м, 3H, H-4', 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.95-8.03 (м, 1H, карбазол), 8.02-8.06 (м, 1H, карбазол), 8.11-8.18 (м, 1H, H-3'), 8.56-8.67 (м, 1H, H-6'), 10.80 (уш. с, 1H, NH), 11.06 (с, 1H, NH (карбазол)). **^{19}F ЯМР** ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): -111.90. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 420.16 $[M+H]^+$.



3-(6-(Нафтил-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (34u). Выход 280 мг (0.62 ммоль, 62%). **^1H ЯМР** ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 6.27 (с, 1H, CH), 7.03-7.12 (м, 1H, карбазол), 7.25-7.33 (м, 1H, карбазол), 7.35-7.53 (м, 6H, карбазол, H-5', нафтил), 7.79-7.92 (м, 5H, H-4', нафтил), 7.96-8.02 (м, 1H, карбазол), 8.01-8.13 (м, 1H, карбазол), 8.14-8.21 (м, 2H, нафтил, H-3'), 8.60-8.68 (м, 1H, H-6'), 10.91 (уш. с, 1H, NH), 11.05 (с, 1H, NH (карбазол)). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 452.18 $[M+H]^+$.

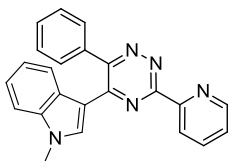
Получение 1,2,4-триазинов 35 (общая методика). 2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (64 мг, 0.50 ммоль) добавляли к раствору соответствующего 4,5-дигидро-1,2,4-триазина **34** (0.55 ммоль) в 1,2-дихлорэтано (20 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Растворитель удаляли при

пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом флэш-хроматографии (нейтральный оксид алюминия, элюент – этилацетат).



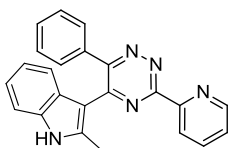
3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (35a).

Выход 177 мг (0.51 ммоль, 92%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.89-6.94 (м, 1H, индол), 7.15-7.23 (м, 2H, индол), 7.37-7.45 (м, 1H, индол), 7.53-7.63 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.68-7.75 (м, 2H, Ph), 7.99-8.08 (м, 1H, H-4'), 8.55-8.62 (м, 1H, H-3'), 8.66-8.73 (м, 1H, индол), 8.87-8.93 (м, 1H, H-6'), 11.72 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



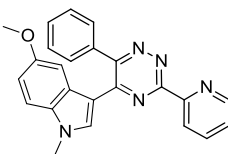
1-Метил-3-(3-пиридин-2-ил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-

индол (35b). Выход 142 мг (0.39 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.65 (с, 3H, CH_3), 6.90 (с, 1H, индол), 7.22-7.28 (м, 2H, Ph), 7.40-7.42 (м, 1H, индол), 7.54-7.58 (м, 4H, Ph, индол), 7.69-7.72 (м, 2H, Ph), 8.00-8.11 (м, 1H, H-5'), 8.57-8.65 (м, 2H, H-3', H-4'), 8.88 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



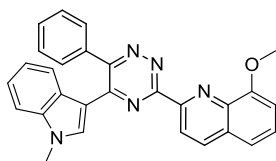
2-Метил-3-(3-пиридин-2-ил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-

индол (35c). Выход 132 мг (0.36 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.52 (с, 3H, CH_3), 6.84-6.92 (м, 1H, индол), 6.98-7.08 (м, 1H, индол), 7.28-7.43 (м, 3H, Ph, индол), 7.51-7.66 (м, 2H, индол, H-5'), 7.70-7.79 (м, 2H, Ph), 7.96-8.07 (м, 1H, H-4'), 8.26-8.36 (м, 1H, индол), 8.55 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.80-8.88 (м, 1H, H-6'), 11.53 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



1-Метил-5-метокси-3-(3-пиридин-2-ил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-

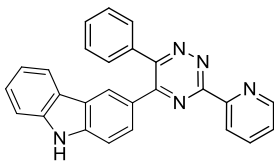
ил)-1H-индол (35d). Выход 160 мг (0.41 ммоль, 74%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.68 (с, 3H, CH_3), 3.92 (с, 3H, OCH_3), 6.82 (с, 1H, индол), 6.85-6.91 (м, 1H, индол), 7.31-7.39 (д, 1H, 3J 8.3 Гц, индол), 7.56-7.65 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.67-7.75 (м, 2H, Ph), 8.02-8.09 (м, 1H, H-4'), 8.51-8.57 (м, 1H, индол), 8.64 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.85 (дд, 1H, 3J 4.3 Гц, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 394.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



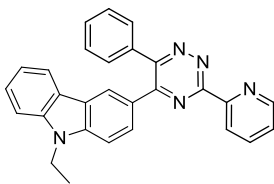
8-Метокси-2-[5-(1-метил-1H-индол-3-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин-

3-ил]хинолин (35e). Выход 195 мг (0.44 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.71 (с, 3H, CH_3), 4.19 (с, 3H, OCH_3), 6.86 (с, 1H, индол), 7.27-7.33 (м, 3H, индол, хинолин), 7.47-7.48 (м, 1H, индол), 7.60-7.63 (м, 5H, Ph, хинолин), 7.73-7.75 (м, 2H, Ph), 8.52 (д, 1H, J 8.4

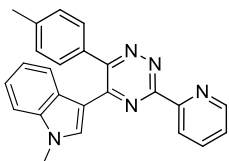
Гц, хинолин), 8.71 (д, 1H, J 8.4 Гц, хинолин), 9.11–9.13 (м, 1H, индол). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 444.18 $[M+H]^+$.



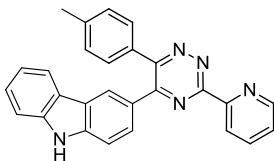
3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (35f). Выход 162 мг (0.41 ммоль, 74%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.11–7.20 (м, 1H, карбазол), 7.32–7.52 (м, 6H, карбазол, Ph), 7.53–7.71 (м, 4H, H-5', Ph, карбазол), 7.88–7.96 (м, 1H, карбазол), 8.00–8.09 (м, 1H, H-4'), 8.43–8.51 (м, 1H, карбазол), 8.59–8.66 (м, 1H, H-3'), 8.84–8.91 (м, 1H, H-6'), 11.41 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 400.15 $[M+H]^+$.



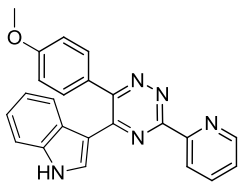
9-Этил-3-(6-Фенил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (35g). Выход 146 мг (0.34 ммоль, 62%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.33 (т, 3H, 3J 6.0 Гц, CH_3), 4.42–4.51 (м, 2H, CH_2), 7.21–7.28 (м, 1H, карбазол), 7.43–7.55 (м, 4H, карбазол, Ph), 7.59–7.74 (м, 6H, Ph, карбазол, H-5'), 8.01–8.07 (м, 1H, карбазол), 8.08–8.17 (м, 1H, H-4'), 8.50–8.56 (м, 1H, карбазол), 8.60–8.67 (м, 1H, H-3'), 8.88–8.93 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 428.18 $[M+H]^+$.



1-Метил-3-(3-пиридин-2-ил-6-п-толил-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (35i). Выход 145 мг (0.38 ммоль, 70%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.44 (с, 3H, CH_3), 3.69 (с, 3H, NCH_3), 7.03 (с, 1H, индол), 7.26–7.30 (м, 2H, индол), 7.38–7.40 (м, 2H, Tol), 7.51–7.53 (м, 1H, индол), 7.59–7.62 (м, 3H, индол, Tol), 8.09 (м, 1H, H-5'), 8.54 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.65 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.90 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378.17 $[M+H]^+$.



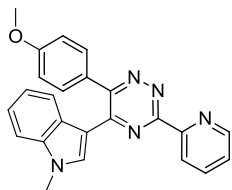
3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-(п-толил)-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (35k). Выход 188 мг (0.46 ммоль, 83%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.35 (с, 3H, CH_3), 7.18–7.28 (м, 3H, карбазол, Tol), 7.40–7.47 (м, 2H, Tol), 7.49–7.58 (м, 4H, карбазол), 7.62–7.68 (м, 1H, H-5'), 8.01–8.13 (м, 2H, H-4', карбазол), 8.54–8.57 (м, 1H, карбазол), 8.59–8.64 (м, 1H, H-3'), 8.86–8.91 (м, 1H, H-6'), 11.64 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 414.17 $[M+H]^+$.



3-[6-(4-Метоксифенил)-3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазин-5-ил]-1H-индол (35l). Выход 154 мг (0.41 ммоль, 74%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.89 (с, 3H, OCH_3), 7.04–7.07 (м, 3H, индол), 7.17–7.19 (м, 2H, Ph), 7.40–7.43 (м, 1H, индол), 7.53–7.56 (м, 1H, индол), 7.64–7.66 (м,

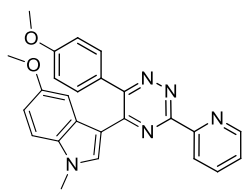
2H, Ph), 8.01-8.02 (м, 1H, H-5'), 8.55-8.57 (м, 1H, H-4'), 8.66 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.87 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'), 11.63 (с, 1H, NH).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 380.15 $[M+H]^+$.



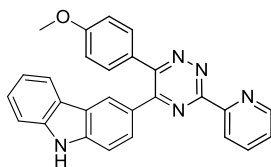
3-[6-(4-Метоксифенил)-3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазин-5-ил]-1-метил-1H-индол (35m). Выход 166 мг (0.42 ммоль, 77%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.75 (с, 3H, CH_3), 3.90 (с, 3H, OCH_3), 7.04-7.10 (м, 3H, индол), 7.21-7.26 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.41-7.43 (м, 1H, индол), 7.53-7.56 (м, 1H, индол), 7.65-7.67 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.99-8.03 (м, 1H, H-5'), 8.55-8.61 (м, 2H, H-3', H-4'), 8.87 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6').

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 394.17 $[M+H]^+$.

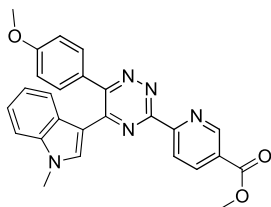


1-Метил-5-метокси-3-(6-(4-метоксифенил)-3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазин-5-ил)-1H-индол (35n). Выход 165 мг (0.39 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.72 (с, 3H, CH_3), 3.91 (с, 6H, OCH_3), 6.83-6.91 (м, 1H, индол), 7.01 (с, 1H, индол), 7.07-7.15 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.34 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, индол), 7.53-7.61 (м, 1H, H-5'), 7.64-7.72 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.98-8.09 (м, 1H, H-4'), 8.49-8.54 (м, 1H, индол), 8.62 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.83 (дд, 1H, 3J 4.5 Гц, H-6').

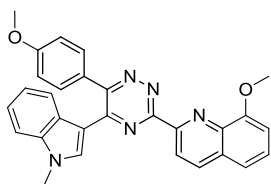
Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 424.17 $[M+H]^+$.



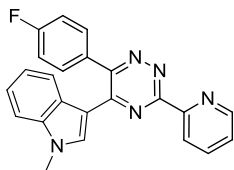
3-(6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин-5-ил)-9H-карбазол (35o). Выход 130 мг (0.30 ммоль, 55%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.83 (с, 3H, CH_3O), 6.88-6.98 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.12-7.23 (м, 1H, карбазол), 7.36-7.46 (м, 2H, карбазол), 7.47-7.53 (м, 1H, карбазол), 7.55-7.65 (м, 4H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, H-5', карбазол), 7.96-8.08 (м, 2H, карбазол, H-4'), 8.54-8.58 (м, 1H, карбазол), 8.58-8.64 (м, 1H, H-3'), 8.8-8.89 (м, 1H, H-6'), 11.45 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 430.16 $[M+H]^+$.



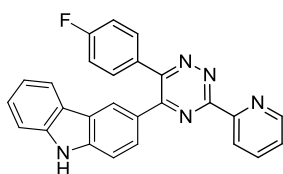
Метил 6-(6-(4-метоксифенил)-5-(1-метил-1H-индол-3-ил)-1,2,4-триазин-3-ил)-пиридин-3-карбоксилат (35p). Выход 191 мг (0.42 ммоль, 77%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.76 (с, 3H, CH_3), 3.91 (с, 3H, OCH_3), 4.00 (с, 3H, OCH_3), 7.06-7.13 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.15 (с, 1H, индол), 7.20-7.35 (м, 2H, индол), 7.45-7.51 (м, 1H, индол), 7.63-7.71 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 8.53-8.58 (м, 1H, Py), 8.58-8.64 (м, 1H, индол), 8.66-8.72 (м, 1H, Py), 9.40 (с, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 452.17 $[M+H]^+$.



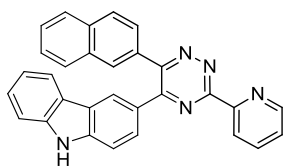
8-Метокси-2-[6-(4-метоксифенил)-5-(1-метил-1*H*-индол-3-ил)-1,2,4-триазин-3-ил]хинолин (35q). Выход 318 мг (0.43 ммоль, 78%). ¹**H ЯМР** (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.73 (с, 3H, CH₃), 3.90 (с, 3H, OCH₃), 4.15 (с, 3H, OCH₃), 7.09 (с, 1H, индол), 7.17 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.34–7.36 (м, 3H, индол, хинолин), 7.54–7.56 (м, 1H, индол), 7.64–7.66 (м, 2H, индол, хинолин), 7.71 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 8.59 (д, 1H, *J* 8.4 Гц, хинолин), 8.69 (д, 1H, *J* 8.4 Гц, хинолин), 9.09–9.12 (м, 1H, индол). **Масс-спектр**, *m/z* (*I*_{отн}, %): 474.19 [*M* + *H*]⁺.



3-[3-(Пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин-5-ил]-1-метил-1*H*-индол (35r). Выход 136 мг (0.36 ммоль, 65%). ¹**H ЯМР** (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.76 (с, 3H, CH₃), 7.08 (с, 1H, индол), 7.22–7.31 (м, 4H, 4-FC₆H₄, индол), 7.42–7.44 (м, 1H, индол), 7.56–7.57 (м, 1H, индол), 7.75–7.79 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.01–7.02 (м, 1H, H-5'), 8.56–8.57 (м, 2H, H-4', H-3'), 8.87 (дд, 1H, ³*J* 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, *m/z* (*I*_{отн}, %): 382.15 [*M*+*H*]⁺.



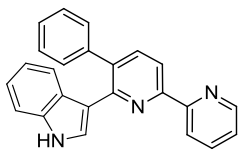
3-(3-(Пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин-5-ил)-9*H*-карбазол (35p). Выход 131 мг (0.31 ммоль, 57%). ¹**H ЯМР** (CDCl₃, δ, м.д.): 7.00–7.10 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.16–7.26 (м, 2H, карбазол), 7.37–7.50 (м, 3H, карбазол), 7.52–7.60 (м, 1H, H-5'), 7.63–7.73 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.81–7.91 (м, 1H, карбазол), 7.97–8.06 (м, 1H, H-4'), 8.33–8.43 (м, 1H, карбазол), 8.74–8.85 (м, 1H, H-3'), 8.95–9.03 (м, 1H, H-6'), 9.18 (с, 1H, NH (карбазол)). ¹⁹**F ЯМР** (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): -110.93. **Масс-спектр**, *m/z* (*I*_{отн}, %): 418.14 [*M*+*H*]⁺.



3-(6-(Нафтил-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин-5-ил)-9*H*-карбазол (35u). Выход 170 мг (0.38 ммоль, 69%). ¹**H ЯМР** (CDCl₃, δ, м.д.): 7.13–7.26 (м, 2H, карбазол), 7.39–7.46 (м, 2H, нафтил), 7.48–7.62 (м, 5H, карбазол, H-5', нафтил), 7.70–7.78 (м, 1H, карбазол), 7.80–7.94 (м, 3H, нафтил), 7.96–8.05 (м, 1H, H-4'), 8.39–8.46 (м, 1H, карбазол), 8.58–8.64 (м, 1H, нафтил), 8.74 (с, 1H, NH), 8.79–8.86 (м, 1H, H-3'), 8.94–9.05 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, *m/z* (*I*_{отн}, %): 450.17 [*M*+*H*]⁺.

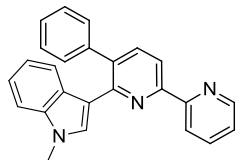
Получение (2,2'-би)пиридинов 36 (общая методика). К суспензии соответствующего 1,2,4-триазина **35** (0.40 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (15 мл) добавляли 2,5-норборнадиен (3.15 ммоль). Полученную смесь перемешивали в автоклаве в атмосфере аргона при температуре 215°C в течение 20 ч, затем растворитель удаляли при

пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент – 1,2-дихлорметан:этилацетат (9:1)).



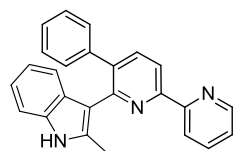
3-(6-(Пиридин-2-ил)-3-фенил-пиридин-2-ил)-1H-индол (36a).

Выход 100 мг (0.29 ммоль, 72%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 6.60-6.65 (м, 1H, индол), 7.02-7.14 (м, 2H, индол), 7.32-7.42 (м, 4H, индол, Ph), 7.45-7.51 (м, 1H, индол), 7.56-7.61 (м, 1H, H-5'), 7.76 (д, ³J 8.0 Гц, 1H, H-3), 7.90-7.97 (м, 2H, H-4', индол), 8.21-8.25 (м, 1H, H-3'), 8.31 (д, ³J 8.0 Гц, 1H, H-4), 8.56-8.61 (м, 1H, индол), 8.66-8.70 (м, 1H, H-6'), 10.96 (с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 109.9, 115.1, 116.4, 119.6, 120.4, 120.9, 121.4, 122.6, 125.5, 125.8, 126.3, 127.5, 128.4, 134.7, 134.9, 136.0, 138.2, 140.0, 148.0, 151.1, 153.4, 155.4. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 348.15 [M+H]⁺. Найдено, %: C 82.91, H 4.88, N 12.05. C₂₄H₁₇N₃. Вычислено, %: C 82.97, H 4.93, N 12.10.



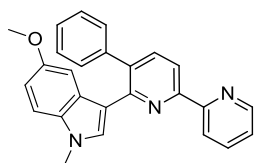
6-(1-Метил-1H-индол-3-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (36b).

Выход 115 мг (0.32 ммоль, 79%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.66 (с, 3H, CH₃), 6.59 (с, 1H, индол), 7.06-7.15 (м, 2H, Ph), 7.31-7.38 (м, 7H, Ph, индол), 7.76 (д, 1H, ³J 7.4 Гц, H-3), 7.91-7.92 (м, 1H, H-5'), 8.11-8.14 (м, 1H, H-4'), 8.30 (д, 1H, ³J 7.4 Гц, H-4), 8.55 (м, 1H, H-3'), 8.66 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 362.17 [M+H]⁺. Найдено, %: C 83.00, H 5.22, N 11.55. C₂₅H₁₉N₃. Вычислено, %: C 83.08, H 5.30, N 11.63.



6-(2-Метил-1H-индол-3-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (36c).

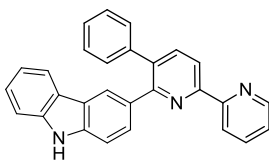
Выход 101 мг (0.28 ммоль, 70%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 1.96 (с, 3H, CH₃), 6.82-6.88 (м, 1H, индол), 6.94-7.01 (м, 1H, индол), 7.13-7.30 (м, 5H, Ph, индол, H-5'), 7.34-7.41 (м, 2H, Ph), 7.71-7.75 (м, 1H, индол), 7.83-7.89 (м, 1H, H-4'), 7.95 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3), 8.41 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-4), 8.46 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.64-8.69 (м, 1H, H-6'), 10.77 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 362.16 [M+H]⁺. Найдено, %: C 83.03, H 5.25, N 11.60. C₂₅H₁₉N₃. Вычислено, %: C 83.08, H 5.30, N 11.63.



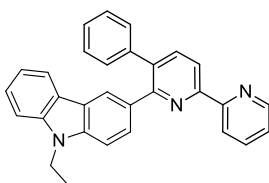
6-(1-Метил-5-метокси-3H-индол)-5-фенил-2,2'-бипиридин (36d).

Выход 123 мг (0.32 ммоль, 79%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.65 (с, 3H, CH₃), 3.75 (с, 3H, OCH₃), 6.64 (с, 1H, индол), 6.75-6.83 (м, 1H, индол), 7.24 (д, 1H, ³J 8.3 Гц, индол), 7.35-7.44 (м, 6H, Ph, H-5'),

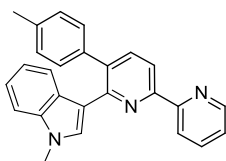
7.62-7.67 (м, 1H, индол), 7.78 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3), 7.90-7.98 (м, 1H, H-4'), 8.29 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.63 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.69 (дд, 1H, 3J 4.3 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 392.17 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 79.75, Н 5.38, N 10.66. $C_{26}H_{21}N_3O$. Вычислено, %: С 79.77, Н 5.41, N 10.73.



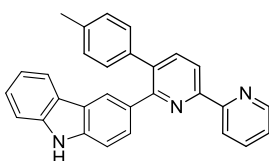
6-(9H-Карбазол-3-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (36f). Выход 111 мг (0.28 ммоль, 70%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.19-7.31 (м, 7H, карбазол, Ph), 7.31-7.35 (м, 1H, H-5'), 7.38-7.44 (м, 2H, Ph), 7.47-7.51 (м, 1H, карбазол), 7.82-7.87 (м, 1H, H-4'), 7.89 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3), 7.95-7.99 (м, 1H, карбазол), 8.05 (с, 1H, NH), 8.27-8.30 (м, 1H, карбазол), 8.44 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.65-8.69 (м, 1H, H-3'), 8.71-8.74 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 398.16 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 84.55, Н 4.74, N 10.54. $C_{28}H_{19}N_3$. Вычислено, %: С 84.61, Н 4.82, N 10.57.



5-Фенил-6-(9-этил-9H-карбазол-3-ил)-2,2'-бипиридин (36g). Выход 166 мг (0.39 ммоль, 98%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.45 (т, 3H, 3J 6.6 Гц, CH_3), 4.33-4.41 (м, 2H, CH_2), 7.20-7.38 (м, 8H, карбазол, Ph, H-5'), 7.40-7.52 (м, 2H, карбазол), 7.58-7.63 (м, 1H, карбазол), 7.83-7.90 (м, 1H, H-4'), 7.92 (д, 1H, 3J 7.9 Гц, H-3), 7.98-8.03 (м, 1H, карбазол), 8.30-8.33 (м, 1H, карбазол), 8.48 (д, 1H, 3J 7.9 Гц, H-4), 8.68-8.73 (м, 1H, H-3'), 8.73-8.77 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 426.19 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 84.66, Н 5.41, N 9.84. $C_{30}H_{23}N_3$. Вычислено, %: С 84.68, Н 5.45, N 9.87.

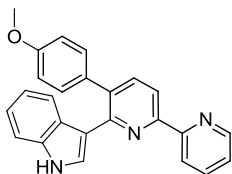


6-(1-Метил-1H-индол-3-ил)-5-(n-толил)-2,2'-бипиридин (36i). Выход 123 мг (0.33 ммоль, 82%). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 2.33 (с, 3H, CH_3), 3.65 (с, 3H, NCH_3), 6.82 (с, 1H, индол), 7.07-7.27 (м, 6H, индол, Tol), 7.41-7.46 (м, 2H, индол, Tol), 7.80 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-3), 8.00-8.03 (м, 2H, H-5', H-4'), 8.27 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.49 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.71 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 83.18, Н 5.60, N 11.12. $C_{26}H_{21}N_3$. Вычислено, %: С 83.17, Н 5.64, N 11.19.



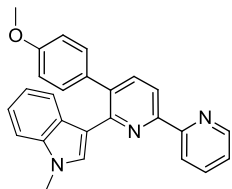
6-(9H-Карбазол-3-ил)-5-(n-толил)-2,2'-бипиридин (36k). Выход 118 мг (0.29 ммоль, 72%). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 2.32 (с, 3H, CH_3), 7.03-7.20 (м, 5H, карбазол, Tol), 7.27-7.51 (м, 5H, карбазол, Tol),

H-5'), 7.83-7.98 (м, 3H, карбазол, H-4'), 8.20-8.27 (м, 1H, карбазол), 8.40 (д, 1H, 3J 7.8 Гц, H-4), 8.56-8.64 (м, 1H, H-3'), 8.67-8.72 (м, 1H, H-6'), 11.13 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 412.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 84.60, H 5.11, N 10.18. $C_{29}H_{21}N_3$. Вычислено, %: C 84.64, H 5.14, N 10.21.



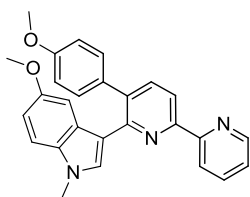
6-(1H-Индол-3-ил)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (36l).

Выход 100 мг (0.26 ммоль, 66%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.81 (с, 3H, CH_3), 6.67 (с, 1H, индол), 6.89-6.91 (м, 2H, индол), 7.04-7.09 (м, 2H, Ph), 7.26-7.38 (м, 4H, Ph, индол), 7.72 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-3), 7.92 (м, 1H, H-5'), 8.20-8.28 (м, 2H, H-4, H-4'), 8.55 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.66 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'), 10.93 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378.16 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 79.46, H 5.00, N 11.09. $C_{25}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: C 79.55, H 5.07, N 11.13.



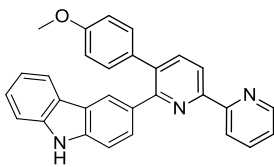
5-(4-Метоксифенил)-6-(1-метил-1H-индол-3-ил)-2,2'-бипиридин (36m).

Выход 116 мг (0.30 ммоль, 74%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.69 (с, 3H, CH_3), 3.82 (с, 3H, OCH_3), 6.67 (с, 1H, индол), 6.87-6.89 (м, 2H, индол), 7.07-7.18 (м, 2H, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.26-7.38 (м, 4H, индол, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.72 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-3), 7.89-7.90 (м, 1H, H-5'), 8.10-8.13 (м, 1H, H-4'), 8.27 (д, 1H, 3J 7.4 Гц, H-4), 8.53 (м, 1H, H-3'), 8.65 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 392.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 79.69, H 5.32, N 10.63. $C_{26}H_{21}N_3O$. Вычислено, %: C 79.77, H 5.41, N 10.73.



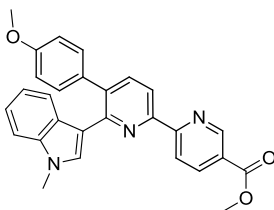
6-(1-Метил-5-метокси-3-1H-индол)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-

бипиридин (36n). Выход 138 мг (0.33 ммоль, 82%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.69 (с, 3H, CH_3), 3.76 (с, 3H, OCH_3), 3.83 (с, 3H, OCH_3), 6.73 (с, 1H, индол), 6.75-6.81 (м, 1H, индол), 6.90-6.99 (м, 2H, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.25 (д, 1H, 3J 8.3 Гц, индол), 7.28-7.36 (м, 2H, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.38-7.46 (м, 1H, H-5'), 7.60-7.67 (м, 1H, индол), 7.75 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3), 7.90-7.97 (м, 1H, H-4'), 8.26 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.61 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.69 (дд, 1H, 3J 4.3 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 422.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 76.90, H 5.45, N 9.92. $C_{27}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: C 76.94, H 5.50, N 9.97.



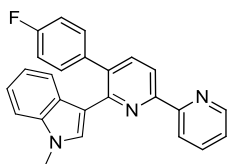
6-(9H-Карбазол-3-ил)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (36o).

Выход 94 мг (0.22 ммоль, 55%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 3.77 (с, 3H, CH₃O), 6.77-6.82 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.18-7.29 (м, 4H, карбазол, 4-CH₃OC₆H₄), 7.29-7.34 (м, 1H, H-5'), 7.38-7.49 (м, 3H, карбазол), 7.81-7.88 (м, 2H, H-3, H-4'), 7.99-8.03 (м, 1H, карбазол), 8.04-8.09 (с, 1H, NH), 8.32-8.35 (м, 1H, карбазол), 8.42 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-4), 8.64-8.67 (м, 1H, H-3'), 8.70-8.74 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 428.17 [M+H]⁺. Найдено, %: С 81.45, Н 4.90, N 9.79. C₂₉H₂₁N₃O. Вычислено, %: С 81.48, Н 4.95, N 9.83.



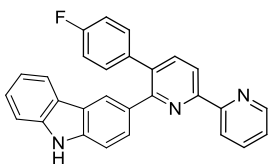
Метил 6-(5-(4-Метоксифенил)-6-(1-метил-1H-индол-3-ил)-пиридин-2-ил)-пиридин-3-карбоксилат (36p).

Выход 138 мг (0.31 ммоль, 77%). ¹H ЯМР (DMSO-d₆, δ, м.д.): 3.71 (с, 3H, CH₃), 3.82 (с, 3H, OCH₃), 3.97 (с, 3H, OCH₃), 6.76 (с, 1H, индол), 6.88-6.95 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.04-7.11 (м, 1H, индол), 7.14-7.22 (м, 1H, индол), 7.25-7.33 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.34-7.42 (м, 1H, индол), 7.80 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3), 8.03-8.11 (м, 1H, индол), 8.35 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-4), 8.4-8.48 (м, 1H, Py), 8.61-8.70 (м, 1H, Py), 9.20 (с, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 450.18 [M+H]⁺. Найдено, %: С 74.77, Н 5.13, N 9.32. C₂₈H₂₃N₃O₃. Вычислено, %: С 74.82, Н 5.16, N 9.35.



6-(1-Метил-1H-индол-3-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (36r).

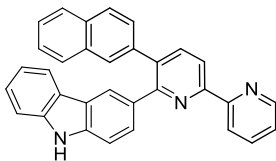
Выход 105 мг (0.28 ммоль, 69%). ¹H ЯМР (DMSO-d₆, δ, м.д.): 3.70 (с, 3H, CH₃), 6.90 (с, 1H, индол), 7.5-7.13 (м, 1H, индол), 7.16-7.27 (м, 3H, 4-FC₆H₄, индол), 7.38-7.53 (м, 4H, индол, 4-FC₆H₄, H-5'), 7.87 (д, 1H, ³J 8.5 Гц, H-3), 7.93-8.06 (м, 1H, индол, H-4'), 8.31 (д, 1H, ³J 8.5 Гц, H-4), 8.49-8.54 (м, 1H, H-3'), 8.74 (дд, 1H, ³J 4.5 Гц, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 380.15 [M+H]⁺. Найдено, %: С 79.11, Н 4.72, N 11.05. C₂₅H₁₈N₃F. Вычислено, %: С 79.14, Н 4.78, N 11.07.



6-(9H-Карбазол-3-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (36p).

Выход 146 мг (0.35 ммоль, 88%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 6.93-7.02 (м, 2H, 4-FC₆H₄), 7.21-7.39 (м, 5H, карбазол, H-5'), 7.40-7.49 (м, 3H, 4-CH₃OC₆H₄, карбазол), 7.81-7.92 (м, 2H, карбазол, H-4'), 8.02 (д, 1H, ³J 8.1 Гц, H-3), 8.12 (с, 1H, NH), 8.28-8.34 (м, 1H, карбазол), 8.47 (д, 1H, ³J 8.1 Гц, H-4), 8.64-8.71 (м, 1H, H-3'), 8.71-8.79 (м, 1H, H-6'). ¹⁹F ЯМР (DMSO-d₆, δ, м.д.): -115.14. **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 416.15

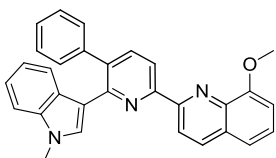
$[M+H]^+$. Найдено, %: С 80.93, Н 4.35 N 10.06. $C_{28}H_{18}N_3F$.
Вычислено, %: С 80.95, Н 4.37, N 10.11.



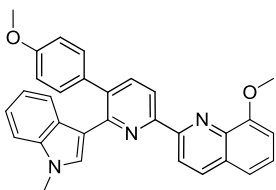
6-(9H-Карбазол-3-ил)-5-(нафтил-2-ил)-2,2'-бипиридин (36u).

Выход 111 мг (0.25 ммоль, 62%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.15-7.28 (м, 3H, карбазол, нафтил), 7.34-7.53 (м, 6H, карбазол, H-5', нафтил), 7.61-7.66 (м, 1H, карбазол), 7.75-7.92 (м, 3H, нафтил, H-4'), 7.93-8.08 (м, 4H, карбазол, нафтил, H-3), 8.47 (с, 1H, NH), 8.52 (д, 1H, 3J 7.8 Гц, H-4), 8.70-8.79 (м, 2H, H-3', H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{отн}$, %): 448.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 85.86, Н 4.69 N 9.32. $C_{32}H_{21}N_3$. Вычислено, %: С 85.88, Н 4.73, N 9.39.

Получение (2,2'-би)пиридинов 36e,q без выделения продуктов деметилирования 37 (общая методика). К суспензии соответствующего 1,2,4-триазина **35e,q** (0.5 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (20 мл) добавляли 2,5-норборнадиен (4 ммоль). Полученную смесь перемешивали в автоклаве в атмосфере аргона при 215 °С в течение 20 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Иодистый метил (0.037 мл, 0.6 ммоль) и карбонат калия (744 мг, 5.4 ммоль) добавляли к раствору полученной смеси в безводном ДМФА (30 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч, затем добавляли воду (20 мл). Осадок отфильтровывали и промывали водой. Аналитический образец был получен перекристаллизацией из этанола.



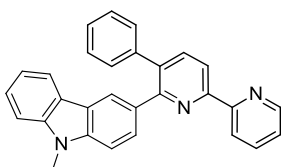
8-Метокси-2-[6-(1-метил-1H-индол-3-ил)-5-фенилпиридин-2-ил]хинолин (36e). Выход 154 мг (0.35 ммоль, 70%). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 3.69 (с, 3H, CH_3), 4.11 (с, 3H, OCH_3), 6.69 (с, 1H, индол), 7.10–7.12 (м, 1H, индол), 7.17–7.21 (м, 2H, индол), 7.37–7.40 (м, 6H, Ph, индол, хинолин), 7.51–7.52 (м, 2H, Ph), 7.86 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-3), 8.17 (д, 1H, J 6.0 Гц, хинолин), 8.40 (д, 1H, J 8.8 Гц, хинолин), 8.58 (д, 1H, J 8.0 Гц, H-4), 8.74 (д, 1H, J 8.8 Гц, хинолин). **Масс-спектр**, m/z ($I_{отн}$, %): 442.19 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 81.56, Н 5.19, N 9.47. $C_{30}H_{23}N_3O$. Вычислено, %: С 81.61, Н 5.25, N 9.52.



8-Метокси-2-[5-(4-метоксифенил)-6-(1-метил-1H-индол-3-ил)пиридин-2-ил]хинолин (36q). Выход 141 мг (0.3 ммоль, 75%). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 3.72 (с, 3H, CH_3), 3.82 (с, 3H, OCH_3), 4.10 (с, 3H, OCH_3), 6.80 (с, 1H, индол), 6.93 (м, 2H, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.10 (дд, 1H, J 7.2 Гц, хинолин), 7.17–7.21 (м, 2H, индол, хинолин), 7.31 (м, 2H, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.39 (д, 1H, J 8.4 Гц, хинолин), 7.51–7.52

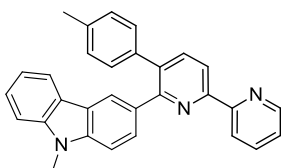
(м, 2Н, индол), 7.83 (д, 1Н, J 8.0 Гц, Н-3), 8.11–8.13 (м, 1Н, индол), 8.41 (д, 1Н, J 8.4 Гц, хинолин), 8.54 (д, 1Н, J 8.0 Гц, Н-4), 8.70–8.72 (д, 1Н, J 8.4 Гц, хинолин). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 472.20 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 81.56, Н 5.19, N 9.47. $C_{31}H_{25}N_3O_2$. Вычислено, %: С 78.96, Н 5.34, N 8.91.

Получение 2,2'-бипиридинов 38f,k,o (общая методика). К охлажденному до 0 °С раствору соответствующего 2,2'-бипиридина **36f,k,o** (0.151 ммоль) в сухом ТГФ (3 мл) были добавлены гидрид натрия (0.284 ммоль) и иодметан (0.189 ммоль). Полученная смесь перемешивалась при комнатной температуре 3 часа. Контроль реакции осуществлялся с помощью ТСХ. После к реакционной массе была добавлена вода (3 мл), продукт экстрагировали хлористым метиленом (3×5 мл). Объединенные органические фракции сушили безводным сульфатом натрия, растворитель удаляли при пониженном давлении. Далее продукт очищали методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент: этилацетат:хлористый метилен (1:9)).



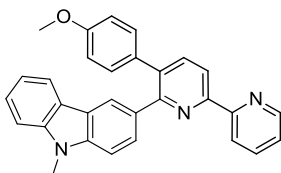
6-(9-Метил-9H-карбазол-3-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (38f).

Выход 45 мг (0.11 ммоль, 72%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.84 (с, 3Н, CH_3), 7.19–7.35 (м, 8Н, карбазол, Ph, Н-5'), 7.38–7.49 (м, 2Н, карбазол), 7.54–7.58 (м, 1Н, карбазол), 7.82–7.87 (м, 1Н, Н-4'), 7.89 (д, 1Н, 3J 7.9 Гц, Н-3), 7.97–8.00 (м, 1Н, карбазол), 8.30–8.32 (м, 1Н, карбазол), 8.44 (д, 1Н, 3J 7.9 Гц, Н-4), 8.66–8.69 (м, 1Н, Н-3'), 8.71–8.73 (м, 1Н, Н-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 412.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 84.60, Н 5.11, N 10.18. $C_{29}H_{21}N_3$. Вычислено, %: С 84.64, Н 5.14, N 10.21.



6-(9-Метил-9H-карбазол-3-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (38k).

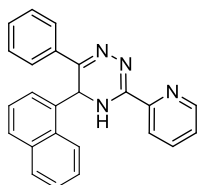
Выход 51 мг (0.12 ммоль, 80%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.32 (с, 3Н, CH_3 (Tol)), 3.84 (с, 3Н, CH_3), 7.04–7.09 (м, 2Н, Tol), 7.15–7.19 (м, 2Н, Tol), 7.20–7.26 (м, 2Н, карбазол), 7.30–7.34 (м, 1Н, Н-5'), 7.38–7.41 (м, 1Н, карбазол), 7.44–7.49 (м, 1Н, карбазол), 7.53–7.57 (м, 1Н, карбазол), 7.81–7.89 (м, 2Н, карбазол, Н-4'), 7.99–8.03 (м, 1Н, карбазол), 8.32–8.34 (м, 1Н, карбазол), 8.42 (д, 1Н, 3J 7.8 Гц, Н-4), 8.65–8.68 (м, 1Н, Н-3'), 8.70–8.73 (м, 1Н, Н-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 426.19 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 84.63, Н 5.39, N 9.85. $C_{30}H_{23}N_3$. Вычислено, %: С 84.68, Н 5.45, N 9.87.



5-(4-Метоксифенил)-6-(9-метил-9H-карбазол-3-ил)-2,2'-

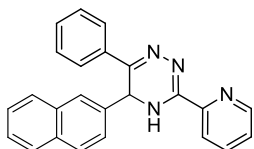
бипиридин (38o). Выход 49 мг (0.11 ммоль, 73%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.81 (с, 3H, CH_3), 3.87 (с, 3H, CH_3O), 6.79-6.86 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.17-7.28 (м, 4H, карбазол, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.32-7.38 (м, 1H, H-5'), 7.39-7.59 (м, 3H, карбазол), 7.81-7.93 (м, 2H, H-3, H-4'), 8.01-8.09 (м, 1H, карбазол), 8.36-8.42 (м, 1H, карбазол), 8.45 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.66-8.73 (м, 1H, H-3'), 8.72-8.79 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 442.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: C 81.56, H 5.21, N 9.49. $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 81.61, H 5.25, N 9.52.

Получение σ^{H} -аддуктов 39a-и (общая методика). Соответствующий бромзамещенный полиядерный арен (1.19 ммоль) растворяли в сухом ТГФ (10 мл) и переносили в колбу Шленка. К полученному раствору в атмосфере аргона и при -78°C добавляли раствор $n\text{-BuLi}$ (2.5 M, 0.525 мл), и перемешивали реакционную смесь в течение 10 минут при -78°C для формирования соли *in situ*. К полученной реакционной смеси добавляли раствор 1,2,4-триазина **14a,b,c,g,h** (0.95 ммоль) в сухом ТГФ (10 мл), и полученную смесь перемешивали 12 часов при комнатной температуре. После этого добавили метанол (10 мл), растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент: хлористый метилен, затем смесь хлористый метилен:этилацетат (9:1)). Продукт реакции использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.



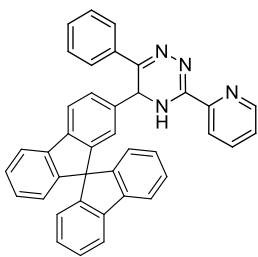
5-(Нафталин-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-

триазин (39a). Выход 175 мг (0.48 ммоль, 51%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 6.71 (с, 1H, CH), 7.13-7.22 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.28-7.42 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.42-7.49 (м, 1H, H-5'), 7.55-7.61 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.65-7.77 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.77-7.86 (м, 2H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.90-7.96 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.97-8.04 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.55-8.63 (м, 1H, H-6'), 8.84-8.92 (м, 1H, H-3'), 11.10 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 363.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

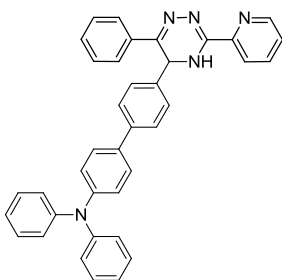


5-(Нафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-

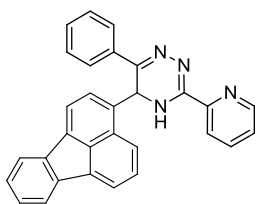
триазин (39b). Выход 178 мг (0.49 ммоль, 52%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 6.14 (с, 1H, CH), 7.34-7.34 (м, 4H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.40-7.45 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.67-7.71 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.74-7.83 (м, 7H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.20-8.24 (м, 1H, H-3'), 8.55-8.59 (м, 1H, H-6'), 10.25 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 363.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



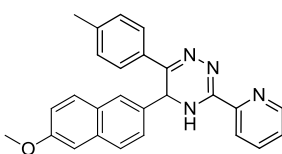
3-(Пиридин-2-ил)-5-(9,9'-спиробифлуорен-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39c). Выход 276 мг (0.50 ммоль, 53%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.82 (с, 1H, CH), 6.51-6.58 (м, 3H, CH_{arom}), 7.05-7.15 (м, 3H, CH_{arom}), 7.23-7.43 (м, 8H, CH_{arom}), 7.50-7.55 (м, 1H, H-5'), 7.57-7.63 (м, 2H, CH_{arom}), 7.83-7.94 (м, 4H, H-4', CH_{arom}), 7.99-8.03 (м, 2H, H-3', CH_{arom}), 8.58-8.64 (м, 1H, H-6'), 11.17 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 551.22 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



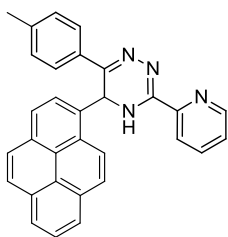
5-(4'-Дифениламинобифенил-4-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39d). Выход 290 мг (0.52 ммоль, 55%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.99 (с, 1H, CH), 6.97-7.09 (м, 8H, CH_{arom}), 7.21-7.32 (м, 4H, CH_{arom}), 7.34-7.55 (м, 10H, H-5', CH_{arom}), 7.79-7.86 (м, 2H, CH_{arom}), 7.87-7.95 (м, 1H, H-4'), 8.18-8.23 (м, 1H, H-3'), 8.62-8.67 (м, 1H, H-6'), 10.93 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 556.25 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-5-(флуорантен-3-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39e). Выход 253 мг (0.58 ммоль, 61%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.85 (с, 1H, CH), 7.32-7.44 (м, 6H, CH_{arom}), 7.48-7.52 (м, 1H, H-5'), 7.76-7.82 (м, 2H, CH_{arom}), 7.83-7.89 (м, 2H, CH_{arom}), 7.93-7.96 (м, 1H, CH_{arom}), 7.97-8.01 (м, 2H, H-4', CH_{arom}), 8.02-8.06 (м, 1H, CH_{arom}), 8.16-8.20 (м, 1H, CH_{arom}), 8.60-8.63 (м, 1H, H-6'), 8.72-8.76 (м, 1H, H-3'), 11.44 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 437.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

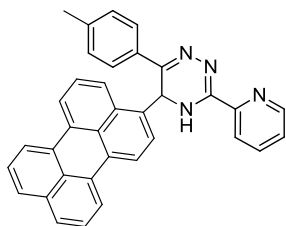


5-(6-Метоксинафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*n*-толил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39f). Выход 231 мг (0.57 ммоль, 60%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.34 (с, 3H, CH_3), 3.86 (с, 3H, CH_3O), 6.05 (с, 1H, CH), 7.04-7.12 (м, 1H, CH_{arom}), 7.12-7.21 (м, 3H, CH_{arom}), 7.46-7.56 (м, 2H, H-5', CH_{arom}), 7.66-7.76 (м, 4H, CH_{arom}), 7.84-7.92 (м, 1H, H-4'), 8.14-8.22 (м, 2H, H-3', CH_{arom}), 8.59-8.66 (м, 1H, H-6'), 10.84 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 407.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

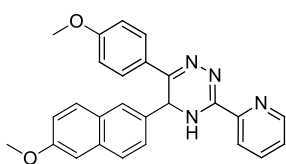


5-(Пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*n*-толил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39g). Выход 282 мг (0.63 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.30 (с, 3H, CH_3), 6.95 (с, 1H, CH), 7.07-7.13 (м, 2H, CH_{arom}), 7.38-7.45 (м, 1H, H-5'), 7.60-7.68 (м, 2H, CH_{arom}), 7.71-7.81 (м, 2H, CH_{arom}), 8.02-8.12 (м, 4H, H-4', CH_{arom}), 8.21-8.38 (м, 4H, H-3',

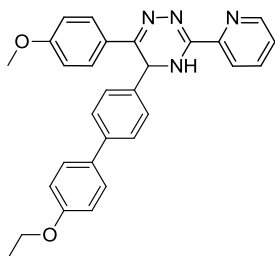
CH_{аром}), 8.54-8.60 (м, 1H, H-6'), 9.09-9.17 (м, 1H, CH_{аром}), 10.96 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 451.19 [M+H]⁺.



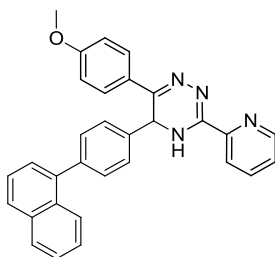
5-(Перилен-3-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(n-толил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39h). Выход 300 мг (0.60 ммоль, 63%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 2.33 (с, 3H, CH₃), 6.60 (с, 1H, CH), 7.11-7.23 (м, 3H, CH_{аром}), 7.42-7.55 (м, 3H, H-5', CH_{аром}), 7.60-7.68 (м, 2H, CH_{аром}), 7.68-7.77 (м, 3H, CH_{аром}), 7.79-7.88 (м, 1H, H-4'), 8.04-8.18 (м, 2H, CH_{аром}), 8.24-8.34 (м, 2H, CH_{аром}), 8.35-8.41 (м, 1H, H-3'), 8.56-8.64 (м, 1H, H-6'), 8.71-8.78 (м, 1H, CH_{аром}), 11.07 (уш.с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 501.20 [M+H]⁺.



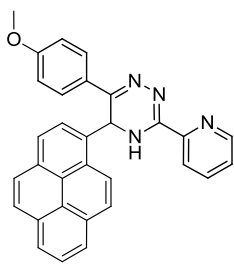
5-(6-Метоксинафталин-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39i). Выход 253 мг (0.60 ммоль, 63%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.79 (с, 3H, CH₃O), 3.87 (с, 3H, CH₃O), 6.03 (с, 1H, CH), 6.86-6.94 (м, 2H, 4-CH₃OC₆H₄), 7.04-7.12 (м, 1H, CH_{аром}), 7.15-7.21 (м, 1H, CH_{аром}), 7.46-7.57 (м, 2H, H-5', CH_{аром}), 7.65-7.81 (м, 4H, CH_{аром}), 7.84-7.93 (м, 1H, H-4'), 8.14-8.31 (м, 2H, H-3', CH_{аром}), 8.58-8.65 (м, 1H, H-6'), 10.78 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 423.18 [M+H]⁺.



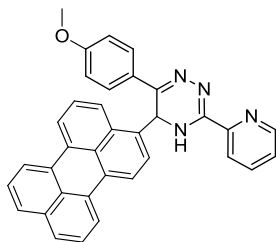
6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-5-(4-этоксибензил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39j). Выход 268 мг (0.58 ммоль, 61%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 1.39 (т, 3H, ³J 6.8 Гц, CH₃), 3.81 (с, 3H, CH₃O), 4.00-4.11 (м, 2H, CH₂), 5.95 (с, 1H, CH), 6.87-7.00 (м, 4H, CH_{аром}), 7.39-7.57 (м, 7H, H-5', CH_{аром}), 7.71-7.82 (м, 2H, CH_{аром}), 7.87-7.94 (м, 1H, H-4'), 8.16-8.20 (м, 1H, H-3'), 8.59-8.68 (м, 1H, H-6'), 10.78 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 463.21 [M+H]⁺.



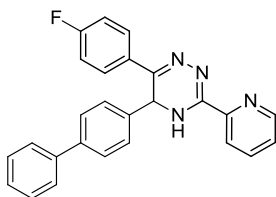
6-(4-Метоксифенил)-5-((1-нафтален)-фенил-4-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39k). Выход 262 мг (0.56 ммоль, 59%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.81 (с, 3H, CH₃O), 6.06 (с, 1H, CH), 6.93-6.97 (м, 2H, CH_{аром}), 7.33-7.37 (м, 1H, CH_{аром}), 7.38-7.42 (м, 3H, CH_{аром}), 7.48-7.53 (м, 5H, H-5', CH_{аром}), 7.80-7.94 (м, 6H, H-4', CH_{аром}), 8.22-8.26 (м, 1H, H-3'), 8.61-8.67 (м, 1H, H-6'), 10.88 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 469.20 [M+H]⁺.



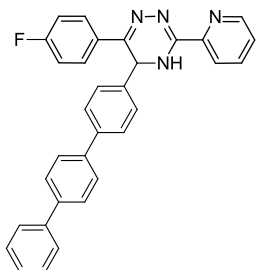
6-(4-Метоксифенил)-5-(пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39l). Выход 266 мг (0.57 ммоль, 60%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.74 (с, 3H, OCH₃), 6.80-6.87 (м, 2H, CH_{arom}), 6.95 (с, 1H, CH), 7.39-7.46 (м, 1H, H-5'), 7.62-7.73 (м, 2H, CH_{arom}), 7.72-7.82 (м, 2H, CH_{arom}), 8.00-8.13 (м, 5H, H-4', CH_{arom}), 8.21-8.39 (м, 3H, H-3', CH_{arom}), 8.55-8.60 (м, 1H, H-6'), 9.09-9.17 (м, 1H, CH_{arom}), 10.90 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 467.18 [M+H]⁺.



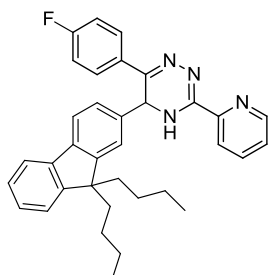
6-(4-Метоксифенил)-5-(перилен-3-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39m). Выход 348 мг (0.67 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.77 (с, 3H, CH₃O), 6.61 (с, 1H, CH), 6.85-6.93 (м, 2H, CH_{arom}), 7.19-7.25 (м, 1H, CH_{arom}), 7.44-7.56 (м, 3H, H-5', CH_{arom}), 7.65-7.78 (м, 5H, CH_{arom}), 7.81-7.90 (м, 1H, H-4'), 8.05-8.21 (м, 3H, CH_{arom}), 8.31-8.37 (м, 1H, CH_{arom}), 8.37-8.44 (м, 1H, H-3'), 8.57-8.65 (м, 1H, H-6'), 8.72-8.78 (м, 1H, CH_{arom}), 11.13 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 517.20 [M+H]⁺.



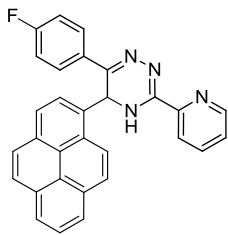
5-(Бифенил-4-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39n). Выход 208 мг (0.51 ммоль, 54%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5.99 (с, 1H, CH), 7.11-7.19 (м, 2H), 7.28-7.61 (м, 11H), 7.79-7.94 (м, 3H), 8.58-8.68 (м, 1H), 10.92 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 407.16 [M+H]⁺.



3-(Пиридин-2-ил)-5-([1,1';4',1'']терфенил-4''-ил)-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39o). Выход 302 мг (0.63 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.01 (с, 1H, CH), 7.11-7.21 (м, 2H, CH_{arom}), 7.30-7.38 (м, 1H, CH_{arom}), 7.39-7.55 (м, 5H, H-5', CH_{arom}), 7.55-7.73 (м, 8H, CH_{arom}), 7.83-7.97 (м, 3H, H-4', CH_{arom}), 8.19-8.25 (м, 1H, H-3'), 8.60-8.68 (м, 1H, H-6'), 10.89 (с, 1H, NH). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -111.64. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 483.19 [M+H]⁺.



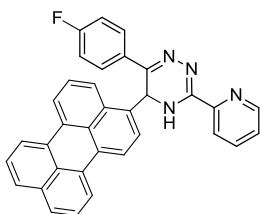
5-(9,9-Дибутил-9H-флуорен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39p). Выход 307 мг (0.58 ммоль, 61%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 0.42-0.62 (м, 10H, бутил), 0.89-1.04 (м, 4H, бутил), 1.82-1.97 (м, 4H, бутил), 5.96 (с, 1H, CH), 7.05-7.13 (м, 2H), 7.19-7.35 (м, 5H), 7.47-7.55 (м, 1H), 7.58-7.67 (м,



2H), 7.80-7.92 (м, 3H), 8.17-8.22 (м, 1H), 8.58-8.67 (м, 1H), 10.77 (с, 1H, NH). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -111.86. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 531.29 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

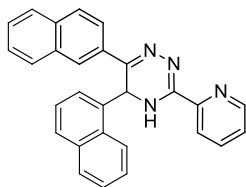
5-(Пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-

1,2,4-триазин (39q). Выход 285 мг (0.63 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.96 (с, 1H, CH), 7.01-7.11 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.39-7.46 (м, 1H, H-5'), 7.69-7.82 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.99-8.14 (м, 5H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.22-8.38 (м, 3H, H-3', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.55-8.61 (м, 1H, H-6'), 9.09-9.16 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 11.01 (с, 1H, NH). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -111.48. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 455.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



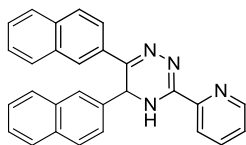
5-(Перилен-3-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-

1,2,4-триазин (39r). Выход 249 мг (0.49 ммоль, 52%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.60 (с, 1H, CH), 7.08-7.22 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.44-7.56 (м, 3H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.68-7.88 (м, 6H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.03-8.10 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.12-8.19 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.30-8.35 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.38-8.43 (м, 1H, H-3'), 8.58-8.62 (м, 1H, H-6'), 8.71-8.78 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 11.06 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 505.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



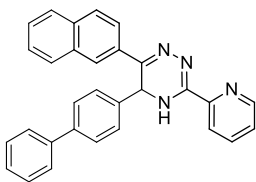
5-(Нафталин-1-ил)-6-(нафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-

дигидро-1,2,4-триазин (39s). Выход 239 мг (0.58 ммоль, 61%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.99 (с, 1H, CH), 7.17-7.20 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.32-7.39 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.42-7.54 (м, 4H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.58-7.62 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.74-7.80 (м, 6H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.10-8.17 (м, 2H, H-3', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.59-8.63 (м, 1H, H-6'), 8.97-9.02 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 11.49 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 413.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



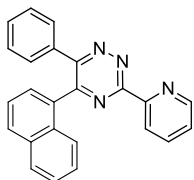
5-(Нафталин-2-ил)-6-(нафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-

дигидро-1,2,4-триазин (39t). Выход 262 мг (0.64 ммоль, 67%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.44 (с, 1H, CH), 7.44-7.49 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.50-7.55 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.56-7.59 (м, 1H, H-5'), 7.64-7.69 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.80-7.98 (м, 8H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.14-8.20 (м, 2H, H-3', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.33-8.36 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.64-8.69 (м, 1H, H-6'), 11.48 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 413.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

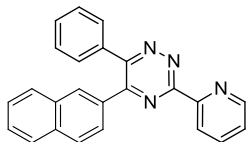


5-(Бифенил-4-ил)-6-(нафтил-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (39u). Выход 220 мг (0.50 ммоль, 53%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.25 (с, 1H, CH), 7.24-7.33 (м, 1H), 7.35-7.44 (м, 2H), 7.46-7.66 (м, 8H), 7.82-7.99 (м, 4H), 8.12-8.28 (м, 4H), 8.61-8.70 (м, 1H), 11.02 (с, 1H, NH). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 439.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

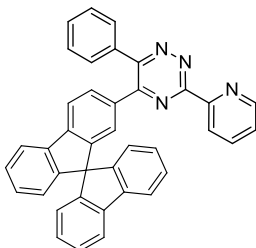
Получение 1,2,4-триазинов 40а-и (общая методика). 2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (64 мг, 0.50 ммоль) добавляли к раствору соответствующего 4,5-дигидро-1,2,4-триазина **39** (0.55 ммоль) в 1,2-дихлорэтано (20 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом флэш-хроматографии (нейтральный оксид алюминия, элюент – этилацетат).



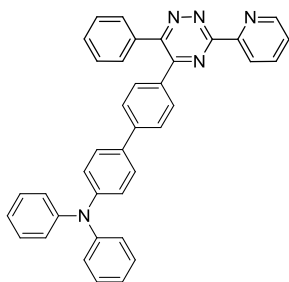
5-(Нафталин-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (40a). Выход 146 мг (0.41 ммоль, 74%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.21-7.32 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.41-7.50 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.52-7.61 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.61-7.66 (м, 1H, H-5'), 7.78-7.82 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.97-8.03 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.04-8.11 (м, 2H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.53-8.57 (м, 1H, H-3'), 8.82-8.86 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 361.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



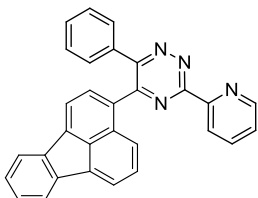
5-(Нафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (40b). Выход 184 мг (0.51 ммоль, 93%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.41-7.53 (м, 3H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.54-7.69 (м, 6H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.84-7.96 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.05-8.12 (м, 1H, H-4'), 8.31-8.37 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.61-8.68 (м, 1H, H-3'), 8.87-8.92 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 361.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



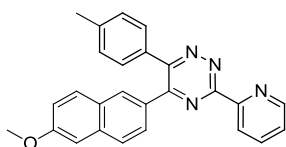
3-(Пиридин-2-ил)-5-(9,9'-спиробифлуорен-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (40c). Выход 244 мг (0.45 ммоль, 81%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.51-6.60 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.09-7.25 (м, 6H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.30-7.35 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.35-7.40 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.41-7.47 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.59-7.63 (м, 1H, H-5'), 7.90-7.97 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.03-8.11 (м, 2H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.14-8.21 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.49 (д, 1H, 3J 7.5 Гц, H-3'), 8.81-8.84 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 549.20 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



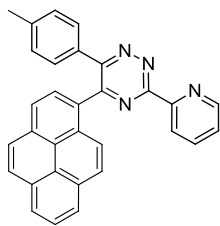
5-(4'-Дифениламинобифенил-4-ил)-3-(пиридин-2-ил)-5-фенил-1,2,4-триазин (40d). Выход 216 мг (0.39 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.02-7.13 (м, 8H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.25-7.33 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.45-7.52 (м, 3H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.55-7.69 (м, 7H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.72-7.78 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.03-8.10 (м, 1H, H-4'), 8.60-8.65 (м, 1H, H-3'), 8.84-8.89 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 554.23 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



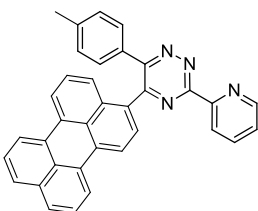
3-(Пиридин-2-ил)-6-фенил-5-(флуорантен-3-ил)-1,2,4-триазин (40e). Выход 165 мг (0.38 ммоль, 69%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.25-7.35 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.43-7.50 (м, 2H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.50-7.55 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.62-7.68 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.74-7.79 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.92-7.97 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.04-8.17 (м, 5H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.57-8.60 (м, 1H, H-3'), 8.85-8.88 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 435.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



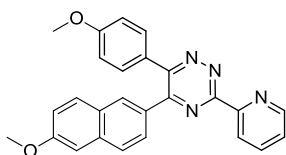
5-(6-Метоксинафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*n*-толил)-1,2,4-триазин (40f). Выход 173 мг (0.43 ммоль, 78%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.41 (с, 3H, CH_3), 3.93 (с, 3H, CH_3O), 7.14-7.30 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.50-7.64 (м, 4H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.70-7.76 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.78-7.84 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.02-8.10 (м, 1H, H-4'), 8.26-8.32 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.62 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.84-8.89 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 405.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



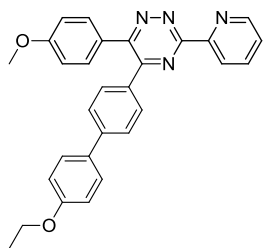
5-(Пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*n*-толил)-1,2,4-триазин (40g). Выход 175 мг (0.39 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.21 (с, 3H, CH_3), 6.93-7.01 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.36-7.41 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.57-7.64 (м, 1H, H-5'), 8.01-8.12 (м, 4H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.17-8.36 (м, 6H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.58-8.65 (м, 1H, H-3'), 8.81-8.88 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 449.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



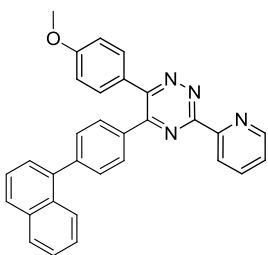
5-(Перилен-3-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(*n*-толил)-1,2,4-триазин (40h). Выход 192 мг (0.39 ммоль, 70%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.28 (с, 3H, CH_3), 7.04-7.11 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.45-7.58 (м, 5H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.63-7.68 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.70-7.75 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.77-7.84 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.08-8.15 (м, 1H, H-4'), 8.26-8.31 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.32-8.38 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.61-8.66 (м, 1H, H-3'), 8.85-8.89 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 499.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



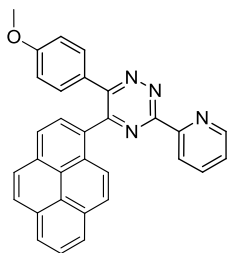
5-(6-Метоксинафталин-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (40i). Выход 164 мг (0.39 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.84 (с, 3H, CH_3O), 3.94 (с, 3H, CH_3O), 6.92-7.02 (м, 2H, 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), 7.15-7.22 (м, 1H, CH_{arom}), 7.26-7.32 (м, 1H, CH_{arom}), 7.55-7.64 (м, 4H, H-5', CH_{arom}), 7.72-7.79 (м, 1H, CH_{arom}), 7.79-7.86 (м, 1H, CH_{arom}), 8.01-8.10 (м, 1H, H-4'), 8.27-8.34 (м, 1H, CH_{arom}), 8.61 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.84-8.90 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 421.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



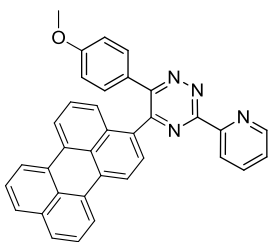
6-(4-Метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-5-(4-этоксифенил-4'-ил)-1,2,4-триазин (40j). Выход 202 мг (0.44 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.42 (т, 3H, 3J 6.8 Гц, CH_3), 3.86 (с, 3H, CH_3O), 4.01-4.14 (м, 2H, CH_2), 6.92-7.03 (м, 4H, CH_{arom}), 7.56-7.69 (м, 7H, H-5', CH_{arom}), 7.72-7.80 (м, 2H, CH_{arom}), 8.00-8.08 (м, 1H, H-4'), 8.55-8.61 (м, 1H, H-3'), 8.82-8.88 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 461.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



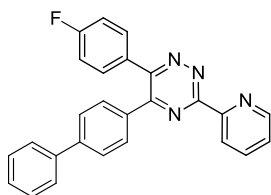
6-(4-Метоксифенил)-5-((4-нафтил)фенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (40k). Выход 164 мг (0.35 ммоль, 64%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.83 (с, 3H, CH_3O), 7.05-7.11 (м, 2H, CH_{arom}), 7.47-7.70 (м, 9H, H-5', CH_{arom}), 7.78-7.85 (м, 3H, CH_{arom}), 7.98-8.05 (м, 2H, CH_{arom}), 8.08-8.14 (м, 1H, H-4'), 8.58-8.63 (м, 1H, H-3'), 8.87-8.90 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 467.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



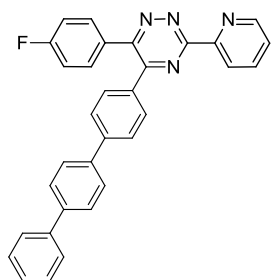
6-(4-Метоксифенил)-5-(пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (40l). Выход 199 мг (0.43 ммоль, 78%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.65 (с, 3H, OCH_3), 6.66-6.74 (м, 2H, CH_{arom}), 7.40-7.48 (м, 2H, CH_{arom}), 7.56-7.63 (м, 1H, H-5'), 8.00-8.12 (м, 5H, CH_{arom}), 8.17-8.37 (м, 5H, H-4', CH_{arom}), 8.56-8.62 (м, 1H, H-3'), 8.80-8.87 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 465.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



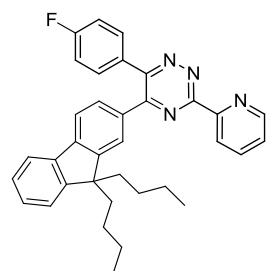
6-(4-Метоксифенил)-5-(перилен-3-ил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (40m). Выход 215 мг (0.42 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.71 (с, 3H, CH_3O), 6.77-6.82 (м, 2H, CH_{arom}), 7.42-7.50 (м, 1H, CH_{arom}), 7.50-7.67 (м, 7H, H-5', CH_{arom}), 7.76-7.84 (м, 2H, CH_{arom}), 8.00-8.06 (м, 1H, H-4'), 8.32-8.41 (м, 4H, CH_{arom}), 8.55-8.61 (м, 1H, H-3'), 8.80-8.88 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 515.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



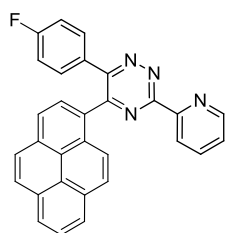
5-(Бифенил-4-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (40n). Выход 162 мг (0.40 ммоль, 73%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.20-7.29 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.36-7.43 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.44-7.52 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.59-7.65 (м, 1H, H-5'), 7.65-7.81 (м, 8H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.02-8.11 (м, 1H, H-4'), 8.62 (д, 1H, 3J 8.3 Гц, H-3'), 8.84-8.90 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 405.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



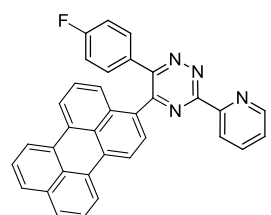
3-(Пиридин-2-ил)-5-([1,1';4',1'']терфенил-4''-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (40o). Выход 172 мг (0.36 ммоль, 65%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.32-7.44 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.47-7.53 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.64-7.71 (м, 1H, H-5'), 7.71-7.90 (м, 12H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.08-8.16 (м, 1H, H-4'), 8.57-8.64 (м, 1H, H-3'), 8.88-8.93 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -111.33. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 481.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



5-(9,9-Дибутил-9H-флуорен-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (40p). Выход 232 мг (0.44 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.40-0.53 (м, 4H, бутил), 0.64-0.71 (м, 6H, бутил), 0.96-1.06 (м, 4H, бутил), 1.61-1.74 (м, 2H, бутил), 1.82-1.91 (м, 2H, бутил), 7.05-7.13 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.23-7.27 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.31-7.42 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.52-7.57 (м, 1H, H-5'), 7.68-7.76 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.76-7.82 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.84-7.90 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.97-8.03 (м, 1H, H-4'), 8.08-8.15 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.73-8.81 (м, 1H, H-3'), 8.95-9.01 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -110.60. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 529.27 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

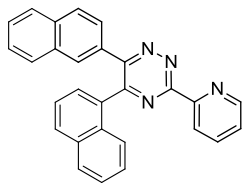


5-(Пирен-1-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (40q). Выход 206 мг (0.46 ммоль, 83%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.99-7.10 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.50-7.56 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.64-7.69 (м, 1H, H-5'), 8.07-8.19 (м, 5H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.24-8.43 (м, 5H, H-3', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.58-8.64 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.84-8.90 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -111.39. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 453.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

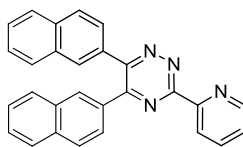


5-(Перилен-3-ил)-3-(пиридин-2-ил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (40r). Выход 182 мг (0.36 ммоль, 66%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.01-7.09 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.42-7.49 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.52-7.69 (м, 7H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.78-7.85 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.02-8.12 (м, 1H, H-4'), 8.31-8.44 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.57-8.64 (м, 1H, H-3'), 8.82-8.90 (м, 1H,

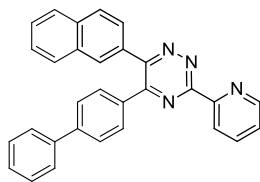
Н-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -110.85. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 503.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



5-(Нафталин-1-ил)-6-(нафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (40s). Выход 158 мг (0.39 ммоль, 70%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.40-7.57 (м, 6H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.62-7.68 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.70-7.74 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.76-7.79 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.80-7.84 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.85-7.89 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.97-8.01 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.04-8.13 (м, 2H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.18-8.21 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.57-8.61 (м, 1H, H-3'), 8.84-8.88 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 411.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

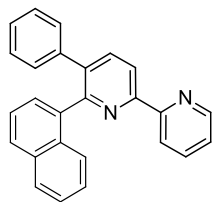


5-(Нафталин-2-ил)-6-(нафталин-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (40t). Выход 196 мг (0.48 ммоль, 87%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.51-7.63 (м, 6H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.66-7.70 (м, 1H, H-5'), 7.82-7.98 (м, 6H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.10-8.15 (м, 1H, H-4'), 8.35-8.45 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.63-8.67 (м, 1H, H-3'), 8.89-8.93 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 411.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



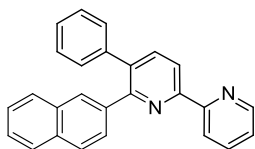
5-(Бифенил-4-ил)-6-(нафтил-2-ил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (40u). Выход 211 мг (0.48 ммоль, 88%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.33-7.41 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.41-7.50 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.53-7.73 (м, 8H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, H-5'), 7.78-7.86 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.88-8.00 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.04-8.11 (м, 1H, H-4'), 8.36-8.430 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.65 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.85-8.93 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 437.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Получение (2,2'-би)пиридинов 41a-u (общая методика). К суспензии соответствующего 1,2,4-триазина **40** (0.40 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (15 мл) добавляли 2,5-норборнадиен (3.15 ммоль). Полученную смесь перемешивали в автоклаве в атмосфере аргона при температуре 190 °С в течение 19 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент – 1,2-дихлорметан:этилацетат (9:1)).

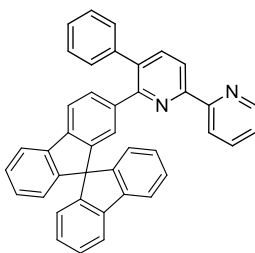


6-(Нафталин-1-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (41a). Выход 129 мг (0.36 ммоль, 90%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.10-7.17 (м, 5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.34-7.37 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.38-7.51 (м, 4H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.62-7.68 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.86-7.97 (м, 3H, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.14 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3), 8.26-8.30 (м, 1H, H-3'), 8.57 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4),

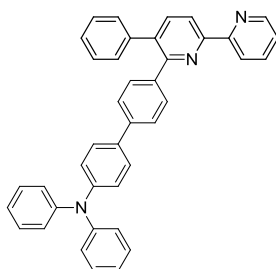
8.72-8.77 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 359.15 $[M+H]^+$.
Найдено, %: С 87.07, Н 5.00, N 7.75. $C_{26}H_{18}N_2$. Вычислено, %: С 87.12, Н 5.06, N 7.82.



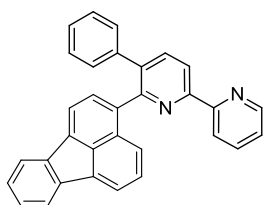
6-(Нафталин-2-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (41b). Выход 90 мг (0.25 ммоль, 63%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.23-7.33 (м, 5H, $CH_{\text{аром}}$), 7.39-7.52 (м, 4H, $CH_{\text{аром}}$, H-5'), 7.70-7.78 (м, 2H, $CH_{\text{аром}}$), 7.80-7.86 (м, 1H, $CH_{\text{аром}}$), 7.89-8.01 (м, 3H, H-3, H-4', $CH_{\text{аром}}$), 8.50 (д, 1H, 3J 8.5 Гц, H-4), 8.55-8.60 (м, 1H, H-3'), 8.66-8.74 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 359.15 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 87.09, Н 5.05, N 7.78. $C_{26}H_{18}N_2$. Вычислено, %: С 87.12, Н 5.06, N 7.82.



6-(9,9'-Спиробифлуорен-2-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (41c). Выход 170 мг (0.31 ммоль, 78%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 6.44-6.48 (м, 1H, $CH_{\text{аром}}$), 6.56-6.61 (м, 2H, $CH_{\text{аром}}$), 6.64-6.68 (м, 1H, $CH_{\text{аром}}$), 6.95-7.02 (м, 5H, $CH_{\text{аром}}$), 7.02-7.11 (м, 3H, $CH_{\text{аром}}$), 7.27-7.37 (м, 4H, H-5', $CH_{\text{аром}}$), 7.69-7.75 (м, 3H, $CH_{\text{аром}}$), 7.75-7.81 (м, 1H, H-4'), 7.82-7.90 (м, 3H, H-3, H-4, $CH_{\text{аром}}$), 8.30-8.35 (м, 1H, $CH_{\text{аром}}$), 8.48 (д, 1H, 3J 7.5 Гц, H-3'), 8.64-8.69 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 547.21 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 90.05, Н 4.74, N 5.08. $C_{41}H_{26}N_2$. Вычислено, %: С 90.08, Н 4.79, N 5.12.

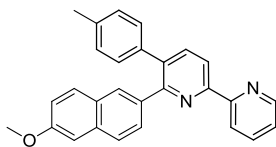


6-(4'-Дифениламинобифенил-4-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (41d). Выход 176 мг (0.32 ммоль, 80%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.00-7.12 (м, 8H, $CH_{\text{аром}}$), 7.28-7.39 (м, 9H, H-5', $CH_{\text{аром}}$), 7.47-7.52 (м, 3H, $CH_{\text{аром}}$), 7.56-7.65 (м, 4H, $CH_{\text{аром}}$), 7.97-8.03 (м, 2H, H-3, H-4'), 8.45 (д, 1H, 3J 8.3 Гц, H-4), 8.50-8.53 (м, 1H, H-3'), 8.72-8.76 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 552.24 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 87.05, Н 5.22, N 7.59. $C_{40}H_{29}N_3$. Вычислено, %: С 87.08, Н 5.30, N 7.62.



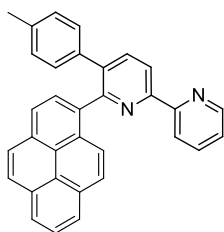
5-Фенил-6-(флуорантен-3-ил)-2,2'-бипиридин (41e). Выход 138 мг (0.32 ммоль, 80%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.11-7.22 (м, 5H, $CH_{\text{аром}}$), 7.40-7.46 (м, 2H, $CH_{\text{аром}}$), 7.46-7.52 (м, 2H, H-5', $CH_{\text{аром}}$), 7.58-7.64 (м, 1H, $CH_{\text{аром}}$), 7.76-7.80 (м, 1H, $CH_{\text{аром}}$), 7.90-7.96 (м, 1H, H-4'), 8.01-8.07 (м, 3H, $CH_{\text{аром}}$), 8.08-8.11 (м, 1H, $CH_{\text{аром}}$), 8.17 (д, 1H, 3J 8.3 Гц, H-3), 8.34-8.38 (м, 1H, H-3'), 8.58 (д, 1H, 3J 8.3 Гц, H-4), 8.74-8.78 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 433.17 $[M+H]^+$.

Найдено, %: С 88.81, Н 4.61, N 6.45. $C_{32}H_{20}N_2$. Вычислено, %: С 88.86, Н 4.66, N 6.48.



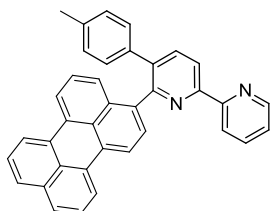
6-(6-Метоксинафталин-2-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (41f).

Выход 112 мг (0.28 ммоль, 71%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.35 (с, 3H, CH_3), 3.92 (с, 3H, CH_3O), 7.06-7.23 (м, 6H, CH_{arom} , H-5'), 7.38-7.46 (м, 2H, CH_{arom}), 7.58-7.64 (м, 1H, CH_{arom}), 7.65-7.72 (м, 1H, CH_{arom}), 7.88-7.97 (м, 3H, H-3, H-4', CH_{arom}), 8.45 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.57 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.67-8.71 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 403.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 83.54, Н 5.48, N 6.94. $C_{28}H_{22}N_2O$. Вычислено, %: С 83.56, Н 5.51, N 6.96.



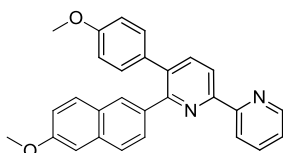
6-(Пирен-1-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (41g).

Выход 134 мг (0.3 ммоль, 75%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.15 (с, 3H, CH_3), 6.81-6.88 (м, 2H, CH_{arom}), 6.99-7.06 (м, 2H, CH_{arom}), 7.37-7.42 (м, 1H, H-5'), 7.77-7.85 (м, 2H, CH_{arom}), 7.99-8.29 (м, 9H, H-3, H-4', CH_{arom}), 8.35-8.41 (м, 1H, H-3'), 8.62 (д, 1H, 3J 8.5 Гц, H-4), 8.68-8.73 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 447.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 88.70, Н 4.95, N 6.24. $C_{33}H_{22}N_2$. Вычислено, %: С 88.76, Н 4.97, N 6.27.



6-(Перилен-3-ил)-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (41h).

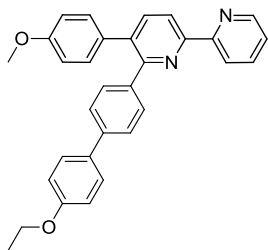
Выход 129 мг (0.26 ммоль, 65%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.23 (с, 3H, CH_3), 6.90-6.98 (м, 2H, CH_{arom}), 7.06-7.13 (м, 2H, CH_{arom}), 7.30-7.37 (м, 2H, CH_{arom}), 7.37-7.54 (м, 3H, CH_{arom}), 7.66-7.82 (м, 4H, H-5', CH_{arom}), 7.99-8.05 (м, 1H, CH_{arom}), 8.08-8.14 (м, 1H, CH_{arom}), 8.14-8.25 (м, 3H, H-3, H-4', CH_{arom}), 8.50 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.55-8.61 (м, 1H, H-3'), 8.71-8.78 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 497.20 $[M+H]^+$. Найдено, %: С 89.45, Н 4.84, N 5.59. $C_{37}H_{24}N_2$. Вычислено, %: С 89.49, Н 4.87, N 5.64.



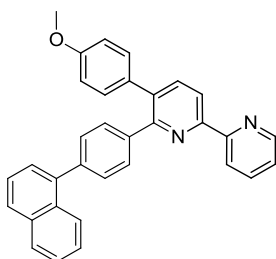
6-(6-Метоксинафталин-2-ил)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (41i).

Выход (0.31 ммоль, 77%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.82 (с, 3H, CH_3O), 3.95 (с, 3H, CH_3O), 6.78-6.87 (м, 2H, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.09-7.18 (м, 2H, CH_{arom}), 7.18-7.25 (м, 2H, 4- $CH_3OC_6H_4$), 7.30-7.37 (м, 1H, H-5'), 7.49-7.55 (м, 1H, CH_{arom}), 7.59-7.65 (м, 1H, CH_{arom}), 7.68-7.74 (м, 1H, CH_{arom}), 7.81-7.93 (м, 2H, H-4', H-3), 8.01-8.07 (м, 1H, CH_{arom}), 8.27-8.46 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.65 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.70-8.77

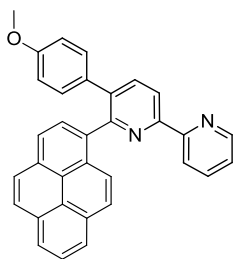
(м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 419.17 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 80.31, H 5.28, N 6.61. $C_{28}H_{22}N_2O_2$. Вычислено, %: C 80.36, H 5.30, N 6.69.



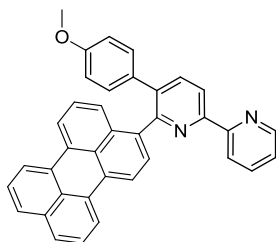
5-(4-Метоксифенил)-6-(4-этоксифенил-4'-ил)-2,2'-бипиридин (41j). Выход 165 мг (0.36 ммоль, 90%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.42 (т, 3H, 3J 6.8 Гц, CH_3), 3.85 (с, 3H, CH_3O), 4.05-4.16 (м, 2H, CH_2), 6.84-6.92 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 6.94-7.02 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.19-7.26 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.31-7.38 (м, 1H, H-5'), 7.48-7.61 (м, 6H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.81-7.90 (м, 2H, H-3, H-4'), 8.45 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.63 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.69-8.76 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 459.20 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 81.15, H 5.69, N 6.08. $C_{31}H_{26}N_2O_2$. Вычислено, %: C 81.20, H 5.72, N 6.11.



6-((4-Нафтил)фенил)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (41k). Выход 148 мг (0.32 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.86 (с, 3H, CH_3O), 6.89-6.94 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.26-7.30 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.33-7.38 (м, 1H, H-5'), 7.43-7.49 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.50-7.58 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.64-7.68 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.85-8.00 (м, 5H, H-3, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.48 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.65-8.69 (м, 1H, H-3'), 8.73-8.76 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 465.19 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 85.29, H 5.18, N 6.00. $C_{33}H_{24}N_2O$. Вычислено, %: C 85.32, H 5.21, N 6.03.

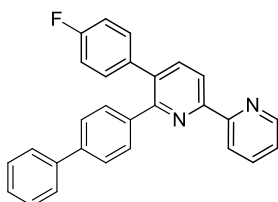


5-(4-Метоксифенил)-6-(пирен-1-ил)-2,2'-бипиридин (41l). Выход 150 мг (0.32 ммоль, 81%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.60 (с, 3H, OCH_3), 6.54-6.63 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.01-7.12 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.35-7.43 (м, 1H, H-5'), 7.76-7.86 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.99-8.31 (м, 9H, H-3, H-4', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.33-8.40 (м, 1H, H-3'), 8.61 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.68-8.76 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 463.18 $[M+H]^+$. Найдено, %: C 85.61, H 4.75, N 6.01. $C_{33}H_{22}N_2O$. Вычислено, %: C 85.69, H 4.79, N 6.06.

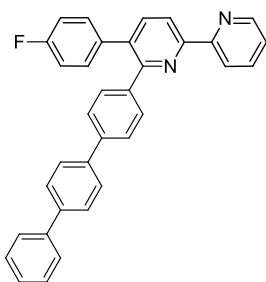


5-(4-Метоксифенил)-6-(перилен-3-ил)-2,2'-бипиридин (41m). Выход 166 мг (0.32 ммоль, 81%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.67 (с, 3H, CH_3O), 6.62-6.68 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.08-7.13 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.28-7.33 (м, 2H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.35-7.41 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.45-7.52 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.67-7.72 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.73-7.78 (м, 1H, H-4'), 7.99 (д, 1H, 3J 8.1 Гц, H-3), 8.09-8.12 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.15-8.23 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$),

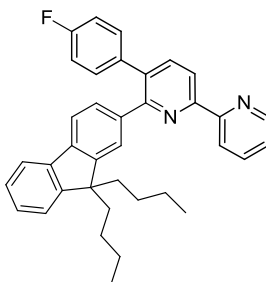
8.45-8.49 (м, 1H, H-3'), 8.54 (д, 1H, 3J 8.1 Гц, H-4), 8.70-8.73 (м, 1H, H-6'). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 55.1, 113.7, 119.7, 119.8, 120.2, 120.3, 120.4, 121.6, 123.7, 126.2, 126.6, 126.7, 127.8, 127.9, 128.7, 129.0, 129.1, 130.2 (2C), 131.1, 131.26, 131.28, 131.4, 131.5, 133.3, 134.7, 136.9, 137.4, 138.3, 139.0, 149.1, 154.2, 156.1, 156.2, 158.8. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 513.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 86.61, Н 4.68, N 5.41. $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 86.69, Н 4.72, N 5.46.



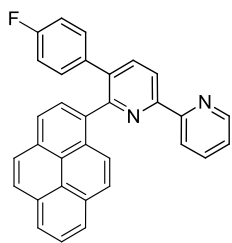
6-(Бифенил-4-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (41n). Выход 125 мг (0.31 ммоль, 78%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 7.07-7.17 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.28-7.39 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.40-7.49 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, H-5'), 7.49-7.55 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.55-7.61 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.62-7.68 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.91-7.98 (м, 2H, H-4', H-3), 8.47 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.55 (д, 1H, 3J 9.0 Гц, H-3'), 8.66-8.74 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 403.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 83.51, Н 4.74, N 6.94. $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{F}$. Вычислено, %: С 83.56, Н 4.76, N 6.96.



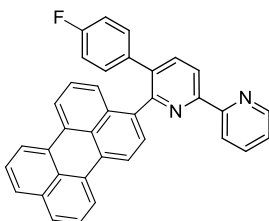
6-([1,1';4',1'']Терфенил-4''-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (41o). Выход 149 мг (0.31 ммоль, 78%). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 7.09-7.15 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.30-7.38 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.42-7.49 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, H-5'), 7.52-7.56 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.62-7.69 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.71-7.78 (м, 4H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.91-7.96 (м, 2H, H-3, H-4'), 8.47 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.55 (д, 1H, 3J 9.0 Гц, H-3'), 8.69-8.72 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): -114.48. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 479.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 85.29, Н 4.81, N 5.83. $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{F}$. Вычислено, %: С 85.33, Н 4.84, N 5.85.



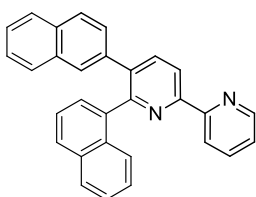
6-(9,9-Дибутил-9H-флуорен-2-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (41p). Выход 160 мг (0.30 ммоль, 76%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.47-0.57 (м, 4H, бутил), 0.67-0.73 (м, 6H, бутил), 1.00-1.08 (м, 4H, бутил), 1.65-1.72 (м, 2H, бутил), 1.81-1.89 (м, 2H, бутил), 6.97-7.04 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.15-7.19 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.27-7.39 (м, 6H, H-5', $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.72-7.90 (м, 5H, H-4', H-3, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.49 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.66 (д, 1H, 3J 8.2 Гц, H-3'), 8.74-8.76 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): -114.65. **Масс-спектр**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 527.28 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 84.35, Н 6.66, N 5.29. $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{FO}$. Вычислено, %: С 84.38, Н 6.70, N 5.32.



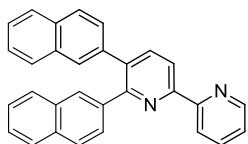
6-(Пирен-1-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (41q). Выход 140 мг (0.31 ммоль, 78%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.78-6.86 (м, 2H, CH_{arom}), 7.13-7.21 (м, 2H, CH_{arom}), 7.38-7.45 (м, 1H, H-5'), 7.78-7.87 (м, 2H, H-4', CH_{arom}), 7.99-8.09 (м, 3H, CH_{arom}), 8.11-8.31 (м, 6H, H-3, H-3', CH_{arom}), 8.36-8.41 (м, 1H, CH_{arom}), 8.64 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.70-8.75 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -114.57. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 451.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 85.29, Н 4.23, N 6.17. $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{F}$. Вычислено, %: С 85.31, Н 4.25, N 6.22.



6-(Перилен-3-ил)-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (41r). Выход 142 мг (0.28 ммоль, 71%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 6.77-6.85 (м, 2H, CH_{arom}), 7.11-7.18 (м, 2H, CH_{arom}), 7.28-7.34 (м, 2H, CH_{arom}), 7.35-7.41 (м, 1H, CH_{arom}), 7.45-7.53 (м, 2H, CH_{arom}), 7.63-7.72 (м, 3H, CH_{arom}), 7.73-7.80 (м, 1H, H-4'), 7.99 (д, 1H, 3J 8.5 Гц, H-3), 8.08-8.13 (м, 1H, CH_{arom}), 8.14-8.23 (м, 3H, CH_{arom}), 8.46-8.51 (м, 1H, H-3'), 8.57 (д, 1H, 3J 8.5 Гц, H-4), 8.69-8.76 (м, 1H, H-6'). ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -114.73. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 115.2 (д, J 22.0 Гц), 119.6, 119.9, 120.3, 120.4, 120.5, 121.7, 123.8, 126.0, 126.6, 126.7 (д, J 2.9 Гц), 127.9, 128.0, 128.6, 129.0, 129.1, 129.8, 130.6, 130.7, 131.1, 131.3, 133.2, 134.7, 135.2, 135.3, 136.7, 137.0, 137.7, 139.1, 149.2, 154.8, 155.9, 156.7, 162.1 (д, J 248.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 501.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 86.32, Н 4.18, N 5.56. $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{F}$. Вычислено, %: С 86.38, Н 4.23, N 5.60.

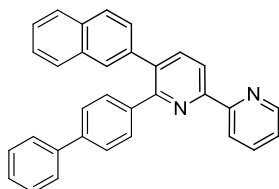


6-(Нафталин-1-ил)-5-(нафталин-2-ил)-2,2'-бипиридин (41s). Выход 142 мг (0.35 ммоль, 87%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.05-7.09 (м, 1H, CH_{arom}), 7.30-7.32 (м, 2H, CH_{arom}), 7.32-7.37 (м, 1H, H-5'), 7.40-7.51 (м, 5H, CH_{arom}), 7.68-7.73 (м, 2H, CH_{arom}), 7.75-7.83 (м, 3H, H-4', CH_{arom}), 7.86-7.89 (м, 1H, CH_{arom}), 7.97-8.01 (м, 1H, CH_{arom}), 8.16 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3), 8.49-8.52 (м, 1H, H-3'), 8.64 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-4), 8.75-8.78 (м, 1H, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 409.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 88.19, Н 4.84, N 6.78. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 88.21, Н 4.93, N 6.86.



5,6-бис(Нафталин-2-ил)-2,2'-бипиридин (41t). Выход 130 мг (0.32 ммоль, 80%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.22-7.27 (м, 1H, CH_{arom}), 7.44-7.55 (м, 6H, H-5', CH_{arom}), 7.72-7.77 (м, 2H, CH_{arom}), 7.80-7.84 (м,

1H, CH_{аром}), 7.84-7.93 (м, 3H, CH_{аром}), 7.99-8.05 (м, 2H, H-4', CH_{аром}), 8.12-8.15 (м, 1H, CH_{аром}), 8.19 (д, 1H, ³J 8.2 Гц, H-3), 8.54 (д, 1H, ³J 8.2 Гц, H-4), 8.56-8.59 (м, 1H, H-3'), 8.75-8.79 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 409.17 [M+H]⁺. Найдено, %: C 88.17, H 4.89, N 6.80. C₃₀H₂₀N₂. Вычислено, %: C 88.21, H 4.93, N 6.86.



6-(Бифенил-4-ил)-5-(нафтил-2-ил)-2,2'-бипиридин (41u). Выход 137 мг (0.32 ммоль, 79%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 7.22-7.37 (м, 2H, CH_{аром}), 7.37-7.48 (м, 3H, CH_{аром}), 7.49-7.65 (м, 8H, CH_{аром}, H-5'), 7.74-7.80 (м, 1H, CH_{аром}), 7.81-7.91 (м, 2H, CH_{аром}), 7.91-8.01 (м, 2H, CH_{аром}, H-4'), 8.08 (д, 1H, ³J 8.5 Гц, H-3), 8.52 (д, 1H, ³J 8.5 Гц, H-4), 8.59 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.68-8.77 (м, 1H, H-6'). **Масс-спектр**, m/z (I_{отн}, %): 435.18 [M+H]⁺. Найдено, %: C 88.40, H 5.03, N 6.41. C₃₂H₂₂N₂. Вычислено, %: C 88.45, H 5.10, N 6.45.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

^1H ЯМР – ядерный магнитный резонанс на ядрах ^1H

^{13}C ЯМР – ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{13}C

^{19}F ЯМР – ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{19}F

РСА – рентгеноструктурный анализ

УФ – ультрафиолетовый

MW – микроволновое излучение

ДМСО- d_6 – гексадейтерированный диметилсульфоксид

CDCl_3 – дейтерированный хлороформ

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДХМ – дихлометан

ДХЭ – 1,2-дихлорэтан

ТФУК – трифторуксусная кислота

MeOH – метанол

MeCN - ацетонитрил

EtOH – этанол

AcOH – уксусная кислота

ТГФ - тетрагидрофуран

ТМС – тетраметилсилан

NMP – *N*-метилпирролидон

NBS - *N*-бромсукцинимид

ТСХ – тонкослойная хроматография

Ph – фенил

Ar – арил

Me – метил

Tol – 4-метилфенил

Pu – пиридил

DDQ – 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохинон

PLQY – абсолютный квантовый выход люминесценции

AIE – агрегационно-индуцированная эмиссия

LE – локальное возбуждение

ICT – внутримолекулярный перенос заряда

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zelewsky, A. von. Stereochemistry of coordination compounds. Chichester, England; New York: Wiley, 1996. 254 p.
2. Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D., Voegtle F. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Oxford, *Pergamon*, **1996**, 213 p.
3. Kaes C., Katz A., Hosseini M.W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. – P. 3553–3590.
4. Hancock, R.D. The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – P. 1500–1524.
5. Constable E.C., Housecroft C.E. The Early Years of 2,2'-Bipyridine—A Ligand in Its Own Lifetime // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – P. 3951.
6. Bednářová E., Malatínek Š., Kotora M. Applications of Bolm's Ligand in Enantioselective Synthesis // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – P. 958.
7. Angell, S.E. Photophysical Properties of Ru(II) Bipyridyl Complexes Containing Hemilabile Phosphine–Ether Ligands / S.E. Angell, Y. Zhang, C.W. Rogers, M.O. Wolf, W.E. Jones // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44. – P. 7377–7384.
8. Chen, J.-L. Emissive mononuclear Eu(III) and Tb(III) complexes bearing deprotonated 2,2'-bipyridyl-1,2,4-triazole terdentate ligands / J.-L. Chen, G.-P. Gao, B.-S. Di, Y.-S. Luo, X.-H. Zeng, L. Qiu, L.-H. He, S.-J. Liu, H.-R. Wen // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2016. – Vol. 69. – P. 2908–2919.
9. Kovács, M. The effects of ligand substitution and deuteration on the spectroscopic and photophysical properties of [Ru(LL)(CN)₄]₂-complexes / M. Kovacs, K.L. Ronayne, W.R. Browne, W. Henry, J.G. Vos, J.J. McGarvey, A. Horvath // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – Vol. 6. – P. 444–453.
10. Bodapati, R. Carbazole-based π -conjugated 2,2'-Bipyridines, a new class of organic chromophores: Photophysical, ultrafast nonlinear optical and computational studies / R. Bodapati, G.R. Dey, G.R. Ramteke, K.N. Krishnakanth, S.V. Rao, K.V.J. Jose, S.K. Das // *Dyes and Pigments*. – 2021. – Vol. 185. – P. 108932.
11. Bodapati, R. Asymmetrically Substituted and π -Conjugated 2,2'-Bipyridine Derivatives: Synthesis, Spectroscopy, Computation, and Crystallography / R. Bodapati, M. Sarma, A. Kanakati, S.K. Das // *J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 80. – P. 12482–12491.
12. De Boer, S.Y. Ruthenium PNN(O) Complexes: Cooperative Reactivity and Application as Catalysts for Acceptorless Dehydrogenative Coupling Reactions / S.Y. De Boer, T.J. Korstanje,

S.R. La Rooij, R. Kox, J.N.H. Reek, J.I. Van Der Vlugt // *Organometallics*. – 2017. – V. 36. – P. 1541–1549.

13. Tomon T., Koizumi T., Tanaka K. Stabilization and Destabilization of the Ru–CO Bond During the 2,2'-Bipyridin-6-onato (bpyO)-Localized Redox Reaction of [Ru(terpy)(bpyO)(CO)](PF₆) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 2005. – P. 285–293.

14. Chen, M. Rhodium(iii)-catalyzed switchable C–H acylmethylation and annulation of 2,2'-bipyridine derivatives with sulfoxonium ylides / M. Chen, H. Meng, F. Yang, Y. Wang, C. Chen, B. Zhu // *Org. Biomol. Chem.* – 2021. – Vol. 19. – P. 4268–4271.

15. Wu, S. A novel approach for rhodium(iii)-catalyzed C–H functionalization of 2,2'-bipyridine derivatives with alkynes: a significant substituent effect / S. Wu, Z. Wang, Y. Bao, C. Chen, K. Liu, B. Zhu // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56. – P. 4408–4411.

16. Luetzen, A. Synthesis of Differently Disubstituted 2,2'-Bipyridines by a Modified Negishi Cross-Coupling Reaction / A. Luetzen, M. Hapke, H. Staats, J. Bunzen // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – V. 20. – P. 3948–3957.

17. Kiehne, U. Synthesis of Substituted 2,2'-Bipyridines from 2-Bromo- or 2-Chloropyridines Using Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) as a Catalyst in a Modified Negishi Cross-Coupling Reaction / A. Lützen, U. Kiehne, J. Bunzen, H. Staats // *Synthesis*. – 2007. – Vol. 2007. – P. 1061–1069.

18. Wu, T.-F. Zirconium-redox-shuttled cross-electrophile coupling of aromatic and heteroaromatic halides / T.-F. Wu, Y.-J. Zhang, Y. Fu, F.-J. Liu, J.-T. Tang, P. Liu, F.D. Toste, B. Ye // *Chem.* – 2021. – Vol. 7. – P. 1963–1974.

19. Kim, S.-H., Rieke R.D. 2-Pyridyl and 3-pyridylzinc bromides: direct preparation and coupling reaction // *Tetrahedron*. – 2010. – Vol. 66. – P. 3135–3146.

20. Sakashita, S. Tetrabutylammonium 2-Pyridyltriolborate Salts for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions with Aryl Chlorides / S. Sakashita, M. Takizawa, J. Sugai, H. Ito, Y. Yamamoto // *Org. Lett.* – 2013. – Vol. 15. – P. 4308–4311.

21. Maidich, L. Platinum(II), palladium(II) and gold(III) adducts and cyclometalated derivatives of 6-methoxy-2,2'-bipyridine: A comparative study / L. Maidich, M.A. Cinellu, F. Cocco, S. Stoccoro, M. Sedda, S. Galli, A. Zucca // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 819. – P. 76–86.

22. Ren, W. Palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction of potassium 2-pyridyl trifluoroborate with aryl (heteroaryl) halides / W. Ren, J. Li, D. Zou, Y. Wu, Y. Wu // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68. – P. 1351–1358.

-
23. Kuduk, S.D., Skudlarek, J.W. Preparation of 2-pyridyloxy-3-substituted-4-nitrile orexin receptor antagonists // Patent WO2014066196 A1. 2014.
24. Gros P., Fort Y. Direct synthesis of unsymmetrical bis-heterocycles from 2-heterosubstituted 6-lithiopyridines // J. Chem. Soc. Perk. Transact. – 1998. – V. 1. – P. 3515 – 3516.
25. Dehmlow E.V., Schulz H.J. Notiz zur chemischen Reaktivitaet von hydroxylierten Pyridinen // J. Chem. Res. Miniprint. – 1987. – V. 11. – P. 2951 – 2973.
26. Ken-Ichi, F. Reversible Interconversion between 2,5-Dimethylpyrazine and 2,5-Dimethylpiperazine by Iridium-Catalyzed Hydrogenation/Dehydrogenation for Efficient Hydrogen Storage / F. Ken-Ichi, W. Tomokatsu, S. Takumi // Angewand. Chem. – Inter. Ed. – 2017. – V. 56. – P. 10886 – 10889.
27. Nelson T.D., Crouch R.D. Cu, Ni and Pd Mediated Homocoupling Reactions in Biaryl Syntheses: The Ullmann Reaction // Organic Reactions. 1st ed. / ed. Denmark S.E. Wiley, – 2004. – P. 265–555.
28. Peng J., Liu X., Kishi Y. Catalytic homocoupling of aryl, alkenyl, and alkynyl halides with Ni(II)-complexes and zirconocene dichloride // Tetrahedron Letters. – 2011. – Vol. 52. – P. 2172–2175.
29. Lv, L. N₂H₄ as traceless mediator for homo- and cross- aryl coupling / L. Lv, Z. Qiu, J. Li, M. Liu, C.-J. Li // Nat. Commun. – 2018. – Vol. 9. – P. 4739.
30. Dehmlow E.V., Slegers A. Synthesen von hydroxylierten Bipyridinen, III. Synthese von unsymmetrischen und symmetrischen Dihydroxybipyridinen // Liebigs Ann. Chem. – 1992. – Vol. 1992. – P. 953–959.
31. Fresta, E. Novel Ligand and Device Designs for Stable Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Copper(I) Complexes / E. Fresta, G. Volpi, M. Milanesio, C. Garino, C. Barolo, R.D. Costa // Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57. – P. 10469–10479.
32. Koller, S. New Access Routes to Privileged and Chiral Ligands for Transition-Metal Catalyzed Hydrogen Autotransfer (Borrowing Hydrogen), Dehydrogenative Condensation, and Alkene Isomerization Reactions / S. Koller, P. Klein, K. Reinhardt, L. Ochmann, A. Seitz, C. Jandl, A. Pöthig, L. Hintermann // Helvetica Chimica Acta. – 2021. – Vol. 104. – P. e2100175.
33. Manandhar, S. Electrophilic fluorinating reagent mediated synthesis of fluorinated α -keto ethers, benzil, and 6,6'-dialkoxy-2,2'-bipyridines / S. Manandhar, R. P. Singh, G. V. Eggers, J. M. Shreeve // J. Org. Chem. – 2002. – V. 67. – P. 6415 – 6420.
34. Han F.S., Higuchi M., Kurth D.G. Diverse Synthesis of Novel Bisterpyridines via Suzuki-Type Cross-Coupling // Org. Lett. – 2007. – Vol. 9. – P. 559–562.

35. Han F.-S., Higuchi M., Kurth D.G. Synthesis of π -conjugated, pyridine ring functionalized bis-terpyridines with efficient green, blue, and purple emission // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64. – P. 9108–9116.
36. Kimura, M. Synthesis of Multicomponent Systems Composed of One Phthalocyanine and Four Terpyridine Ligands / M. Kimura, T. Hamakawa, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi // *Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 40. – P. 4775–4779
37. Moore C.M., Szymczak N.K. 6,6'-Dihydroxy terpyridine: a proton-responsive bifunctional ligand and its application in catalytic transfer hydrogenation of ketones // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – P. 400–402.
38. Krapcho A.P., Sparapani S. Facile acidic hydrolysis and displacement reactions of 2-chloro- and 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline // *Journal of Heterocyclic Chem.* – 2008. – Vol. 45. – P. 1167–1170.
39. Ferretti F., Gallo E., Ragaini F. Nitrogen ligands effects in the palladium-catalyzed carbonylation reaction of nitrobenzene to give N-methyl phenylcarbamate // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – Vol. 771. – P. 59–67.
40. Pijper, P.J Synthesis and antimycoplasmal activity of 2,2'-bipyridyl analogs. Part III. 1,10-Phenanthrolines and 2,2'-bipyridyls / P. J. Pijper, H. Van-Der-Goot, H. Timmerman, W. Nauta // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 1984. – Vol. 19. – P. 399-404.
41. Niu C.-Y., Dang Y.-L., Feng C.-L. One Monomer and One Dimer Cd(II) Complexes of 2,9-diethoxy-1,10-Phenanthroline by Two Different Crystallizing Methods: Syntheses, Structures, and Fluorescent Property // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. – 2013. – Vol. 43. – P. 773–778.
42. Xu S., Hirano K., Miura M. Pd-Catalyzed Regioselective C–H Alkenylation and Alkynylation of Allylic Alcohols with the Assistance of a Bidentate Phenanthroline Auxiliary // *Org. Lett.* – 2020. – Vol. 22. – P. 9059–9064.
43. Alkan-Zambada, M. [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] compounds with bis(phosphane) and 6-alkoxy, 6-alkylthio, 6-phenyloxy and 6-phenylthio-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-emitting electrochemical cells / M. Alkan-Zambada, S. Keller, L. Martínez-Sarti, A. Prescimone, J. M. Junquera-Hernández, E. C. Constable, H. J. Bolink, M. Sessolo, E. Ortí, C. E. Housecroft // *J. Materials Chem.* – 2018. – V. 6. – P. 8460 – 8471.
44. Antkowiak R., Antkowiak W. Z. On the chlorine addition to the C(5)-C(6) bridge and the N-oxidation of 1,10-phenanthroline // *Heterocycl.* – 1998. – V. 47. – P. 893 – 909.

-
45. Thirumurugan P., Perumal P. T. InCl_3 mediated one-pot synthesis of indol-3-yl pyridine and 2,2'-bipyridine derivatives through multi-component reaction // *Tetrahedron*. – 2009. – V. 65. – P. 7620 – 7629.
46. Baugh, S.D.P. Synthesis and evaluation of potent novel inhibitors of human sulfide:quinone oxidoreductase / S.D.P. Baugh, M.R. Jackson, A.A. Rashad, A.B. Reitz, P.Y.S. Lam, M.S. Jorns // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2021. – Vol. 54. – P. 128443.
47. Khalifa, N. M. Synthesis and 2D-QSAR study of active benzofuran-based vasodilators / N. M. Khalifa, A. M. Srour, S. S. A. El-Karim, D. O. Saleh, M. A. Al-Omar // *Molecules*. – 2017. – V. 22. – P. 1820.
48. Khalifa, N.M., Al-Omar M.A., Taha M.M. Synthesis of Novel 4-[1-(3-Chlorophenyl)-3-(pyren-1-yl)-1H-pyrazol-4-yl]-2-alkyloxy-6-substituted pyridine-3-carbonitriles // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – Vol. 87. – P. 2966–2969.
49. Mizuyama, N. Synthesis and steady-state spectroscopic study of 5-aryl-2,2'- bipyridyls. New fluorescent compounds in solid state / N. Mizuyama, Y. Tominaga, S. Kohra, K. Ueda, S.-I. Hirayama, Y. Shigemitsu // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 2006. – V. 79. – P. 602 – 611.
50. Suginome, M. New Access to 2,3-disubstituted Quinolines through Cyclization of *o*-Alkynylisocyanobenzenes / M. Suginome, T. Fukuda, Y. Ito // *Org. Lett.* – 1999. – V. 1. – P. 1977 – 1979.
51. Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N. Reactions of triazines and tetrazines with dienophiles // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2012. – Vol. 48. – P. 1153–1176.
52. Boger, J. J. L. Pyridine synthesis. In: *Name Reactions* // Springer. – 2014. – P. 64.
53. Pabst G.R., Pfüller O.C., Sauer J. The new and simple 'LEGO' system: Synthesis and reactions of ruthenium(II) complexes // *Tetrahedron*. – 1999. – Vol. 55. – P. 8045–8064.
54. Rykowski A., Branowska D., Kielak J. A novel one-pot synthesis of annulated 2,2'-bipyridine ligands by inverse electron demand Diels–Alder reaction of 5,5'-bi-1,2,4-triazines // *Tetrahedron Letters*. – 2000. – Vol. 41. – P. 3657–3659.
55. Paudler W.W., Chen T. 1,2,4-triazines. III. A convenient synthesis of 1,2,4-triazines and their covalent hydration // *Journal of Heterocyclic Chem.* – 1970. – Vol. 7. – P. 767–771.
56. Branowska, D. A direct route to 6,6'-disubstituted-2,2'-bipyridines by double Diels–Alder/retro Diels–Alder reaction of 5,5'-bi-1,2,4-triazines // *Molecules*. – 2005. – V. 10. – P. 274 – 278.
57. Wang, X. An efficient and direct synthesis of 2-thiopyridines via microwave-assisted three-component reaction / X. Wang, X. Cao, S. Tu, X. Zhang, W. Hao, S. Yan, S. Wu, Z. Han, F. Shi // *Journal of Heterocyclic Chem.* – 2009. – Vol. 46. – P. 886–889.

-
58. Hammerland, L.G. Structure–activity relationship of thiopyrimidines as mGluR5 antagonists / L.G. Hammerland, M. Johansson, J. Malmström, J.P. Mattsson, A.B.E. Minidis, K. Nilsson, A. Peterson, D. Wensbo, A. Wållberg, K. Österlund // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – Vol. 16. – P. 2467–2469.
59. Carroll, J. Regiospecific Acylation of Cycloplatinated Complexes: Scope, Limitations, and Mechanistic Implications / J. Carroll, H.G. Woolard, R. Mroz, C.A. Nason, S. Huo // *Organometallics*. – 2016. – Vol. 35. – P. 1313–1322.
60. Branowska D., Rykowski A., Wysocki W. A facile S-transalkylation of 2,2'-bipyridine alkyl sulfides—a new tool for the synthesis of annulated biheterocycles // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – Vol. 46. – P. 6223–6226.
61. Ławecka, J. A convenient synthesis of 5,5'-bi-1,2,4-triazines via direct S-arylation and its application in the synthesis of 2,2'-bipyridines / J. Ławecka, E. Olender, Z. Karczmarzyk, W. Wysocki, D. Branowska, Z. Urbańczyk-Lipkowska, P. Kalicki // *Heterocyclic Communications*. – 2014. – Vol. 20. – P. 5-9.
62. Shigemitsu, Y. Theoretical molecular design of photofunctional organic compounds by means of material simulation. Quantum chemical calculation of synthesis and fluorescent property of novel heterocyclic compounds // *Nagasaki-ken Kogyo Gijutsu Senta Kenkyu Hokoku*. – 2005. – Vol. 34. – P. 55-59.
63. Nagarasu, P. Structure controlled solvatochromism and halochromic fluorescence switching of 2,2'-bipyridine based donor–acceptor derivatives / P. Nagarasu, A. Kundu, J. Pitchaimani, S.P. Anthony, D. Moon, V. Madhu // *New J. Chem.* – 2020. – Vol. 44. – P. 14421–14428.
64. Cheon J.-D., Mutai T., Araki K. Preparation of a series of novel fluorophores, N-substituted 6-amino and 6,6''-diamino-2,2':6',2''-terpyridine by palladium-catalyzed amination // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. – P. 5079–5082.
65. Gupta A., Kumar J., Bhadra S. Chelation-assisted de-aryloxylation amination of 2-aryloxy quinolines: a new synthetic route to a key fragment of a bioactive PRMT5 inhibitor // *Org. Biomol. Chem.* – 2018. – Vol. 16. – P. 3716–3720.

-
66. Araki, K. 6-Amino-2,2'-bipyridine as a new fluorescent organic compound / K. Araki, T. Mutai, Y. Shigemitsu, M. Yamada, T. Nakajima, S. Kuroda, I. Shimao // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1996. – Vol. 4. – P. 613–617.
67. Petersen, A.R. Oxygen Insertion into Metal Carbon Bonds: Formation of Methylperoxo Pd(II) and Pt(II) Complexes via Photogenerated Dinuclear Intermediates / A.R. Petersen, R.A. Taylor, I. Vicente-Hernandez, P.R. Mallender, H. Olley, A.J.P. White, G.J.P. Britovsek // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 14089–14099.
68. Li, J. A Ligand That Targets CUG Trinucleotide Repeats / J. Li, J. Matsumoto, L.-P. Bai, A. Murata, C. Dohno, K. Nakatani // *Chemistry A European J.* – 2016. – Vol. 22. – P. 14881–14889.
69. Asaka, T. Preparation of erythromycin A 11,12-carbamate derivatives as antibacterial agents // World Intellectual Property Organization, Patent WO9921870 A1 1999-05-06.
70. Roy, B.C. ortho -Amino group functionalized 2,2'-bipyridine based Ru (ii) complex catalysed alkylation of secondary alcohols, nitriles and amines using alcohols / B.C. Roy, S. Debnath, K. Chakrabarti, B. Paul, M. Maji, S. Kundu // *Org. Chem. Front.* – 2018. – Vol. 5. – P. 1008-1018.
71. Borges Da Silva, R. Copper(ii) catalyzed synthesis of novel helical luminescent benzo[4,5]imidazo[1,2-a][1,10]phenanthrolines via an intramolecular C–H amination reaction / R. Borges Da Silva, R.I. Teixeira, J.L. Wardell, S.M.S.V. Wardell, S.J. Garden // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – Vol. 15. – P. 812–826.
72. Teixeira, R.I. Photophysical Properties of Fluorescent 2-(Phenylamino)-1,10-phenanthroline Derivatives / R.I. Teixeira, R.B. Da Silva, C.S. Gaspar, N.C. De Lucas, S.J. Garden // *Photochem. Photobiology.* – 2021. – Vol. 97. – P. 47–60.
73. Chen, S. 4-Aminopyridine derivative, pharmaceutical composition, preparation method and use // World Intellectual Property Organization, Patent WO2019072143 A1 2019-04-18.
74. Zhou, F. Fused tricyclic compound, pharmaceutical composition thereof, and use thereof // World Intellectual Property Organization, Patent WO2021239058 A1 2021-12-02.
75. Lu, W. Light-Emitting Tridentate Cyclometalated Platinum(II) Complexes Containing σ -Alkynyl Auxiliaries: Tuning of Photo- and Electrophosphorescence / W. Lu, B.-X. Mi, M.C.W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, S.-T. Lee // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 4958–4971.
76. Basnet, A. 2,4,6-Trisubstituted pyridines: Synthesis, topoisomerase I and II inhibitory activity, cytotoxicity, and structure–activity relationship / A. Basnet, P. Thapa, R. Karki, Y. Na,

- Y. Jahng, B.-S. Jeong, T.C. Jeong, C.-S. Lee, E.-S. Lee // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 15. – P. 4351–4359.
77. Son, J.-K. Synthesis of 2,6-diaryl-substituted pyridines and their antitumor activities / J.-K. Son, L.-X. Zhao, A. Basnet, P. Thapa, R. Karki, Y. Na, Y. Jahng, T.C. Jeong, B.-S. Jeong, C.-S. Lee, E.-S. Lee // *European Journal of Medicinal Chemistry.* – 2008. – Vol. 43. – P. 675–682.
78. Steen, R.O. The Role of Isomeric Effects on the Luminescence Lifetimes and Electrochemistry of Oligothiophenyl-Bridged Dinuclear Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes / R.O. Steen, L.J. Nurkkala, S.J. Angus-Dunne, C.X. Schmitt, E.C. Constable, M.J. Riley, P.V. Bernhardt, S.J. Dunne // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 2008. – P. 1784–1794.
79. Constable E.C., Henney R.P.G., Leese T.A. The direct cycloauration of 6-(2''-thienyl)2,2'-bipyridine // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1989. – Vol. 361. – P. 277–282.
80. Suzuka, T. Reusable Polymer-Supported 2,2'-Biarylpyridine-Copper Complexes for Huisgen [3+2] Cycloaddition in Water / T. Suzuka, Y. Kawahara, K. Ooshiro, T. Nagamine, K. Ogihara, M. Higa // *Heterocycles.* – 2012. – Vol. 85. – P. 615.
81. Potts K.T., Winslow P.A. Synthesis of 4-, 5-, and 6-methyl-2,2'-bipyridinyls // *J. Org. Chem.* – 1985. – Vol. 50. – P. 5405–5409.
82. Shabalin, D.A. Regiocontrolled synthesis of 2,4,6-triarylpyridines from methyl ketones, electron-deficient acetylenes and ammonium acetate / D.A. Shabalin, M.Y. Dvorko, E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov // *Org. Biomol. Chem.* – 2021. – Vol. 19. – P. 2703–2715.
83. Nagata T., Tanaka K. Syntheses of a 6-(2-Pyrrolyl)-2,2'-bipyridine Derivative and Its Ruthenium Complex // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 2002. – Vol. 75. – P. 2469–2470.
84. Dikova Y.M., Yufit D.S., Williams J.A.G. Platinum(IV) Complexes with Tridentate, NNC - Coordinating Ligands: Synthesis, Structures, and Luminescence // *Inorg. Chem.* – 2023. – Vol. 62. – P. 1306–1322.
85. Böttger, M. Synthesis of new pyrrole-pyridine-based ligands using an in situ Suzuki coupling method / M. Böttger, B. Wiegmann, S. Schaumburg, P.G. Jones, W. Kowalsky, H.-H. Johannes // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 8. – P. 1037–1047.
86. Bäuerle, P. Oligothiophene-Based Catenanes: Synthesis and Electronic Properties of a Novel Conjugated Topological Structure / P. Bäuerle, M. Ammann, M. Wilde, G. Götz, E. Mena-Osteritz, A. Rang, C.A. Schalley // *Angewandte Chemie.* – 2007. – Vol. 119. – P. 367–372.
87. Götz, G. π -Conjugated [2]Catenanes Based on Oligothiophenes and Phenanthrolines: Efficient Synthesis and Electronic Properties / G. Götz, X. Zhu, A. Mishra, J.-L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle // *Chemistry A European J.* – 2015. – Vol. 21. – P. 7193–7210.

-
88. Bozic-Weber, B. The intramolecular aryl embrace: from light emission to light absorption / B. Bozic-Weber, E.C. Constable, C.E. Housecroft, P. Kopecky, M. Neuburger, J.A. Zampese // Dalton Trans. – 2011. – Vol. 40. – P. 12584.
89. Catozzi, N. Improved and Practical Procedures for the Preparation of Highly Substituted Pyridines and Pyridazines via Silica-Mediated Aromatisation / N. Catozzi, W. Bromley, P. Wasnaire, M. Gibson, R. Taylor // Synlett. – 2007. – Vol. 2007. – P. 2217–2221.
90. Fernández Sainz Y., Raw S.A., Taylor R.J.K. Improved Methodologies for the Preparation of Highly Substituted Pyridines // J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70. – P. 10086–10095.
91. Raw S.A., Taylor R.J.K. Highly substituted pyridines via tethered imine–enamine (TIE) methodology // Chem. Commun. – 2004. – Vol. 5. – P. 508–509.
92. Hennessy, D.J. Ferene — a new spectrophotometric reagent for iron / D.J. Hennessy, G.R. Reid, F.E. Smith, S.L. Thompson // Can. J. Chem. – 1984. – Vol. 62. – P. 721–724.
93. Chupakhin O.N., Charushin V.N., H. van der Plas. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen // Academic Press, San Diego, 1994.
94. Kozhevnikov D.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. 1,2,4-Triazine N-oxides // Advances in Heterocyclic Chemistry. Elsevier, – 2002. – Vol. 82. – P. 261–305.
95. Устинова, М.М. *Дис.канд. хим. наук., Екатеринбург: УГТУ – УПИ. 2008, 134 с.*
96. Kozhevnikov, D.N. Consecutive nucleophilic substitution and aza Diels–Alder reaction—an efficient strategy to functionalized 2,2'-bipyridines / D.N. Kozhevnikov, V.N. Kozhevnikov, A.M. Prokhorov, M.M. Ustinova, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, G.G. Aleksandrov, B. König // Tetrahedron Letters. – 2006. – Vol. 47. – P. 869–872.
97. Zhao, K. Facile and Efficient Synthesis of a New Class of Indole-Substituted Pyridine Derivatives via One-Pot Multicomponent Reactions / S.-J. Ji, K. Zhao, X.-P. Xu, S.-L. Zhu, D.-Q. Shi, Y. Zhang // Synthesis. – 2009. – Vol. 2009. – P. 2697–2708.
98. Thirumurugan, P. Simple and Convenient Approach to the Kröhnke Pyridine Type Synthesis of Functionalized Indol-3-yl Pyridine Derivatives Using 3-Cyanoacetyl Indole / P. Thirumurugan, A. Nandakumar, D. Muralidharan, P.T. Perumal // J. Comb. Chem. – 2010. Vol. 12, № 1. – P. 161–167.
99. Thirumurugan P., Perumal P.T. A simple one-pot synthesis of functionalised 6-(indol-3-yl)-2,2'-bipyridine derivatives via multi-component reaction under neat condition // Tetrahedron Letters. – 2009. – Vol. 50, № 28. – P. 4145–4150.
100. Bilyk A., Harding M.M. Assembly of [2 + 2] bimetallic macrocyclic complexes from bis(bipyridyl) ligands and metal ions // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1994. – Vol. 1. – P. 77.

-
- ¹⁰¹. Le Goff, A. Tris(bispyrene-bipyridine)iron(II): A Supramolecular Bridge for the Biofunctionalization of Carbon Nanotubes via π -Stacking and Pyrene/ β -Cyclodextrin Host-Guest Interactions / A. Le Goff, K. Gorgy, M. Holzinger, R. Haddad, M. Zimmerman, S. Cosnier // *Chemistry A European J.* – 2011. – Vol. 17, № 37. – P. 10216–10221.
102. Cordaro J.G., McCusker J.K., Bergman R.G. Synthesis of mono-substituted 2,2'-bipyridines. Electronic supplementary information (ESI) available: experimental details and full characterization of new compounds. // *Chem. Commun.* – 2002. – Vol. 14. – P. 1496–1497.
103. Benniston, A.C. Synthesis of a multitopic pyrene-thiophene-anthracene-2,2':6',2''-terpyridine array / A.C. Benniston, A. Harriman, D.J. Lawrie, S.A. Rostron // *Tetrahedron Letters.* – 2004. – Vol. 45, № 12. – P. 2503–2506.
104. Cox, N.M. Probing solution behaviour of metallocsupramolecular complexes using pyrene fluorescence / N.M. Cox, L.P. Harding, J.E. Jones, S.J.A. Pope, C.R. Rice, H. Adams // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41, № 5. – P. 1568–1573.
105. Brunner, F. The effects of introducing sterically demanding aryl substituents in [Cu(N[^]N)(P[^]P)] + complexes / F. Brunner, S. Graber, Y. Baumgartner, D. Häussinger, A. Prescimone, E.C. Constable, C.E. Housecroft // *Dalton Trans.* – 2017. – Vol. 46, № 19. – P. 6379–6391.
106. Beinhoff, M. Synthesis and Spectroscopic Properties of Arene-Substituted Pyrene Derivatives as Model Compounds for Fluorescent Polarity Probes / M. Beinhoff, W. Weigel, M. Jurczok, W. Rettig, C. Modrakowski, I. Brüdgam, H. Hartl, A.D. Schlüter // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 2001, № 20. – P. 3819–3829.
107. Herron, N. Electronic device including phenanthroline derivative / N. Herron, M.A. Guidry, V. Rostovtsev, W. Gao, Y. Wang, Y. Shen, J.A. Merlo // *World Intellectual Property Organization*, Patent WO 2010/075379 A2 2010-07-01.
108. Sakaino H., Tanaka D. Phenanthroline derivative, electronic device containing same, light emitting element, and photoelectric conversion element // *World Intellectual Property Organization*, Patent WO 2016/121597 A1 2016-08-04.
109. Yohei O., Daisuke B. Electron transport material, and organic electroluminescent element using the same / Patent JP 2013-177375 A 2013-09-09.
110. Rodriguez, A.L. The use of a monoorganotin derivative of pyrene in the palladium(0)-catalyzed synthesis of a new metal-cation complexing molecule displaying excited state charge transfer properties / A.L. Rodriguez, G. Peron, C. Duprat, M. Vallier, E. Fouquet, F. Fages // *Tetrahedron Letters.* – 1998. – Vol. 39, № 10. – P. 1179–1182.

-
111. Potts, K.T. α,α' -Oligopyridines: A Source of New Materials // *Bulletin des Soc Chimique*. – 1990. – Vol. 99, № 9. – P. 741–768.
112. Barboiu, M. Dynamic Chemical Devices: Modulation of Photophysical Properties by Reversible, Ion-Triggered, and Proton-Fuelled Nanomechanical Shape-Flipping Molecular Motions / M. Barboiu, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn // *Chemistry A European J*. – 2004. – Vol. 10, № 12. – P. 2953–2959.
113. Riesgo E.C., Jin X., Thummel R.P. Introduction of Benzo[*h*]quinoline and 1,10-Phenanthroline Subunits by Friedländer Methodology // *J. Org. Chem*. – 1996. – Vol. 61, № 9. – P. 3017–3022.
114. Chouai, L. Pyrene-Bridged Bis(phenanthroline) Ligands and Their Dinuclear Ruthenium (II) Complexes / L. Chouai, F. Wu, Y. Jang, R.P. Thummel // *Eur. J. Inorg. Chem*. – 2003. – Vol. 2003, № 15. – P. 2774–2782.
115. Kovalev, I.S. The synthesis of polyarene-modified 5-phenyl-2,2'-bipyridines via the methodology and aza-Diels–Alder reaction / I.S. Kovalev, D.S. Kopchuk, A.F. Khasanov, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Mend. Commun*. – 2014. – Vol. 24, № 2. – P. 117–118.
116. Boger, D.L. Diels-alder reactions of azadienes // *Tetrahedron*. – 1983. – Vol. 39, № 18. – P. 2869–2939.
117. Chepchugov, N.V. Convenient synthesis of α -dichloromethylpyridines from 3-trichloromethyl-1,2,4-triazines / N.V. Chepchugov, D.S. Kopchuk, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Mend. Commun*. – 2016. – Vol. 26, № 3. – P. 220–222.
118. Kopchuk, D.S. Preparation of α -dichloromethyl- and α -trichloromethyl-pyridines in the reaction of 3-trichloromethyl-1,2,4-triazines with 2,5-norbornadiene / D.S. Kopchuk, A.P. Krinochkin, I.S. Kovalev, O.S. Taniya, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, A.Yu. Petrov, A.I. Suvorova // *AIP Conf. Proc*. – 2020. – P. 040024.
119. Kopchuk, D.S. Solvent-free reaction of 1,2,4-triazine-5-carbonitriles with 4-(cyclohex-1-en-1-yl)morpholine. Unexpected decyanation in addition to classical aza-Diels–Alder reaction / D.S. Kopchuk, A.F. Khasanov, N.V. Chepchugov, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Russ. J. Org. Chem*. – 2017. – Vol. 53, № 1. – P. 99–102.
120. Kopchuk, D.S. Solvent-free reaction of 3-aryl-6-(3-nitrophenyl)-1,2,4-triazines with 4-(cyclohex-1-en-1-yl)morpholine / D.S. Kopchuk, A.F. Khasanov, A.P. Krinochkin, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Russ. J. Org. Chem*. – 2016. – Vol. 52, № 7. – P. 1036–1038.

121. Kopchuk, D.S. Unexpected reduction of the nitro group in (3-nitrophenyl)-1,2,4-triazines during their aza-Diels–Alder reaction with 1-morpholinocyclopentene / D.S. Kopchuk, A.F. Khasanov, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Mend. Commun.* – 2013. – Vol. 23, № 4. – P. 209–211.
122. Lorion, M. Sequential Michael Addition and Enamine-Promoted Inverse Electron Demanding Diels–Alder Reaction upon 3-Vinyl-1,2,4-triazine Platforms / M. Lorion, G. Guillaumet, J.-F. Brière, F. Suzenet // *Org. Lett.* – 2015. – Vol. 17, № 12. – P. 3154–3157.
123. Fershtat, L.L. Design of hybrid heterocyclic systems with a furoxanylpyridine core via tandem hetero-Diels–Alder/retro-Diels–Alder reactions of (1,2,4-triazin-3-yl)furoxans / L.L. Fershtat, A.A. Larin, M.A. Epishina, I.V. Ovchinnikov, A.S. Kulikov, I.V. Ananyev, N.N. Makhova // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6, № 37. – P. 31526–31539.
124. Krinochkin, A.P. Transformations of 5-Hydrazinyl-1,2,4-triazines in Reaction with 2,5-Norbornadiene / A.P. Krinochkin, A. Rammohan, D.S. Kopchuk, I.L. Nikonov, E.S. Starnovskaya, E.R. Sharafieva, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, O.N. Chupakhin // *Dokl. Chem.* – 2023. – Vol. 508, № 1. – P. 23–27.
125. Krinochkin, A.P. Synthesis of 2-amino-3,6-di(het)arylpyridines from 5-cyano-3,6-di(het)aryl-1,2,4-triazines and arylhydrazines via the S_N ipso /aza-Diels–Alder reaction sequence / A.P. Krinochkin, M.R. Guda, A. Rammohan, D.S. Kopchuk, I.L. Nikonov, E.D. Ladin, S. Santr, I.N. Egorov, G.V. Zyryanov, O.N. Chupakhin // *Mend. Commun.* – 2022. – Vol. 32, № 6. – P. 726–728.
126. Gonsalves A.M. d'A. R., Pinho E Melo T.M.V.D., Gilchrist T.L. Synthesis of isoquinolines by cycloaddition of arynes to 1,2,4-triazines // *Tetrahedron.* – 1992. – Vol. 48, № 33. – P. 6821–6826.
127. Dhar, R. [4 + 2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf, XVII. Oxepin und 2,7-Dimethyloxepin als Dienophile bei Diels-Alder-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf / R. Dhar, W. Huhnermann, T. Kampchen, W. Overheu, G. Seitz // *Chem. Ber.* – 1983. – Vol. 116, № 1. – P. 97–102.
128. Kopchuk, D.S. One-step synthesis of 1,4-bis(het)arylisoquinolines by the reaction of 1,2,4-triazines with arynes / D.S. Kopchuk, I.L. Nikonov, A.F. Khasanov, S. Gundala, A.P. Krinochkin, P.A. Slepukhin, G.V. Zyryanov, P. Venkatapuram, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2019. – Vol. 55, № 10. – P. 978–984.
129. Kopchuk, D.S. Studies on the interactions of 5- R -3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazines with arynes: inverse demand aza-Diels–Alder reaction versus aryne-mediated domino process / D.S. Kopchuk, I.L. Nikonov, A.F. Khasanov, K. Giri, S. Santra, I.S. Kovalev, E.V. Nosova, S.

-
- Gundala, P. Venkatapuram, G.V. Zyryanov, A. Majee, O.N. Chupakhin // *Org. Biomol. Chem.* – 2018. – Vol. 16, № 28. – P. 5119–5135.
130. Kopchuk, D.S. A one-pot approach to 10-(1 H -1,2,3-triazol-1-yl)pyrimido[1,2- a]indoles via aryne-mediated transformations of 3-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4-triazines / D.S. Kopchuk, N.V. Chepchugov, A.F. Khasanov, I.S. Kovalev, S. Santra, E.V. Nosova, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – Vol. 57, № 34. – P. 3862–3865.
131. Kopchuk, D.S. 3,4,5,6-Tetrafluoro-1,2-dehydrobenzene in reactions with 1,2,4-triazines / D.S. Kopchuk, N.V. Chepchugov, E.B. Gorbunov, G.V. Zyryanov, I.S. Kovalev, E.V. Nosova, P.A. Slepukhin, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *J. Iran Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 14, № 7. – P. 1507–1512.
132. Lavis, L.D., Raines, R.T. Bright Ideas for Chemical Biology // *ACS Chem. Biol.* – 2008. – Vol. 3. – P. 142–155.
133. Que, E.L., Domaille, D.W., Chang, C.J. Metals in Neurobiology: Probing Their Chemistry and Biology with Molecular Imaging // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 1517–1549.
134. Gonçalves, M.S.T. Fluorescent Labeling of Biomolecules with Organic Probes // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 190–212.
135. Urano, Y. Selective Molecular Imaging of Viable Cancer Cells with pHActivatable Fluorescence Probes / Y. Urano, D. Asanuma, Y. Hama, Y. Koyama, T. Barrett, M. Kamiya, T. Nagano, T. Watanabe, A. Hasegawa, P.L. Choyke, // *Nat. Med.* – 2008. – Vol. 15. – P. 104–109.
136. Schäferling, M. The Art of Fluorescence Imaging with Chemical Sensors // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – P. 3532–3554.
137. Köhler, A., Wilson, J.S., Friend, R.H. Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials // *Adv. Eng. Mater.* – 2002. – Vol. 4. – P. 453–459.
138. O'Regan, B., Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films // *Nature.* – 1991. – Vol. 353. – P. 737–740.
139. Hagfeldt, A. Dye-Sensitized Solar Cells / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 6595–6663.
140. Frangioni, J.V. In Vivo Near-Infrared Fluorescence Imaging // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2003. – Vol. 7. – P. 626–634.
141. Sednev M.V., Belov V.N., Hell. S.W. Fluorescent Dyes with Large Stokes Shifts for Super-Resolution Optical Microscopy of Biological Objects: A Review // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2015. – Vol. 3. 042004.

-
142. Santana-Calvo, C. Robust evaluation of intermolecular FRET using a large Stokes shift fluorophore as a donor / C. Santana-Calvo, F. Romero, I. López-González, T. Nishigaki // *BioTechniques*. – 2018. – Vol. 65. – P. 211–218.
143. Xu, L. Synthesis, structure, physical properties and OLED application of pyrazine–triphenylamine fused conjugated compounds / L. Xu, Y. Zhao, G. Long, Y. Wang, J. Zhao, D. Li, J. Li, R. Ganguly, Y. Li, H. Sun // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 63080–63086.
144. Lakowicz, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. 3rd ed. New York: Springer, 2006.
145. Wysocki, L.M., Lavis, L.D. Advances in the Chemistry of Small Molecule Fluorescent Probes // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2011. – Vol. 15. – P. 752–759.
146. Lin, W. Through-Bond Energy Transfer Cassettes with Minimal Spectral Overlap between the Donor Emission and Acceptor Absorption: Coumarin–Rhodamine Dyads with Large Pseudo-Stokes Shifts and Emission Shifts / W. Lin, L. Yuan, Z. Cao, Y. Feng, J. Song // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – Vol. 49. – P. 375–379.
147. Doroshenko, A. Physicochemical Principles of the Creation of Highly Efficient Organic Luminophores with Anomalous High Stokes' Shifts // *Theor. Exp. Chem.* – 2002. – Vol. 38. – P. 135–155.
148. Vollmer, F., Rettig, W., Birckner, E. Photochemical Mechanisms Producing Large Fluorescence Stokes Shifts // *J. Fluoresc.* – 1994. – Vol. 4. – P. 65–69.
149. Peng, X. Heptamethine Cyanine Dyes with a Large Stokes Shift and Strong Fluorescence: A Paradigm for Excited-State Intramolecular Charge Transfer / X. Peng, F. Song, E. Lu, Y. Wang, W. Zhou, J. Fan, Y. Gao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 4170–4171.
150. Chen, Y. Geometry Relaxation- Induced Large Stokes Shift in Red-Emitting Borondipyrromethenes (BODIPY) and Applications in Fluorescent Thiol Probes / Y. Chen, J. Zhao, H. Guo, L. Xie // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77. – P. 2192–2206.
151. Liu, X., Xu, Z., Cole, J. M. Molecular Design of UV–vis Absorption and Emission Properties in Organic Fluorophores: Toward Larger Bathochromic Shifts, Enhanced Molar Extinction Coefficients, and Greater Stokes Shifts // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 16584–16595.
152. Jin, F. Novel D- π -A- π -D structural 2, 2'-bipyridine derivatives with different electron donors: Structure, one- and two-photon excited fluorescence and bioimaging / F. Jin, Z. Rong, X. Guo, M. Ma, J. Lv, L. Zhang, R. Liao, Y. Liu, D. Tao, Y. Tian // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 150. – P. 174–180.
153. Khasanov, A. F. (E)-6-(2-Arylvinyl)-2,2'-bipyridines: a convenient synthesis and fluorescent properties / A.F. Khasanov, D.S. Kopchuk, I.L. Nikonov, O.S. Taniya, I.S. Kovalev,

- G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // Russ. Chem. Bull. – 2021. – Vol. 5. – P. 999–1001.
154. Charushin, V.N., Chupakhin, O.N. Metal-Free C–H Functionalization of Aromatic Compounds Through the Action of Nucleophilic Reagents // Cham: Springer International Publishing. – 2014. – Vol. 37. – P. 1–50.
155. Kozhevnikov, D.N. Synthesis of functionalised bipyridines by sequential nucleophilic substitution of hydrogen and cycloaddition in 1,2,4-triazine rings / D.N. Kozhevnikov, V.N. Kozhevnikov, T.V. Nikitina, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, H. Neunhoeffer // Mend. Commun. – 2002. – Vol. 12, № 1. – P. 30–31.
156. Prokhorov, A.M. Carborane-Functionalized Polyaza Aromatic Ligands: Synthesis, Crystal Structure, and a Copper(II) Complex / A.M. Prokhorov, D.N. Kozhevnikov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, I.V. Glukhov, M.Yu. Antipin, O.N. Kazheva, A.N. Chekhlov, O.A. Dyachenko // Organometallics. – 2006. – Vol. 25, № 12. – P. 2972–2977.
157. Kopchuk, D.S. Solvent-free synthesis of 5-(aryl/alkyl)amino-1,2,4-triazines and α -arylamino-2,2'-bipyridines with greener prospects / D.S. Kopchuk, N.V. Chepchugov, I.S. Kovalev, S. Santra, M. Rahman, K. Giri, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7, № 16. – P. 9610–9619.
158. Савчук, М.И. Синтез 6-замещенных донорными группами 5-фенил-2,2'-бипиридинов реакцией аза-Дильса–Альдера 5-R-1,2,4-триазинов в условиях повышенного давления / М.И. Савчук, Е.С. Старновская, Я.К. Штайц, Д.С. Копчук, Э.В. Носова, Г.В. Зырянов, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // ЖОХ. – 2018. – Т. 88 (10). – С. 1728-1731.
159. Савчук, М.И. Новые пуш-пульные флуорофоры на основе 6-алкокси-(2,2'-би)пиридинов: рациональный синтетический подход и фотофизические свойства / М.И. Савчук, А.Ф. Хасанов, Д.С. Копчук, А.П. Криночкин, И.Л. Никонов, Е.С. Старновская, Я.К. Штайц, И.С. Ковалев, Г.В. Зырянов, О.Н. Чупахин // ХГС. – 2019. – Т. 55 (6). – С. 554-559.
160. Kozhevnikov, V.N. A versatile strategy for the synthesis of functionalized 2,2'-bi- and 2,2':6',2'-terpyridines via their 1,2,4-triazene analogues / V.N. Kozhevnikov, D.N. Kozhevnikov, T.V. Nikitina, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, M. Zabel, B. Köenig // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68. – P. 2882 – 2888.
161. Chupakhin, O.N. Nucleophilic substitution of hydrogen in the reaction of 1,2,4-triazine-4-oxides with cyanides / O.N. Chupakhin, V.L. Rusinov, E.N. Ulomsky, D.N. Kozhevnikov, H. Neunhoeffer // Mendeleev Commun. – 1997. – V. 7. – P. 66-67.

162. Kozhevnikov, D.N. Transformations of 1,2,4-triazines in reactions with nucleophiles: V. S_N^H and ipso-substitution in the synthesis and transformations of 5-cyano-1,2,4-triazines / D.N. Kozhevnikov, V.N. Kozhevnikov, I.S. Kovalev, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, G.G. Aleksandrov // Russ. J. Org. Chem. – 2002. – V. 38. – P. 744 – 750.
163. Прохоров, А.М. Введение в 1,2,4-триазины фторалкильных фрагментов / А.М. Прохоров, А.А. Шумкова, М.М. Устинова, Д.Н. Кожевников, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // Вестник УГТУ-УПИ, сер. хим. – 2003. – V. 3, №23. – P. 82 – 84.
164. Krinochkin, A.P. The synthesis of 1,2,4-triazines bearing the residues of higher alcohols in the 5-position *via* the *ipso*-substitution of cyano group under the solvent-free conditions / A.P. Krinochkin, D.S. Kopchuk, E.S. Starnovskaya, Ya.K. Shtaiz, A.F. Khasanov, I.S. Kovalev, O.S. Taniya, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // Chim. Tech. Acta. – 2017. – V. 4. – P. 112–119.
165. Kumar, N.S.S. Mesomorphism and Photophysics of Some Metallomesogens Based on Hexasubstituted 2,2':6', 2''-Terpyridines / N.S. Kumar, M.Z. Shafikov, A.C. Whitwood, B. Donnio, P.B. Karadakov, V.N. Kozhevnikov, D.W. Bruce // Chemistry - A European J. – 2016. – Vol. 22, № 24. – P. 8215–8233.
166. Shafikov, M.Z. Modulation of Intersystem Crossing Rate by Minor Ligand Modifications in Cyclometalated Platinum(II) Complexes / M.Z. Shafikov, D.N. Kozhevnikov, M. Bodensteiner, F. Brandl, R. Czerwieniec // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55, № 15. – P. 7457–7466.
167. Krayushkin, M.M. Synthesis of pyridines from 1,2,4-triazines under high pressure / M.M. Krayushkin, I.P. Sedishev, V.N. Yarovenko, I.V. Zavarzin, S.K. Kotovskaya, D.N. Kozhevnikov, V.N. Charushin // Russ. J. Org. Chem. – 2008. – Vol. 44, № 3. – P. 407–411.
168. Kozhevnikov, V.N. From 1,2,4-triazines towards substituted pyridines and their cyclometallated Pt complexes / V.N. Kozhevnikov, M.M. Ustinova, P.A. Slepukhin, A. Santoro, D.W. Bruce, D.N. Kozhevnikov // Tetrahedron Lett. – 2008. – Vol. 49, № 26. – P. 4096–4098.
169. Kozhevnikov, V.N. Facile synthesis of 6-aryl-3-pyridyl-1,2,4-triazines as a key step toward highly fluorescent 5-substituted bipyridines and their Zn(II) and Ru(II) complexes / V.N. Kozhevnikov, O.V. Shabunina, D.S. Kopchuk, M.M. Ustinova, B. König, D.N. Kozhevnikov // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 64, № 37. – P. 8963–8973.
170. Porrès, L. Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Solutions Using an Integrating Sphere / L. Porrès, A. Holland, L.-O. Pålsson, A.P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby // J. Fluoresc. – 2006. – Vol. 16, № 2. – P. 267–273.
171. Savchuk, M.I. 5-Aryl-6-arylthio-2,2'-bipyridine and 6-Arylthio-2,5-diarylpyridine Fluorophores: Pot, Atom, Step Economic (PASE) Synthesis and Photophysical Studies / M.I.

- Savchuk, D.S. Kopchuk, O.S. Taniya, I.L. Nikonov, I.N. Egorov, S. Santra, G.V. Zyryanov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin. // J. Fluoresc. – 2021. – V. 31. – P. 1099-1111.
172. Rusinov, V.L. Transformations of 1,2,4-Triazines in Reactions with Nucleophiles. Part 4. Nucleophilic Substitution of Hydrogen in 1,2,4-Triazine 4-Oxides under Acylation Conditions / V.L. Rusinov, D.N. Kozhevnikov, I.S. Kovalev, O.N. Chupakhin, G.G. Aleksandrov // Russ. J. Org. Chem. – 2000. – Vol. 36. – P. 1050–1060.
173. Kozhevnikov, D.N. S_N^H reactions of 1,2,4-triazine N-oxides, pyrazine N-oxides, and pterin N-oxides with arenethiols / D.N. Kozhevnikov, I.S. Kovalev, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // Russ. Chem. Bull. – 2001. – Vol. 50, № 6. – P. 1068–1071.
174. Guda, M.R. One-pot Synthesis and Photophysical Studies of A-cycloamino-substituted 5-aryl-2,2'-bipyridines / M.R. Guda, M.I. Valieva, D.S. Kopchuk, R. Aluru, A.F. Khasanov, O.S. Taniya, A.S. Novikov, G.V. Zyryanov, B.C. Ranu // J. Fluoresc. – 2024. – V. 34. – P. 579-586.
175. Homberg, L., Roller, A., Hultsch, K.C. A Highly Active PN3 Manganese Pincer Complex Performing N-Alkylation of Amines under Mild Conditions // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21, № 9. – P. 3142-3147.
176. Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3rd, Updated and Enlarged Edition, 3rd ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2006.
177. Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94, № 8. – P. 2319–2358.
178. Kosower, E.M. The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80, № 13. – P. 3253–3260.
179. Kosower, E.M. Introduction to Physical Organic Chemistry Hardcover. John Wiley & Sons. – 1968.
180. Mataga, N., Kaifu, Y., Koizumi, M. Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules // BCSJ. – 1956. – Vol. 29, № 4. – P. 465–470.
181. Lippert, E. Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1957. – Vol. 61, № 8. – P. 962–975.
182. Kozhevnikov, V. Preparation of metal-pyridinyltriazine derivative complexes for use as medical imaging // WO2019116037 A1 2019-06-20.
183. Weller, D.D., Luellen, G.R., Weller, D.L. Synthesis of 4-arylpipridines // J. Org. Chem. – 1982. – 47. – 4803.
184. Krinochkin, A.P. An efficient synthetic approach towards new 5,5'-diaryl-2,2'-bipyridine-based fluorophores / A.P. Krinochkin, D.S. Kopchuk, N.V. Chepchugov, G.A. Kim, I.S.

- Kovalev, M. Rahman, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Chinese Chemical Letters*. – 2017. – Vol. 28, № 5. – P. 1099–1103.
185. Krinochkin, A.P., Kopchuk, D.S., Kozhevnikov, D.N. Luminescent neutral lanthanide complexes of 5-aryl-2,2'-bipyridine-6-carboxylic acids, synthesis and properties // *Polyhedron*. – 2015. – Vol. 102. – P. 556–561.
186. Starnovskaya, E.S. 2-(Indol-3-yl)- and 6-(pyrrol-2-yl)-substituted (bi)pyridine-based AIE-probes/fluorophores: synthesis and photophysical studies / E.S. Starnovskaya, M.I. Valieva, D.S. Kopchuk, O.S. Taniya, A.F. Khasanov, A.S. Novikov, N.V. Slovesnova, A.S. Minin, S. Santra, G.V. Zyryanov // *New J. Chem.* – 2023. – V. 47. – P. 21720-21731.
187. Yang, W.-Y. Recent progress on the excited-state multiple proton transfer process in organic molecules / W.-Y. Yang, C.-C. Yan, X.-D. Wang, L.S. Liao // *Sci. China Chem.* – 2022. – Vol. 65, № 10. – P. 1843–1853.
188. Savchuk, M.I. Rapid metal free construction of 3-positioned 2-pyridyl substituent in indoles / M.I. Savchuk, I.S. Kovalev, V.L. Rusinov, D.S. Kopchuk, A.P. Krinochkin, G.V. Zyryanov, O.N. Chupakhin, V. N. Charushin. // *Mendeleev Commun.* – 2020. – V. 30, Is. 6. – P. 712-713.
189. Савчук, М.И. Сочетание реакций S_N^H /аза-Дильса-Альдера как эффективный способ получения 8-гидроксид(метокси)замещенных 2-[6-(1-метилиндо-3-ил)пиридин-2-ил]хинолиновых лигандов/флуорофоров / М.И. Савчук, Д.С. Копчук, И.Н. Егоров, А.Ф. Хасанов, С.С. Рыбакова, Г.В. Зырянов, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // *ЖОХ*. – 2021. – Т. 91 (5). – С. 688-693.
190. Iwamoto, T., Hosokawa, A., Nakamura, M. Endergonic addition of *N*-methylamines to aromatic ketones driven by photochemical offset of the entropic cost // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55, № 78. – P. 11683–11686.
191. Behera, S.K., Park, S.Y., Gierschner, J. Dual Emission: Classes, Mechanisms, and Conditions // *Angew Chem Int Ed.* – 2021. – Vol. 60, № 42. – P. 22624–22638.
192. Mei, J. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! / J. Mei, N.L.C. Leung, R.T.K. Kwok, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115, № 21. – P. 11718–11940.
193. Gao, B.-R. Time-Resolved Fluorescence Study of Aggregation-Induced Emission Enhancement by Restriction of Intramolecular Charge Transfer State / B.R. Gao, H.Y. Wang, Y.W. Hao, L.M. Fu, H.H. Fang, Y. Jiang // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – Vol. 114, № 1. – P. 128–134.
194. Kozhevnikov, V.N. An efficient route to 5-(hetero)aryl-2,4'- and 2,2'-bipyridines through readily available 3-pyridyl-1,2,4-triazines / V.N. Kozhevnikov, D.N. Kozhevnikov, O.V.

-
- Shabunina, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46, № 11. – P. 1791–1793.
195. Tang, D. Synthesis of 1,2,4-triazine derivatives via [4 + 2] domino annulation reactions in one pot / D. Tang, J. Wang, P. Wu, X. Guo, J.-H. Li, S. Yang, B.-H. Chen // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6, № 15. – P. 12514–12518.
196. Laphookhieo, S. Tandem oxidation processes for the regioselective preparation of 5-substituted and 6-substituted 1,2,4-triazines / S. Laphookhieo, S. Jones, S.A. Raw, Y.F. Sainz, R.J.K. Taylor // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47, № 23. – P. 3865–3870.
197. Culbertson, B.M., Parr, G.R. A general synthesis of as-triazines and bis-as-triazines // *Journal of Heterocyclic Chem.* – 1967. – Vol. 4, № 3. – P. 422–424.
198. Shtaitz, Y.K. Highly Regioselective Synthesis of 3,6-Diaryl-2-(het)arylpyridines by aza-Diels-Alder Reactions between 6-H-1,2,4-Triazine Dienes and 2-Amino-4-aryloxazole-Based Dienophiles / Y.K. Shtaitz, A. Rammohan, A.P. Krinochkin, E.D. Ladin, I.I. Butorin, N.N. Mochulskaya, I.A. Khalymbadzha, P.A. Slepukhin, V.A. Shevyrin, D.S. Kopchuk, G.V. Zyryanov, O.N. Chupakhin // *ChemistrySelect.* – 2023. – Vol. 8, № 26. – P. e202300903.
199. Zhu, Z., Glinkerman, C.M., Boger, D.L. Selective N1/N4 1,4-Cycloaddition of 1,2,4,5-Tetrazines Enabled by Solvent Hydrogen Bonding // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142, № 49. – P. 20778–20787.
200. Taylor, E.C., Pont, J.L., Warner, J.C. Heterodienophilic intramolecular diels-alder reactions of 1,2,4 triazines. // *Tetrahedron.* – 1987. – Vol. 43, № 21. – P. 5159–5168.