

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Абель Антон Сергеевич

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ
АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители

Аверин Алексей Дмитриевич
*доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник*

Белецкая Ирина Петровна
*доктор химических наук, профессор,
академик РАН*

Официальные оппоненты:

Травень Валерий Федорович
*доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д. И.
Менделеева», профессор, декан Высшего
химического колледжа Российской академии
наук*

Дильман Александр Давидович
*доктор химических наук, профессор РАН
ФГБУН «Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского Российской академии наук»,
заведующий лабораторией №8 функциональных
органических соединений*

Федорова Ольга Анатольевна
*доктор химических наук, профессор
ФГБУН «Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова Российской
академии наук», заведующий лабораторией №
107 фотоактивных супрамолекулярных систем*

Защита состоится «13» июня 2018 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: tvn@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/108452818/>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Т.В. Магдесиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Аминозамещенные производные пиридина, хинолина и 1,10-фенантролина привлекают интерес широкого круга исследователей, так как обладают рядом ценных свойств. Наличие в их структуре гетероциклов неподеленных пар электронов и групп, способных участвовать в образовании водородных связей, в сочетании с жесткостью ароматической системы позволяет этим соединениям образовывать связи с разнообразными природными молекулами и рецепторами, что приводит к проявлению ими разнообразной биологической активности. Так, различные производные аминопиридинов известны своей разнообразной биологической активностью и используются в качестве лекарств, ряд производных аминохинолина применяются в качестве противомаларийных средств. Введение в состав таких молекул конформационно-жестких липофильных фрагментов, в частности, адамантана, является одним из приоритетных направлений в дизайне новых потенциальных физиологически активных препаратов, а каталитическое аминирование является современным методом получения новых соединений этого ряда. Исследования в области палладий-катализируемого синтеза *N*-арилпроизводных адамантансодержащих аминов успешно проводятся в лаборатории ЭОС Химического факультета МГУ совместно с ВолгГТУ, однако остаются не изученным применение данного метода к синтезу *N*-(галогенгетероарил)-производных, важных в отношении их потенциальной физиологической активности. Представляется актуальным и исследования возможности замены в данных реакциях дорогостоящего палладия на более дешевые катализаторы на основе меди.

С другой стороны, ценным свойством производных хинолина и 1,10-фенантролина является их ярко выраженная способность к фотолуминесценции, благодаря которой они привлекают внимание исследователей в качестве сигнальных групп в составе хемосенсоров. Молекулярные сенсоры широко применяются для решения практических задач, например, в медицине при диагностике и лечении заболеваний, в мониторинге окружающей среды, в клеточной биологии при анализе различных химических процессов *in vivo* и т.п. В связи с этим важным представляется синтез новых флуоресцентных хемосенсоров, объединяющих в своем составе указанные флуорофорные и полиаминовые группы, ответственные за координацию ионов. Данная задача может быть решена с помощью каталитического аминирования соответствующих гетероарилгалогенидов, что обеспечит непосредственную связь сигнальной и рецепторной частей хемосенсора и позволит легко комбинировать различные фрагменты, отличающиеся координационными и оптическими свойствами.

Таким образом, данное научное исследование, объединяющее в своей структуре разработку металл-катализируемых реакций для создания amino- и полиаминопроизводных гетероциклических соединений, откроет путь к синтезу разнообразных соединений

гетероароматического ряда с вышеописанными ценными свойствами и внесет вклад в методологию каталитического органического синтеза.

Цель работы заключается в разработке методов синтеза новых аминопроизводных пиридина, хинолина и 1,10-фенантролина с использованием реакции каталитического аминирования.

Задачи работы: состоят в а) разработке синтетического подхода к *N*-(пиридил)-, *N*-(галогенпиридил)- и *N*-(хлорхинолинил)-производным адамантансодержащих аминов с применением палладий-катализируемого аминирования; б) изучении закономерностей протекания медь-катализируемого арилирования адамантансодержащих аминов; в) синтезе при помощи палладий-катализируемого аминирования новых флуоресцентных лигандов линейного и макроциклического строения на основе аминокхинолинов, г) разработке метода получения аминозамещенных 1,10-фенантролинов с использованием палладий-катализируемого аминирования; д) синтезе при помощи палладий-катализируемого аминирования новых флуоресцентных лигандов линейного и макроциклического строения на основе рутениевых комплексов аминифенантролинов; е) исследовании сенсорных свойств полученных флуоресцентных лигандов по отношению к катионам металлов.

Научная новизна работы заключается в том, что а) разработана методология палладий-катализируемого аминирования различных дигалогенпиридинов адамантансодержащими аминами и найдены закономерности замещения атомов галогена на аминогруппу; б) впервые осуществлено *N*-гетероарилирование адамантансодержащих аминов галогенпиридинами с использованием катализа комплексами одновалентной меди; в) найдены закономерности моно- и диаминирования дихлорхинолинов адамантилалкиламинами в условиях палладиевого катализа; г) синтезирован ряд ранее неизвестных азот- и кислородсодержащих макроциклов на основе дизамещенного хинолина реакциями палладий-катализируемой макроциклизации; д) впервые осуществлено комплексное изучение палладий-катализируемого аминирования хлор-, бром- и дибром-1,10-фенантролинов, в результате получена серия макроциклических и открытоцепных полиаминозамещенных производных 1,10-фенантролина; е) на основе открытоцепных полиаминозамещенных хинолина и 1,10-фенантролина синтезированы водорастворимые рецепторы катионов металлов посредством введения в состав молекул амидофосфонатных подандов; ж) проведено сравнение различных путей синтеза комплексов полиаминопроизводных 1,10-фенантролина с рутением(II), обладающих устойчивой флуоресценцией; з) ходе систематического изучения зависимости спектров флуоресценции синтезированных лигандов на основе хинолина и 1,10-фенантролина в присутствии катионов 17 металлов обнаружены флуоресцентные хемосенсоры на катионы меди(II), ртути(II) и алюминия(III) за счет изменения интенсивности и максимума полосы эмиссии.

Практическая значимость работы состоит в следующем: а) отработано применение палладий-катализируемого аминирования для синтеза адамантансодержащих аминокпроизводных пиридина и хинолина; б) изучены закономерности медь-катализируемого арилирования адамантансодержащих аминов йодпиридинами; в) синтезирована обширная библиотека новых *N*-гетероарилзамещенных адамантансодержащих аминов; г) разработан метод получения полиаминозамещенных хинолинов и 1,10-фенантролинов с использованием палладий-катализируемого аминирования; д) получено новое семейство азот- и кислородсодержащих макроциклов на основе дизамещенных хинолина и 1,10-фенантролина; е) созданы флуоресцентные селективные хемосенсоры на катионы токсичных металлов (медь(II), ртуть(II), алюминий(III)) на основе полиаминозамещенных хинолина и 1,10-фенантролина.

Положения, выносимые на защиту: 1) синтез новых аминокпроизводных пиридина, хинолина и 1,10-фенантролина, содержащих адамантилаткильные фрагменты; 2) выявление закономерностей палладий-катализируемого аминирования дигалогенпиридинов адамантансодержащими аминами; 3) разработка методологии Cu(I)-катализируемого аминирования йодзамещенных пиридинов адамантансодержащими аминами; 4) синтез новых флуоресцентных макроциклических лигандов на основе диаминохинолинов с использованием палладий-катализируемого аминирования; 5) синтез новых флуоресцентных водорастворимых полидентатных лигандов на основе 6-полиаминозамещенного хинолина с использованием палладий-катализируемого аминирования; 6) разработка метода палладий-катализируемого аминирования для синтеза *N*-алкилзамещенных аминок-1,10-фенантролинов; 7) разработка метода синтеза новых дитопных макроциклических лигандов на основе 4,7-диамино-1,10-фенантролинов с использованием палладий-катализируемого аминирования; 8) Синтез новых флуоресцентных комплексов рутения(II) с аминокпроизводными 1,10-фенантролина, содержащих линейные и макроциклические ионофорные группы; 9) Синтез нового твердофазного флуоресцентного детектора на катион меди(II) на основе оксида титана и иммобилизованного комплекса рутения.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 26 печатных работ: 7 статей в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, и 19 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих российских и международных научных конференциях: Вторая международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Железноводск, 2011); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011);

Международная конференция «Catalysis in Organic Synthesis» (Москва, 2012); VI Международная конференция «Chemistry of nitrogen containing heterocycles» (Харьков, Украина, 2012); XVth Conference on Heterocycles in Bio-organic Chemistry (Рига, Латвия, 2013); Третья международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Пятигорск, 2013); Всероссийская конференция с международным участием "Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов" (Санкт-Петербург, 2014); Уральский научный форум «Современные проблемы органической химии» (Екатеринбург, 2014); Международная конференция «Molecular Complexity in Modern Chemistry» (Москва, 2014); Зимняя конференция молодых ученых по органической химии «WSOC-2015» (Красновидово, 2015); Международная конференция «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015» (Иркутск, 2015); 6th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands (Бон, Франция, 2015); Международный конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2015» (Москва, 2015); IV Всероссийская конференция по органической химии (Москва, 2015); XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», секция «Инновации в химии: достижения и перспективы-2016» (Москва, 2016); International conference «Dombay Organic Conference Cluster» (Домбай, 2016); Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Репино, 2016); Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней (Красновидово, 2017); Конференция «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017).

Личный вклад автора. Автором осуществлен сбор и анализ литературных данных по теме исследования. Автор осуществил синтез всех соединений и материалов, полученных в работе, самостоятельно проводил исследования координационных свойств полученных лигандов методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии и обработку полученных данных, анализировал данные, полученные методами ЯМР и масс-спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в составлении плана исследований, обсуждении полученных результатов, подготовке их к публикации в научных журналах и их представлении на научных конференциях.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из 7 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 250 страницах машинописного текста, содержит 93 схемы, 21 рисунок и 35 таблиц. Список литературы включает 222 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 10-03-01108, 12-03-93107, 13-03-00572 и 16-03-00349, частично – в рамках совместных исследований российско-

французской лаборатории LIA LAMREM. Автор выражает благодарность проф. Б.С. Орлинсону и проф. Г.М. Бутову (ВолГТУ) за предоставленные адамантансодержащие амины. Автор выражает глубокую благодарность А.Г. Лемён (Университет Бургундии, Дижон, Франция) за предоставленный диэтил-(2-бромацетиламино)метилфосфонат, сотрудничество, помощь и важные консультации по синтезу флуоресцентных хемосенсоров, изучению их спектральных свойств и исследованию характеристик материалов на их основе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Pd-катализируемое арилирование адамантансодержащих аминов галогенпиридинами.

Изучение Pd-катализируемого аминирования галогензамещенных пиридинов проводили с использованием адамантансодержащих аминов **1a-g**, обладающих различными пространственными препятствиями у аминогруппы. Ранее в лаборатории ЭОС Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова было исследовано взаимодействие ряда таких аминов с 2-бромпиридином, поэтому на первоначальном этапе настоящей работы провели реакции с менее активным 3-бромпиридином (Схема 1). Реакции проводили при использовании эквимольных количеств реагентов при кипячении в диоксане (C = 0.1 M) в присутствии *t*BuONa в качестве основания. В качестве каталитической системы использовали стандартную Pd(dba)₂/*rac*-BINAP (4/4.5 мол%), которая обеспечила высокие выходы продуктов *N*-гетероарилрования **2a-d,g** (до 97%). В случае более пространственно затрудненных аминов **1e,f** применяли донорный фосфиновый лиганд DavePhos с увеличением загрузки катализатора до 8 мол%, в результате соответствующие продукты **2e,f** выделили с выходами 74 и 70%, соответственно. Здесь и далее указаны препаративные выходы после колоночной хроматографии на силикагеле.

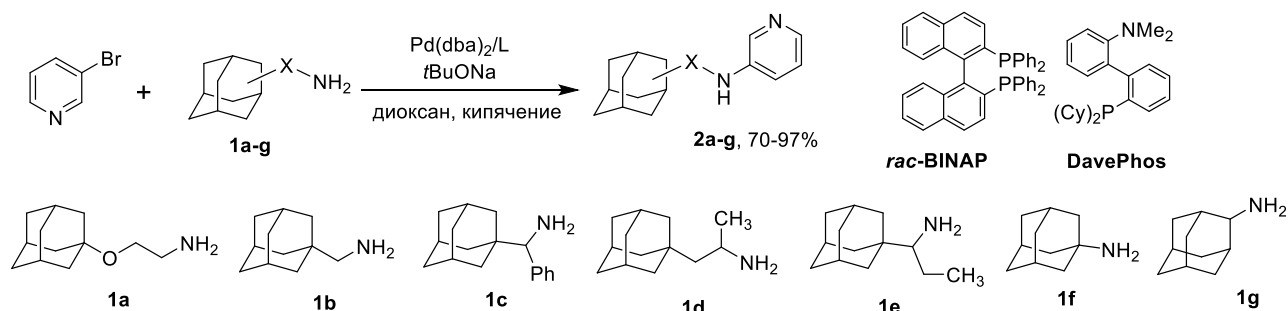


Схема 1.

Возможности каталитического *N,N'*-дигетероарилрования адамантансодержащих диаминов исследованы на примере симметричных (**3**, **4**) и несимметричных (**5**, **6**) диаминов (Схема 2). За исключением диамина **3**, в котором обе аминогруппы расположены вблизи от объемистого адамантанового каркаса, остальные диамины обеспечили неплохие выходы продуктов дигетероарилрования (47-56%) при использовании каталитической системы Pd(dba)₂/BINAP. В случае диамина **3** даже при проведении реакции в присутствии 8 мол% катализатора и более

активного лиганда DavePhos выход целевого соединения **7** был низок ввиду протекания большого числа побочных процессов, в первую очередь, восстановления связи C-Br.

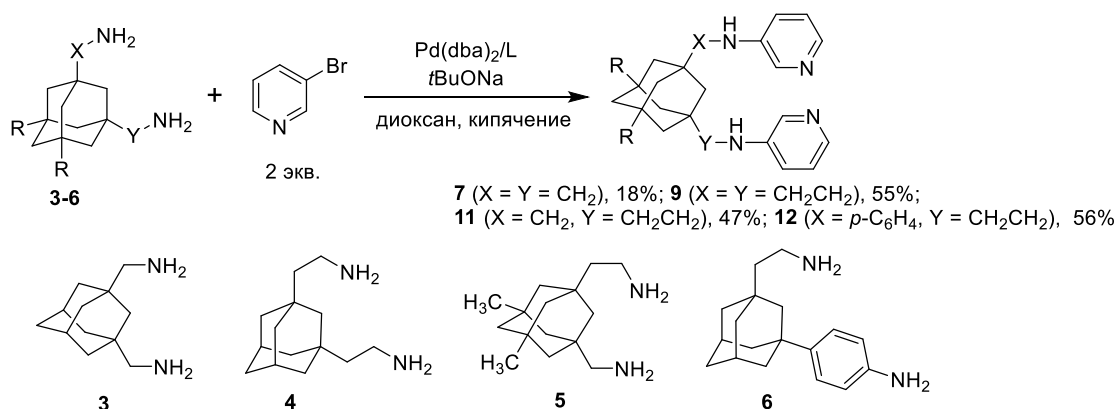


Схема 2.

Намного более сложно протекали процессы Pd-катализируемого аминирования дигалогенаренов. Результаты сильно зависели от природы и взаимного расположения атомов галогена и пространственных затруднений у аминогруппы. Так, обнаружено, что только каталитическая система с лигандом BINAP позволила получить продукты аминирования 2,3-дибромпиридина (Схема 3), при этом выходы 2-амино-3-бромпиридинов **14** не превышали 30% вследствие протекания разнообразных побочных процессов, в частности, конкурентного замещения менее активного атома брома в положении **3** (в одном случае такой изомер **15** удалось выделить в индивидуальном состоянии). Отметим, что во всех приведенных реакциях здесь и далее конверсия галогенгетероаренов была полной. В 3-бром-2-хлорпиридине преимущественно происходило замещение атома брома, хотя и находящегося в менее активном положении, чем атом хлора. В случае наименее пространственно затрудненного амина **1a** реакция шла неселективно, с другими аминами **1b-e** удалось путем подбора лиганда (BINAP или DavePhos) и количества катализатора (2 или 4 мол%) получить целевые продукты **16b-e**, хотя и с невысокими выходами (до 36%).

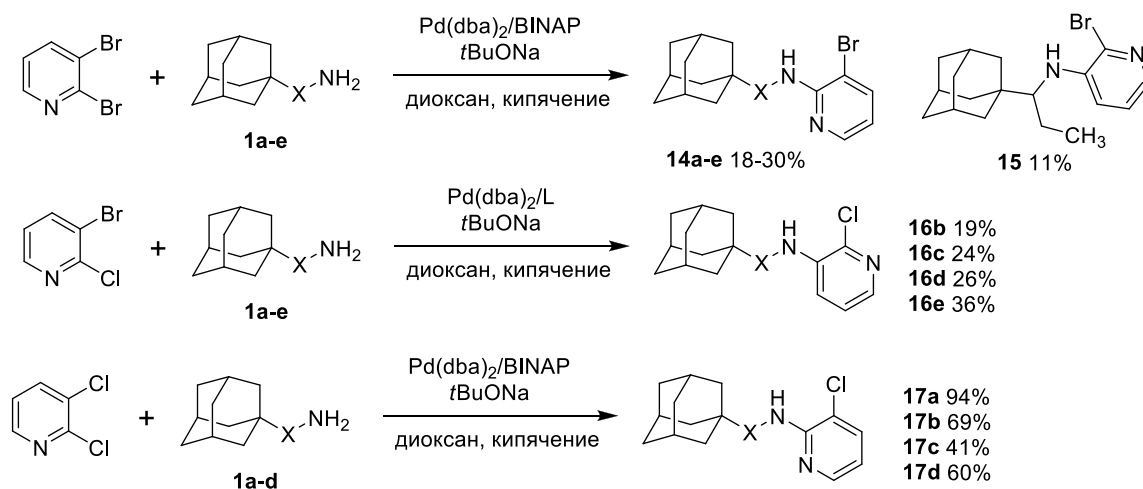


Схема 3.

Напротив, при использовании менее активного 2,3-дихлорпиридина замещение атома хлора в положении 2 шло намного эффективнее, и с самым реакционноспособным амином **1a** выход соединения **17a** достиг 94%, а по мере роста пространственных препятствий у аминогруппы выход закономерно уменьшался (Схема 3).

Основным побочным процессом в реакциях с 2,5-дибромпиридином было конкурентное *N,N*-дигетероарилрование (Схема 4). Наилучший выход (66%) монопиридинильного производного был отмечен в случае **18c**, поскольку в реакции с таким пространственно затрудненным амином не наблюдалось протекание указанного побочного процесса. В случае применения 4 экв. аминов **1a,b,d** оказалось возможным провести достаточно полное *N,N*-дигетероарилрование с выходами соответствующих соединений **19** до 60%. Аминирование 5-бром-2-хлорпиридина осложняется протеканием ряда побочных реакций, при этом наилучший выход продукта замещения атома брома (65% для **21a**) зафиксирован в реакции с наиболее активным амином **1a**. С другой стороны, в реакции с амином **1c** выход соответствующего соединения **21c** снизился до 37%, при этом был выделен продукт каталитического восстановления связи C-Br с одновременным замещением атома хлора **22**.

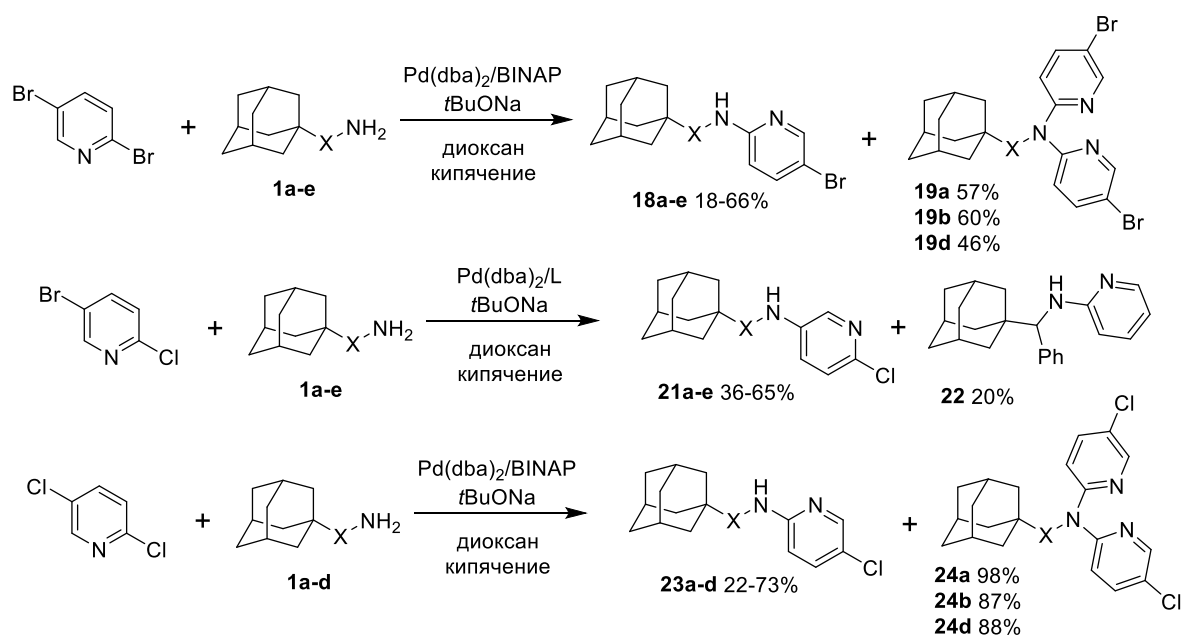


Схема 4.

Как и в случае его изомера, 2,5-дихлорпиридин оказался более селективным, и в реакции с более пространственно затрудненным амином **1c** выход продукт монозамещения **22c** возрос до 73% (Схема 4). При этом показано, что для других аминов конкурентный процесс *N,N*-дигетероарилрования может стать основным при использовании 4 экв. 2,5-дихлорпиридина, при этом выходы продуктов **24a,b,d** очень высоки (87-98%) и заметно превышают таковые для бромзамещенных аналогов **19**, очевидно ввиду низкой активности атома хлора в положении 5. Возможности каталитического диаминирования продемонстрированы на примере реакций аминов **1a-c** с симметричными 2,6-дибром-, 2,6-дихлор- и 3,5-дибромпиридинами (Схема 5).

Наиболее активный 2,6-дибромпиридин обеспечивает образование продуктов моноаминирования **25** только при условии использования каталитической системы с менее активным лигандом Xantphos, в то время как в присутствии BINAP и 3 экв. аминов успешно образуются продукты диаминирования **27** (до 95%). С менее активным 2,6-дихлорпиридином образование моноаминопроизводных **26** проходит более эффективно. Изменяя количество амина и загрузку катализатора легко управлять процессами моно- и диаминирования в случае 3,5-дибромпиридина: в реакциях эквимольных количеств исходных реагентов и при 4 мол% стандартной каталитической системы выходы соединений **28** составляют до 84%, в то время как использование 3 экв. амина и 8 мол% катализатора позволяют получить диаминированные соединения **29** с близкими выходами.

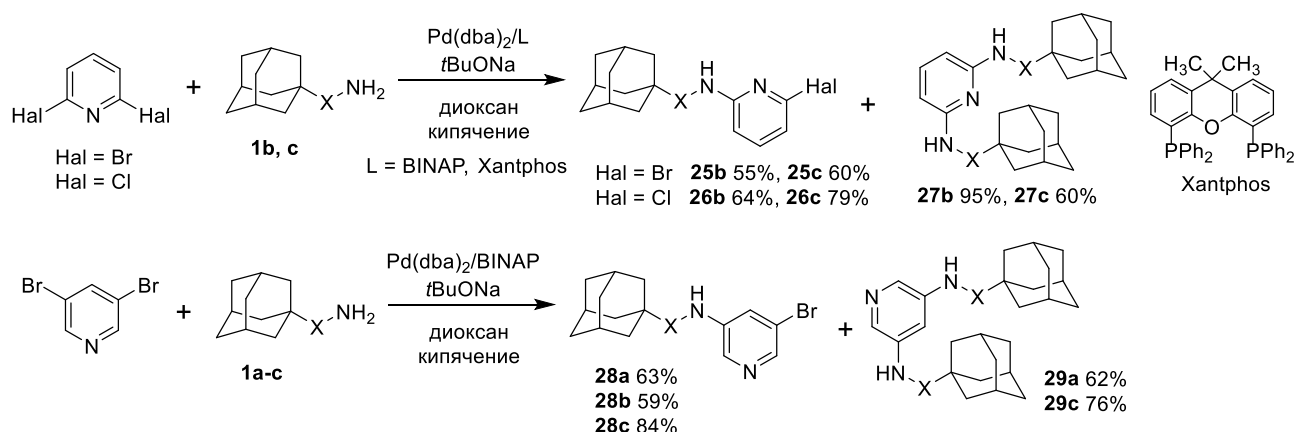


Схема 5.

Таким образом, установлено, что 2,3-дибром- и 3-бром-2-хлорпиридин реагируют неселективно с большим количеством побочных реакций, в то время как 2,3-дихлор- и 2,5-дигалогенпиридины позволяют получить целевые продукты с неплохими выходами. В случае 2,5-дибром- и 2,5-дихлорпиридинов возможно также целевое получение *N,N*-диариллированных аминов, при этом лучшие выходы продуктов моноариллирования дают амины с большими пространственными препятствиями у аминогруппы. 3,5-Дибром- и 2,6-дигалогенпиридины могут быть использованы для синтеза соответствующих моно- и диаминопроизводных с выходами от нормальных до отличных, при этом дигалогенпиридины с меньшей реакционной способностью атома галогена обеспечивают лучшие выходы продуктов моноаминирования.

2. Cu(I)-катализируемое арилирование адамантансодержащих аминов йодзамещенными пиридинами.

Исследования в области применения катализа комплексами меди(I) проводили с использованием расширенного круга адамантансодержащих аминов, поскольку такие реакции, как было показано ранее, являются более чувствительными даже к небольшим изменениям в структурах реагирующих соединений. В реакциях 2-йод- и 2-бромпиридинов с модельным амином **1a** были протестированы 6 различных лигандов **L1-L6**, зарекомендовавших себя в

процессах Cu(I)-катализируемого аминирования (Схема 6). Было найдено, что лиганд **L2** (изобутирил)циклогексанон) обеспечивает наилучший выход продукта *N*-гетероарилрования **30a**, при этом выход данного соединения в оптимизированных условиях (CuI/**L2** 10/20 мол%, Cs₂CO₃, ДМФА, 140°C, C = 0.5 M) при использовании 2-йодпиридина составил 72%, а 2-бромпиридина – 57%. В результате в реакции со всеми другими аминами, проводимых в указанных условиях, вводили 2-йодпиридин, для наименее пространственно затрудненных аминов **1h,i** выходы продуктов **30h,i** составили 90%, по мере увеличения объема заместителя у аминогруппы выходы закономерно уменьшались, на примере аминов **1d,j** показана возможность увеличения выхода при использовании 3 экв. 2-йодпиридина.

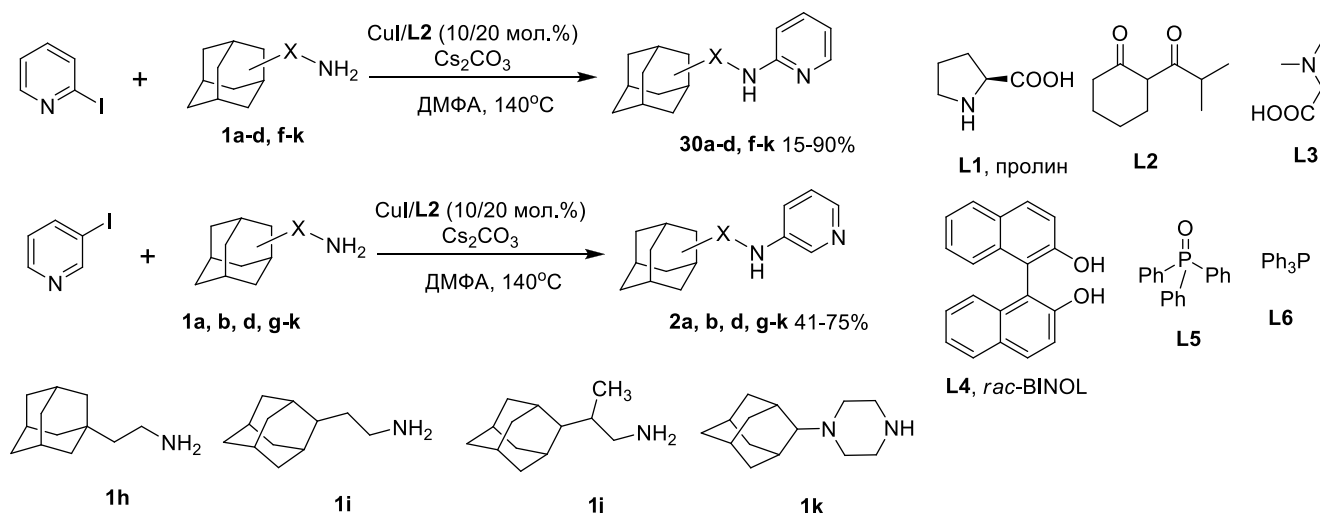


Схема 6.

Реакции с менее активным 3-йодпиридином (Схема 6) проводили с использованием той же каталитической системы, поскольку другие лиганды и в этом случае были менее активными. Максимальный выход продукта при эквимольном соотношении реагентов составил 74% для **2a**, в реакциях с аминами **1b,d,k** выходы соответствующих пиридинилзамещенных соединений удалось заметно повысить (с 49-59% до 65-75%) при использовании 3 экв. 3-йодпиридина. На примере реакций с адамантансодержащим диамином **4** (Схема 7) показана возможность успешного *N,N'*-дигетероарилрования при использовании 2 экв. йодпиридинов и удвоенного количества каталитической системы CuI/**L2**, обеспечивающей 70-75% выход соединений **9** и **32**.

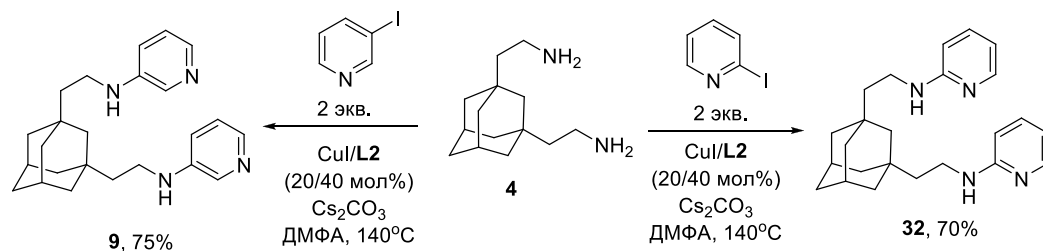


Схема 7.

На примере реакции с активным адамантилаклиламином **1h** продемонстрирована возможность проведения диаминации 2,6-дибромпиридина (Схема 8). И в этом случае эффективность

системы CuI/L2 оказалась наилучшей, обеспечившей почти количественный выход целевого соединения **27h**.

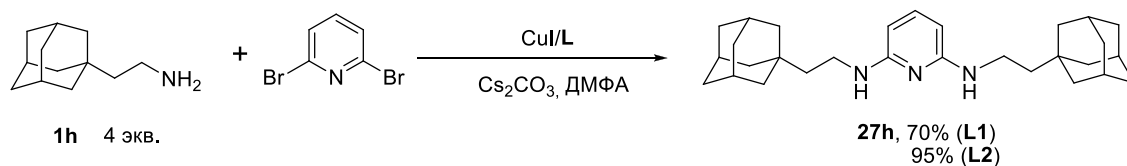


Схема 8.

В целом, Cu(I)-катализируемое аминирование йодпиридинов показало определенные преимущества над Pd(0)-катализируемым процессом, в первую очередь, в части отсутствия побочного процесса *N,N'*-дигетероариллирования, снижающего выходы целевых соединений, однако при использовании аминов со значительными пространственными препятствиями у аминогруппы катализ палладием(0) намного эффективней.

Отдельное исследование посвящено аминированию 5-йод-2-фторпиридина, для которого возможна конкуренция каталитического замещения атома йода и некаталитического – атома фтора. Показано, что в зависимости от природы амина в одних случаях более эффективным оказывается лиганд **L2**, в других – **L4** (*rac*-BINOL), выходы продуктов каталитического замещения йода **33** составили от весьма скромных до умеренных (Схема 9), при этом лучше всего данный процесс проходил для наименее пространственно нагруженных аминов **1h,i** (выходы 45-46%). Некаталитический процесс замещения фтора был отмечен практически во всех случаях, в ряде реакций удалось выделить соединения **34**, а при попытке провести реакцию в микроволновом реакторе он неожиданно стал преобладающим.

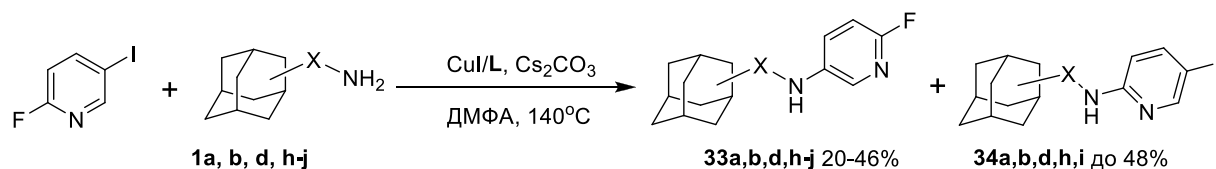


Схема 9.

В работе уделено внимание также и целенаправленному некаталитическому гетероариллированию адамантансодержащих аминов 2-фторпиридином в ДМФА в присутствии поташа при 140°C, установлено, что использование 3 экв. данного соединения позволяет получать пиридинилпроизводные аминов с выходами до 83%, однако в случае пространственно затрудненных аминов реакция идет либо плохо (с **1d**), либо вообще не происходит (с **1c**).

3. Pd-катализируемое арирование адамантансодержащих аминов дигалогенхинолинами.

В рамках данной работы также исследовано каталитическое аминирование 2,8-, 4,8- и 4,7-дихлорхинолинов рядом адамантансодержащих аминов **1a-d** (Схема 10). При взаимодействии эквимольных количеств реагентов в случае 2,8-дихлорхинолина ожидаемо проходило

замещение более активного атома хлора в положении 2 с образованием соединений **35a-d** с выходами до 64% при использовании в качестве лиганда BINAP, а при введении в реакцию менее активного амина **1c** потребовалось использование лиганда DavePhos и увеличение загрузки катализатора с 4 до 8 мол%. Более высокие выходы продуктов моноаминирования **38** и **40** зафиксированы в реакциях 4,8- и 4,7-дихлорхинолинов (до 84 и 79%, соответственно), продемонстрирована возможность успешного проведения реакций диаминирования с 3 экв. аминов **1a,c** при условии применения каталитической системы Pd(dba)₂/DavePhos (8/9 мол%).

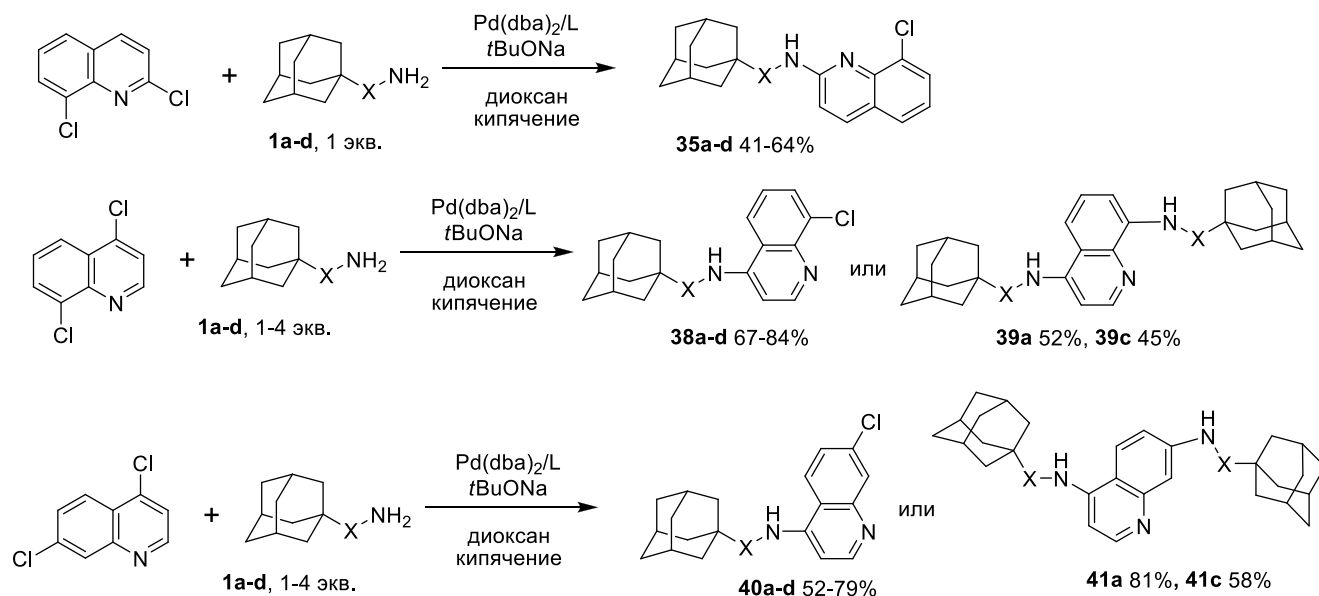


Схема 10.

4. Синтез и изучение флуоресцентных хемосенсоров на основе аминохинолинов.

Для синтеза азот- и кислородсодержащих макроциклов, содержащих в качестве эндоциклического флуорофорного фрагмента дизамещенный хинолин, использовали Pd-катализируемую реакцию 4,7-дихлорхинолина с триоксадиамином **42a** (Схема 11). Процесс проводили в присутствии различных каталитических систем с такими лигандами, как BINAP, DavePhos, Josiphos, при эквимольном соотношении реагентов и достаточном разбавлении ($C = 0.02 \text{ M}$), однако выход макроцикла **43** не превысил 11% вследствие протекания побочных реакций олигомеризации. Намного лучше проходило образование макроциклов в случае изомерного 4,6-дихлорхинолина и выходы оксаазамакроциклов **48a-c** составили 28-32%. В целях сравнения был синтезирован открытоцепной лиганд **50** (выход 88%) реакцией 3 экв. 2-метоксиэтиламина с 4,6-дихлорхинолином.

Синтезированные соединения **48a-c** и **50** обладают флуоресценцией с максимумом в диапазоне 480-500 нм в зависимости от конкретной структуры, при этом для макроциклов **48a,c** с большим размером полости макроцикла наблюдается сильное тушение флуоресценции в

присутствии катионов Cu(II) Al(III) (Рис. 1а,б), а нециклический лиганд **50** неселективно увеличивает интенсивность эмиссии в присутствии большого числа катионов (Рис. 1в).

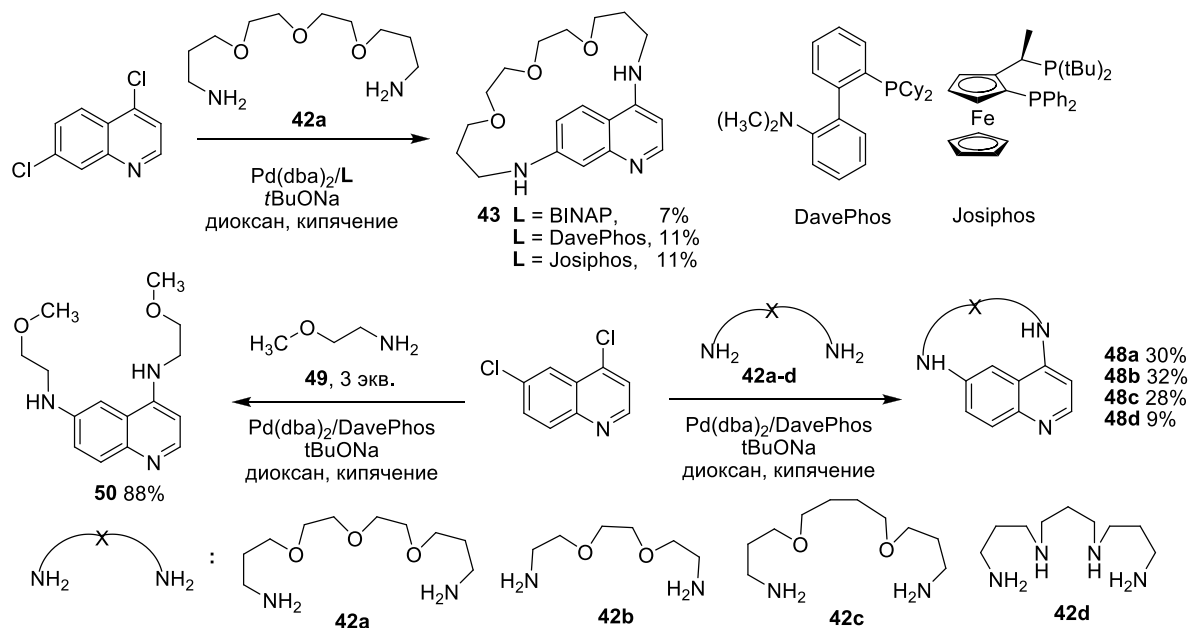


Схема 11.

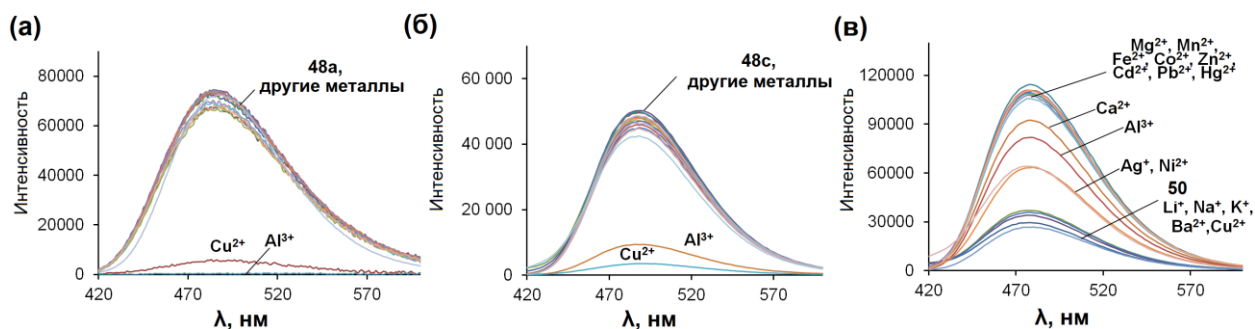


Рис. 1. (а) Спектры флуоресценции раствора лиганда **48a** в ацетонитриле в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 400$ нм, $C = 2.6 \times 10^{-5}$ M); (б) Спектры флуоресценции раствора лиганда **48c** в ацетонитриле в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 395$ нм, $C = 2.4 \times 10^{-5}$ M); (в) Спектры флуоресценции раствора лиганда **50** в ацетонитриле в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 390$ нм, $C = 2.0 \times 10^{-5}$ M).

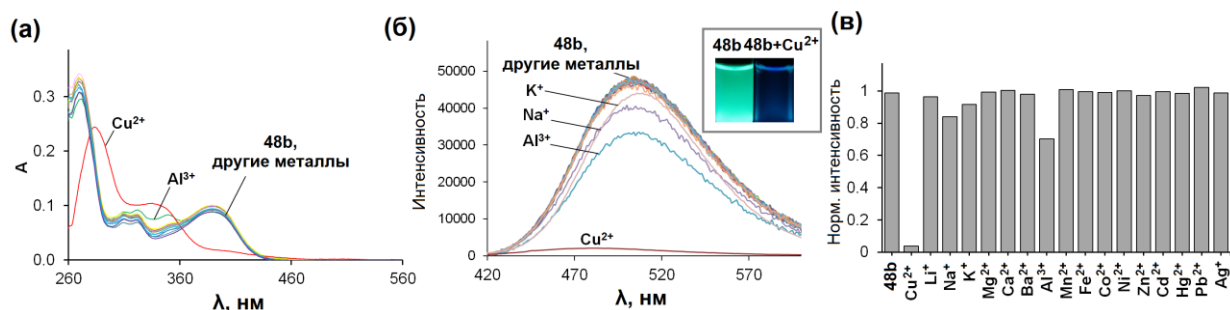


Рис. 2. (а) УФ-спектры раствора лиганда **48b** в ацетонитриле в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($C = 2.4 \times 10^{-5}$ M); (б) Спектры флуоресценции раствора лиганда **48b** в ацетонитриле в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 385$ нм, $C = 2.4 \times 10^{-5}$ M); (в) Относительная интенсивность флуоресценции лиганда **48b** в ацетонитриле в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{em} = 507$ нм, $\lambda_{ex} = 385$ нм, $C = 2.4 \times 10^{-5}$ M).

Макроцикл **48c** с наименьшим размером полости более селективен по отношению к катионам Cu(II), что проявляется в спектрах УФ и флуоресценции (Рис. 2а,б), специальные тесты на кросс-селективность показали, что другие металлы не мешают детектированию катионов меди (Рис. 2в). Таким образом, данный лиганд можно использовать в качестве флуоресцентного хемосенсора на данный металл, при этом предел обнаружения в условиях эксперимента составляет 2×10^{-5} М. Из данных титрования УФ и флуоресценции рассчитаны константы устойчивости для образующихся комплексов составов ML и ML₂ лигандов **48a** ($\lg\beta_{ML_2} = 10.5(3)$; $\lg\beta_{ML} = 6.3(3)$), **48b** ($\lg\beta_{ML_2} = 14.5(5)$; $\lg\beta_{ML} = 8.4(2)$) и **50** ($\lg\beta_{ML_2} = 11.7(2)$; $\lg\beta_{ML} = 6.4(1)$). Pd-катализируемым арилированием полиаминов **51a-f** 6-бромхинолином получены соответствующие полиаминопроизводные **52a-f** с выходами до 75% (Схема 12).

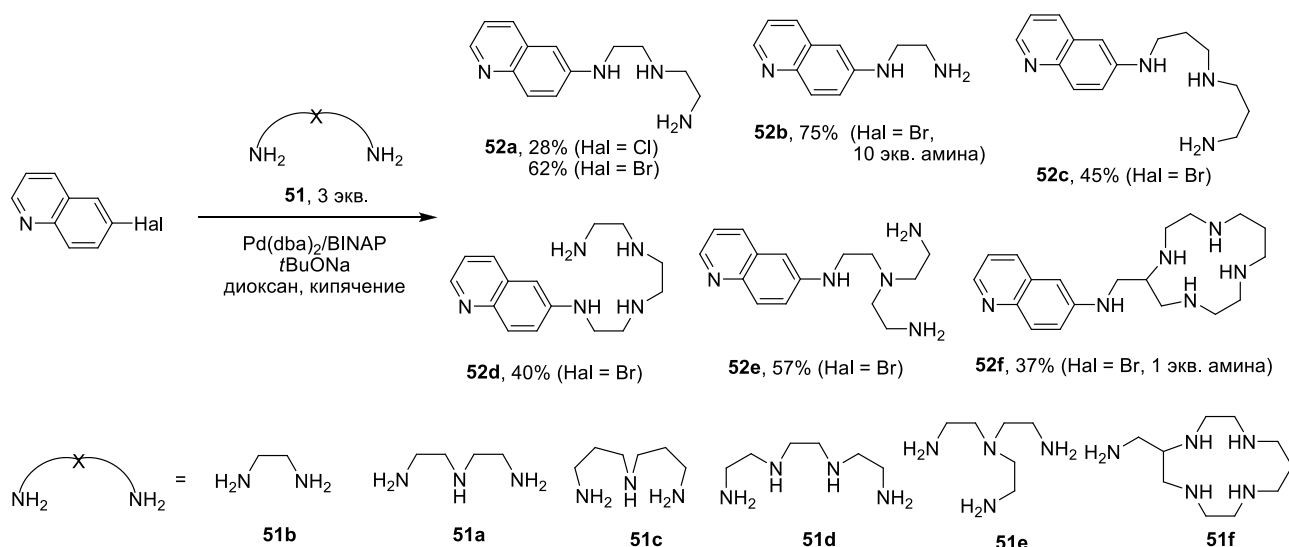


Схема 12.

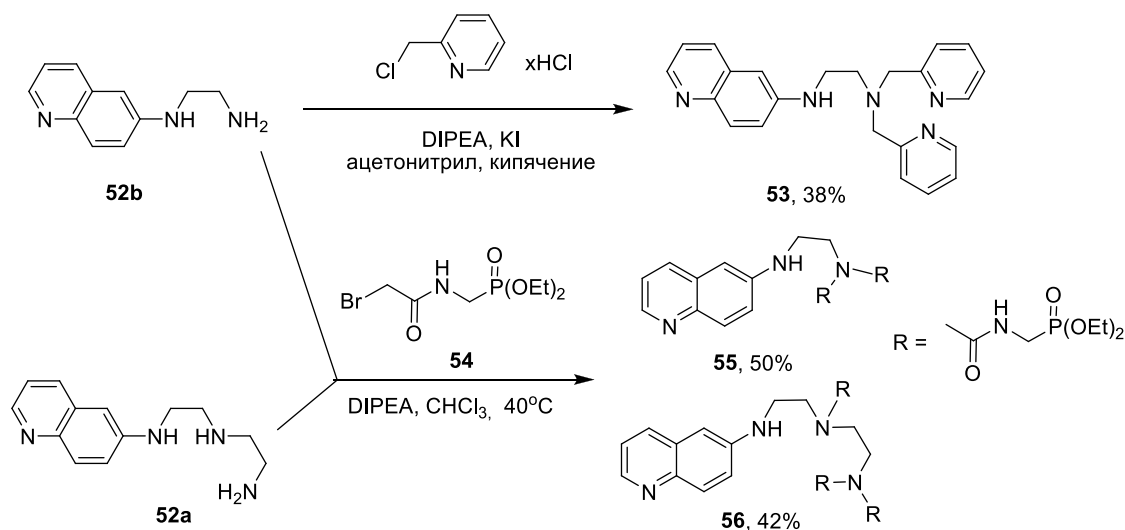


Схема 13.

Далее, в целях увеличения растворимости и дентатности лигандов соединение **52b** модифицировали двумя α-пиколиновыми заместителями по первичной аминогруппе в стандартных условиях с образованием производного **53**, а также двумя амидофосфонатными подандами, в результате чего был получен лиганд **55** (Схема 13). Аналогично, в

триазапроизводное **52a** ввели 3 амидофосфонатных заместителя с образованием соединения **56**. Основным побочным процессом во всех указанных реакциях было алкилирование хинолинового атома азота. Исследование спектров эмиссии соединений **53** и **55** в присутствии различных металлов в водной среде показало, что первый дает неселективный отклик, а в случае **55** только катионы Cu(II) приводят к сильному тушению эмиссии, причем другие металлы не мешают детектированию (Рис. 3). Совершенно иным оказалось влияние катионов металлов на эмиссию соединения **56**: в присутствии большинства исследованных металлов эмиссия увеличивается или уменьшается незначительно, и только добавление соли Hg(II) приводит к сильному росту эмиссии, в то время как Cu(II) значительно тушит флуоресценцию (Рис. 4). Таким образом, лиганд **55** может выступать в качестве флуоресцентного хемосенсора на катионы Cu(II), а лиганд **56** на катионы Hg(II) (при отсутствии Cu(II)). Из данных титрования лигандов **55** и **56** катионами Cu(II) и Hg(II) рассчитаны пределы обнаружения данных металлов 2.5×10^{-6} М и 1.9×10^{-6} М, соответственно.

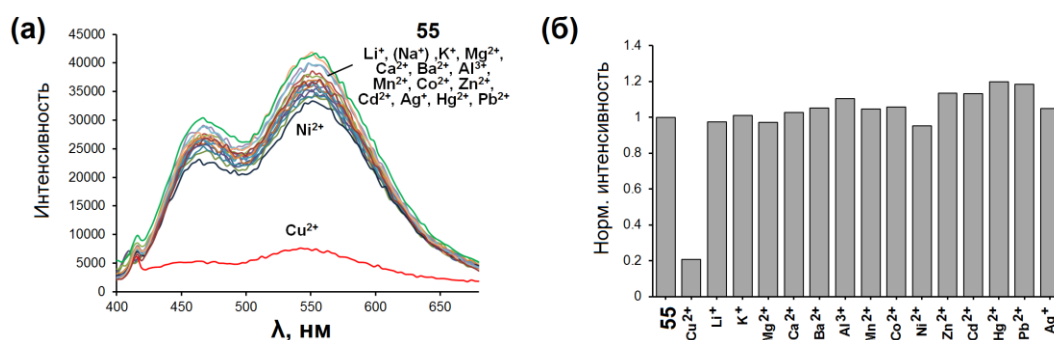


Рис. 3. (а) Спектры флуоресценции водного раствора лиганда **55** при pH = 7.4 (0.03 М HEPES) в присутствии 5 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 355$ нм, $C = 2.7 \times 10^{-5}$ М); (б) Относительная интенсивность флуоресценции водного раствора лиганда **55** в при pH = 7.4 (0.03 М HEPES) в присутствии 5 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{em} = 551$ нм, $\lambda_{ex} = 355$ нм, $C = 2.7 \times 10^{-5}$ М). $\lg\beta_{[Cu55]} = 5.57(3)$.

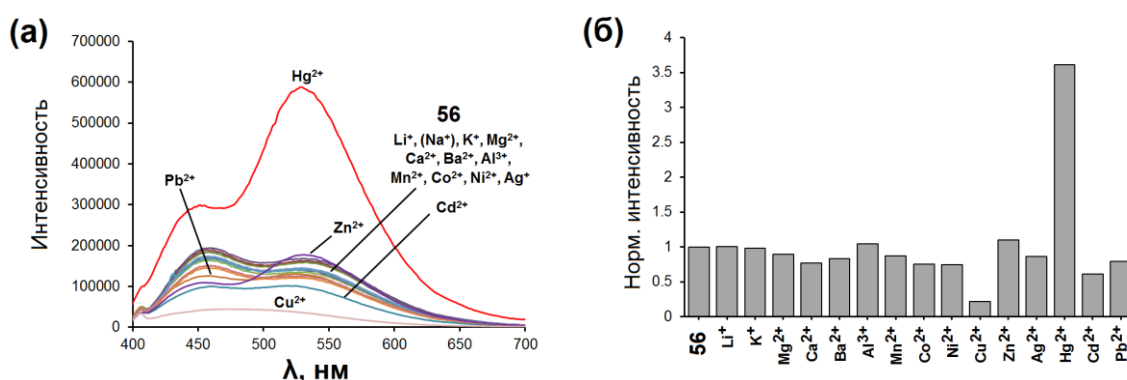


Рис. 4. (а) Спектры флуоресценции водного раствора лиганда **56** при pH = 7.4 (0.03 М HEPES) в присутствии 5 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 356$ нм, $C = 2.0 \times 10^{-5}$ М); (б) Относительная интенсивность флуоресценции водного раствора лиганда **56** в при pH = 7.4 (0.03 М HEPES) в присутствии 5 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{em} = 548$ нм, $\lambda_{ex} = 356$ нм, $C = 2.0 \times 10^{-5}$ М). $\lg\beta_{[Hg56]} > 5.57(3)$.

5. Pd-катализируемое аминирование галогензамещенных 1,10-фенантролинов.

Ввиду недостаточной исследованности Pd-катализируемого аминирования галогензамещенных 1,10-фенантролинов, первоначально была проведена оптимизация условий на примере реакции 3-бромфенантролина с модельным бензиламином (Схема 14). В ходе оптимизации решалась задача увеличения выхода продукта аминирования **57** и подавление каталитического восстановления связи C-Br. Найдено, что при использовании каталитической системы Pd(dba)₂/L3 и Pd(dba)₂/L4 выход целевого продукта достигал 60%, 1,10-фенантролина – 30%; другие показанные на Схеме 14 лиганды привели к выходам соединения **57** на уровне 30-35%. С другой стороны, BINAP оказался достаточно эффективным при аминировании бензиламином Ru(II)-бипиридинового комплекса 3-бром-1,10-фенантролина, обеспечив 60% выход целевого продукта **59**.

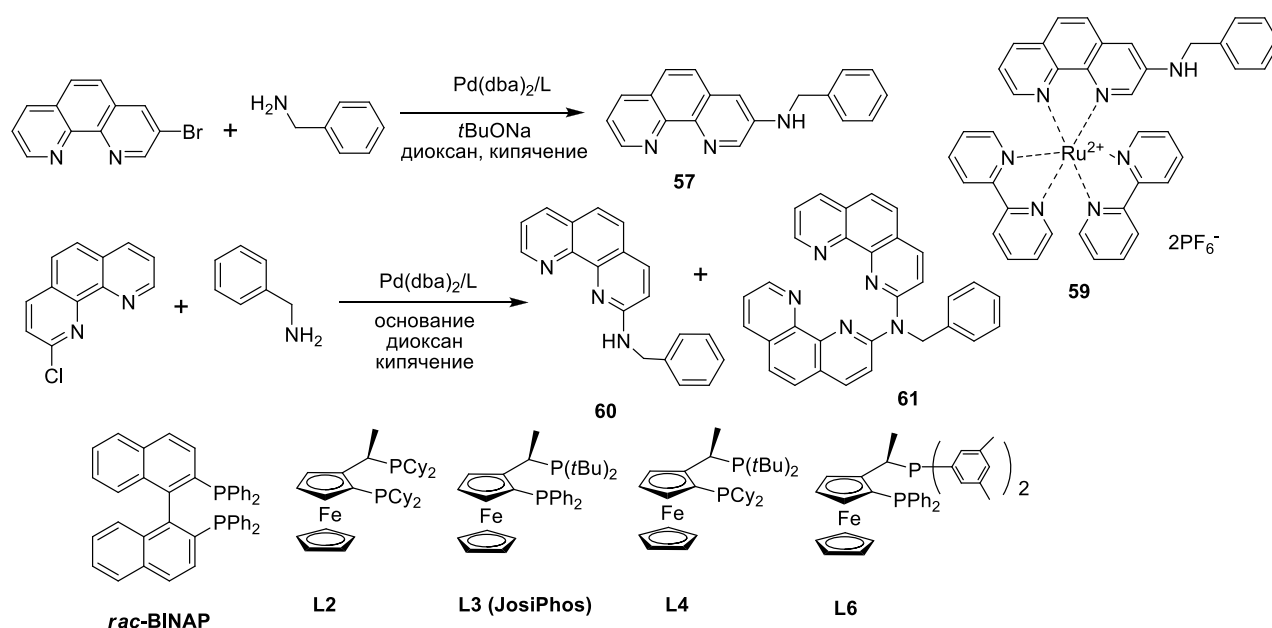


Схема 14.

По-другому происходит аминирование 2-хлорфенантролина. Оно может быть проведено в некаталитических условиях в присутствии поташа с образованием продукта **60** с выходом 52%. Попытки провести реакцию посредством каталитического аминирования приводят к преимущественному образованию продукта *N,N*-дигетероариллирования **61** даже в присутствии избытка амина (Схема 14). Тем не менее, в оптимизированных условиях (Pd(dba)₂/L4, Cs₂CO₃, 5 экв. бензиламина) удалось повысить выход соединения **60** до 68%.

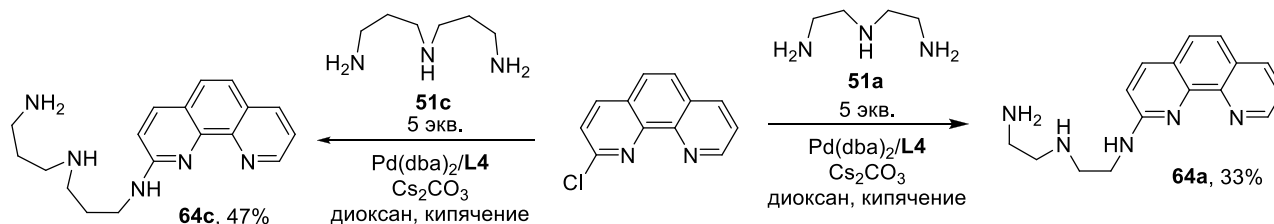


Схема 15.

В указанных условиях проведено аминирование 2-хлорфенантролина триаминами **51a,c**, для которых невозможно использовать некаталитические условия, выходы полиаминовых производных **64a,c** составили 33 и 47%, соответственно. С использованием адамантансодержащего амина **1a** исследовано аминирование различных галогензамещенных 1,10-фенантролинов (Схема 16). Реакцию с 2-хлорфенантролином проводили в некаталитических условиях, Pd-катализируемое аминирование 3-бром- и 5-бром-1,10-фенантролина в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂/Josiphos (**L3**), а аминирование 4-хлорфенантролина прошло с неплохим выходом в присутствии Pd(dba)₂/BINAP.

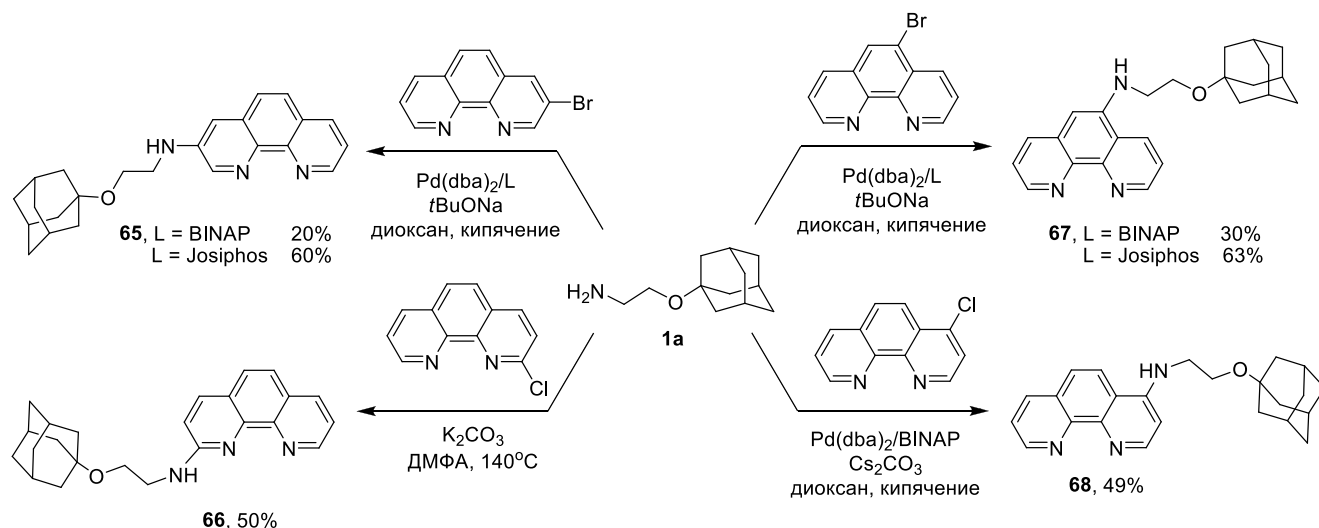


Схема 16.

С использованием бензиламина и амина **1a** были отработаны условия диаминирования 3,8- и 4,7-дибромзамещенных 1,10-фенантролинов (Схема 17), максимальный выход продукта диаминирования **70** составил 58%, а соединения **71**, дополнительно содержащего метильные группы в положениях 2 и 9, – 74%. 3,8-Диаминопроизводное **72** было получено с использованием каталитической системы Pd(dba)₂/Josiphos (**L3**) с 50% выходом. Таким образом, экранирование атомов азота 1,10-фенантролина метильными группами заметно повышает выход в каталитической реакции.

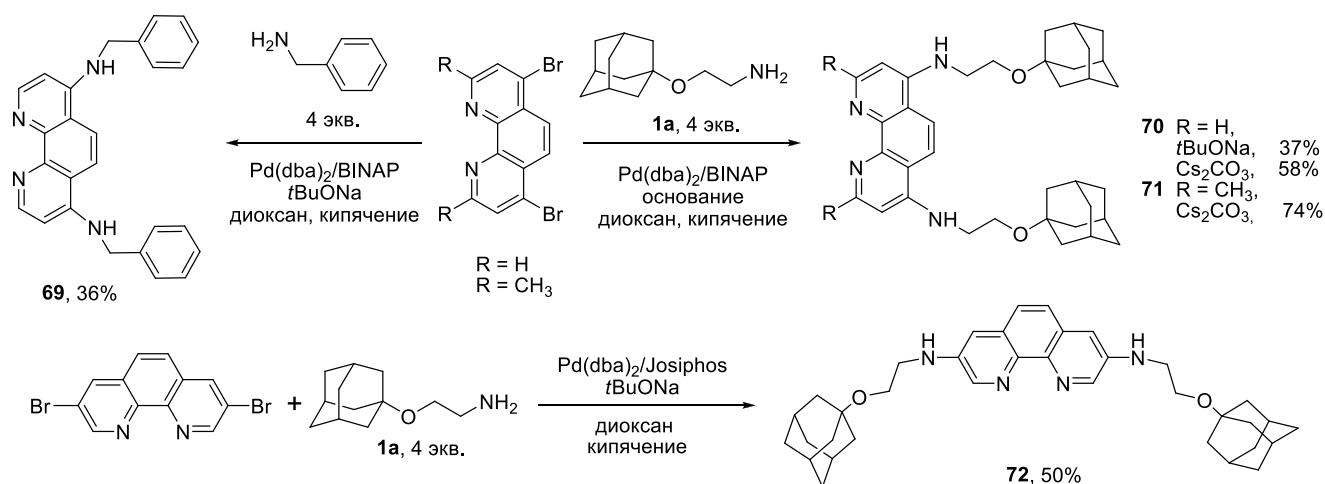


Схема 17.

6. Комплексы аминозамещенных 1,10-фенантролинов с рутением(II).

По известному методу синтезирован ряд новых Ru(II) комплексов аминопроизводных 1,10-фенантролина **59**, **73-80** (Схема 18), выходы составили от умеренных до высоких, исследована их флуоресценция и рассчитаны квантовые выходы, представленные в Таблице 1. Показано, что введение донорных заместителей в лиганд приводит к смещению максимума эмиссии относительно комплекса незамещенного 1,10-фенантролина в длинноволновую область. При этом с увеличением донорного действия за счет сопряжения с атомом азота гетероциклического ядра приводит к большему смещению. При введении донорной аминогруппы лиганд становится менее электрооакцепторным, что делает процесс переноса заряда от рутения к лиганду менее предпочтительным и приводит к снижению квантовых выходов флуоресценции комплексов.

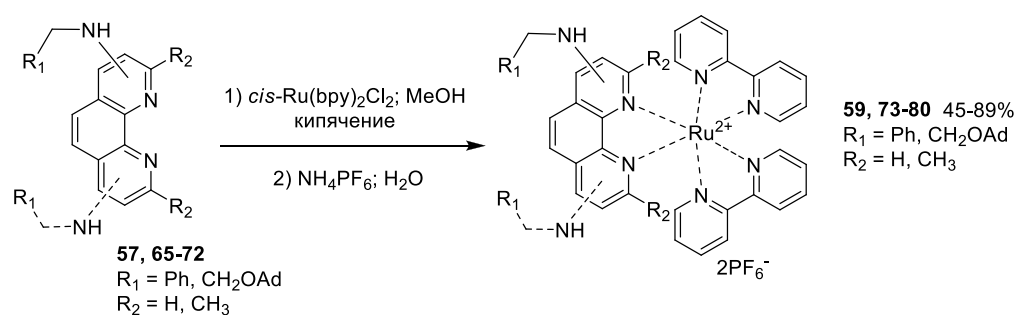


Схема 18.

Таблица 1. Квантовые выходы Ru-комплексов аминозамещенных 1,10-фенантролинов

№	Комплекс	Формула	λ_{em} , нм	Φ
1	Ru(Phen)	[Ru(Phen)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	593	0.091(6)
2	74	[Ru(66)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	609	0.005(2)
3	75	[Ru(65)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	602	0.073(7)
4	76	[Ru(68)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	622	0.011(1)
5	77	[Ru(67)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	600	0.062(6)
6	78	[Ru(70)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	646	0.0034(1)
7	79	[Ru(71)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	649	0.0021(4)
8	80	[Ru(72)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	609	0.044(4)

7. Синтез флуоресцентных хемосенсоров на основе рутениевых комплексов аминофенантролинов.

Синтез макроциклических соединений на основе 4,7-дизамещенного 1,10-фенантролина (Схема 19) оказался непростой задачей, потребовавшей оптимизации условий. Обнаружено, что наилучшие результаты при использовании 4,7-дибромфенантролина достигаются при использовании в качестве лиганда Josiphos (до 35%), а в случае 4,7-дибром-2,9-диметилфенантролина – VINAP (до 33%), при этом желательно использование 10 экв.

карбоната цезия. Макроциклы **81a,d** были использованы для синтеза соответствующих Ru(II) комплексов **83** и **84**, выделенных с выходами 57 и 40%, соответственно (Схема 20).

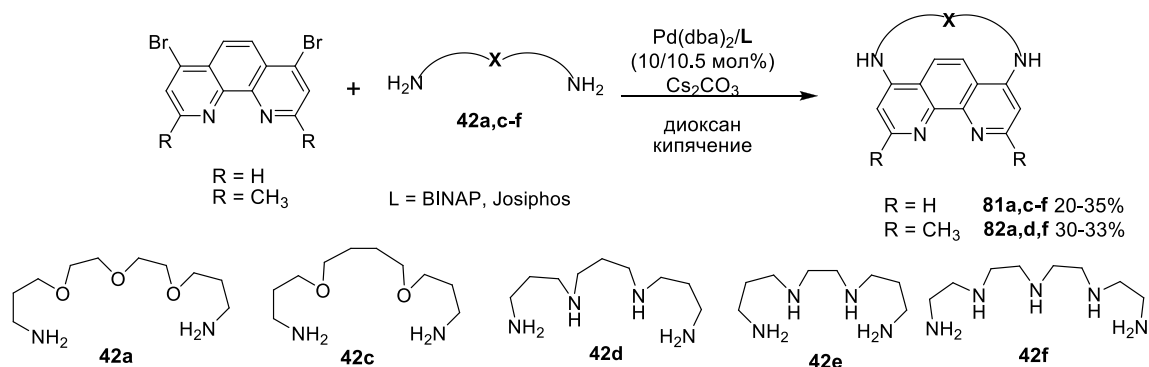


Схема 19.

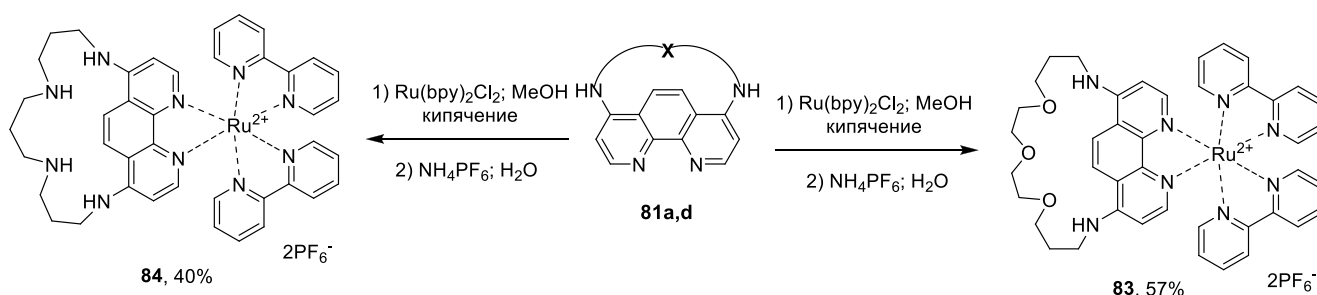


Схема 20.

Для комплекса **83** выращен монокристалл, строение комплекса подтверждено методом РСА. Исследовано изменение спектров УФ и флуоресценции лиганда **83** в присутствии катионов различных металлов (Рис. 5).

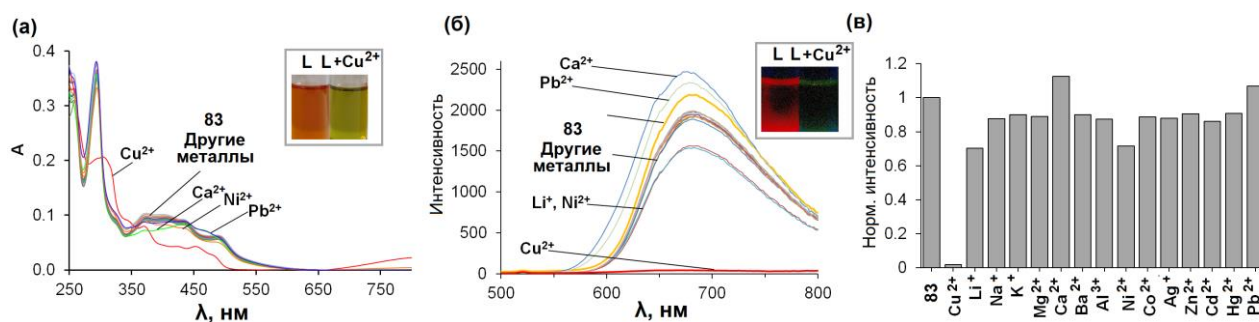


Рис. 5. (а) УФ-спектры раствора лиганда **83** в дихлорметане в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($C = 5.5 \times 10^{-6} \text{ M}$); (б) Спектры флуоресценции раствора лиганда **83** в дихлорметане в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$, $C = 5.5 \times 10^{-6} \text{ M}$); (в) Относительная интенсивность флуоресценции лиганда **83** в дихлорметане в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$, $C = 5.5 \times 10^{-6} \text{ M}$).

Добавление 4 экв. катионов большинства металлов вызывает небольшие изменения интенсивности флуоресценции, только добавление ионов меди(II) вызывает полное тушение флуоресценции, причем этот эффект наблюдается также при совместном присутствии в растворе меди и других ионов, что указывает на селективность наблюдаемого отклика. Предел обнаружения катионов меди в условиях эксперимента с использованием спектрофлуориметра составил 10^{-6} M . С помощью спектрофотометрического и флуоресцентного титрования

установлено образование комплекса состава 1:1 и рассчитана константа его устойчивости ($\lg\beta_{ML} = 6.8(3)$).

В результате Pd-катализируемого аминирования 3-бромфенантролина избытком полиаминов **51a-e** получена серия полиаминовых производных **86a-e**, в ряде случаев также были выделены бисфенантролин-замещенные полиамины **87a,d** (Схема 21).

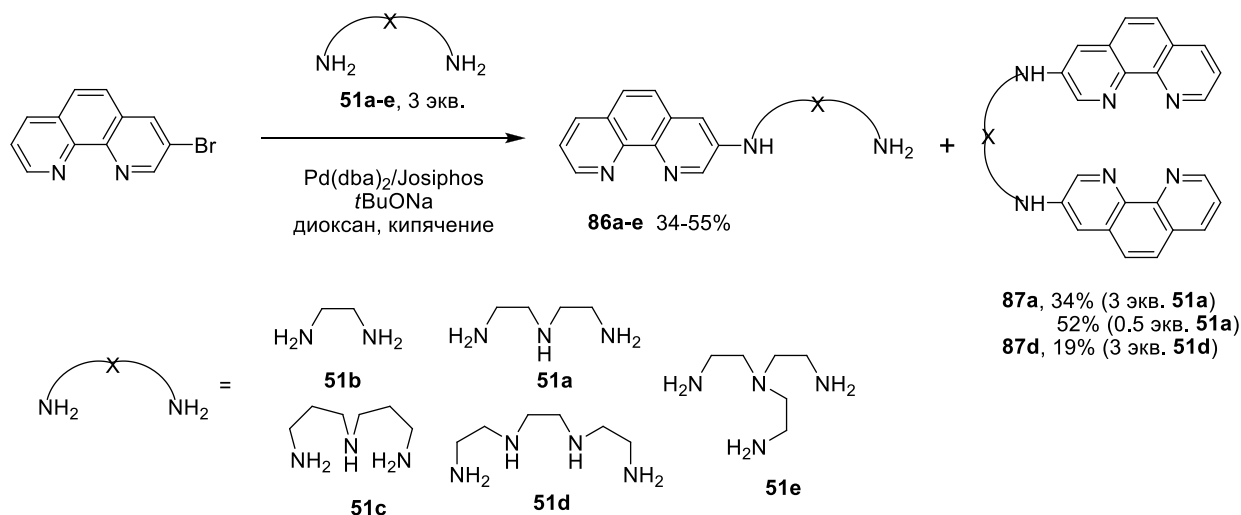


Схема 21.

Соединения **86a,b** были модифицированы амидофосфонатными подандами с образованием производных **88** и **89**, на основе которых получили Ru(II) комплексы **90** и **91** (Схема 22).

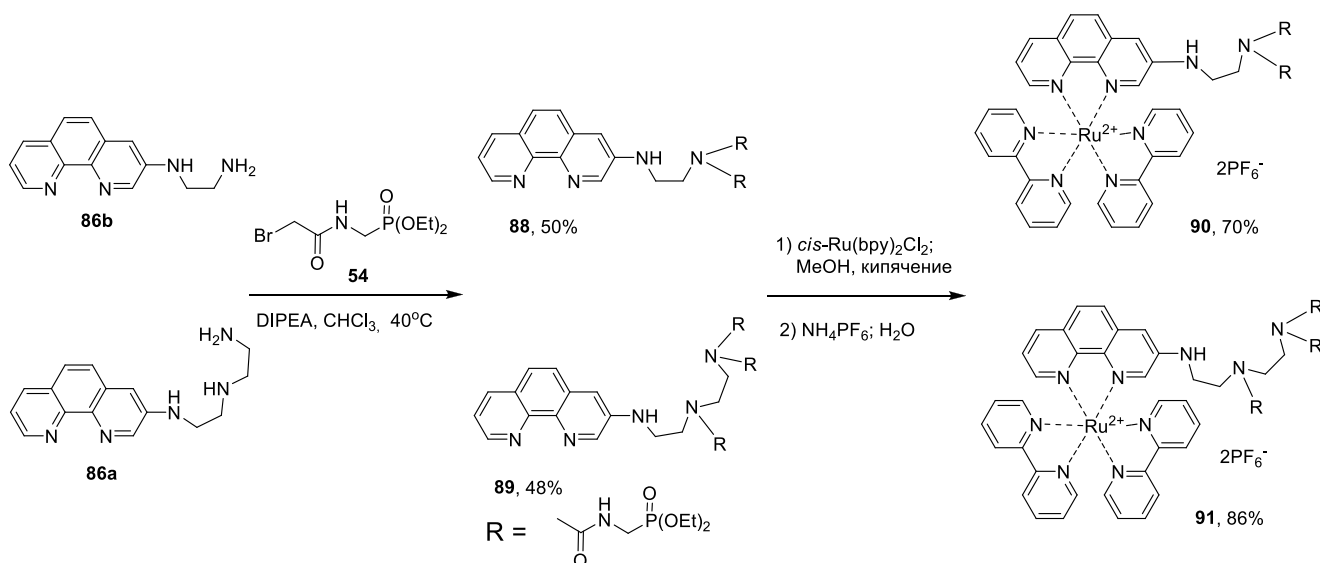


Схема 22.

Исследовано детектирование катионов металлов в водной среде с использованием данных лигандов. В случае лиганда **90** при добавлении 5 экв. катионов меди(II) наблюдается селективное частичное тушение флуоресценции, при добавлении 15 экв. наблюдается тушение флуоресценции до 15% от исходного значения (Рис. 6а). Присутствие катионов других металлов не препятствует определению меди(II), предел обнаружения данного металла в условиях эксперимента составил 6×10^{-6} М. В случае лиганда **91** добавление 1 экв. большинства

катионов металлов не приводит к существенному изменению спектра и только добавление 1 экв. катионов меди(II) вызывает уменьшение интенсивности эмиссии до 20% от начального значения. Добавление 4 экв. катионов различных металлов приводит к частичному слабому тушению флуоресценции, а катионы меди обеспечивают значительное тушение флуоресценции (Рис. 6б), присутствие избытка катионов других металлов не препятствует определению меди при помощи данного лиганда. Предел обнаружения катионов меди(II) в условиях эксперимента составил 2.4×10^{-7} М. С помощью спектрофлуориметрического титрования установлено образование комплекса состава 1:1 и рассчитана константа устойчивости комплекса ($\lg \beta_{ML} = 5.97(1)$).

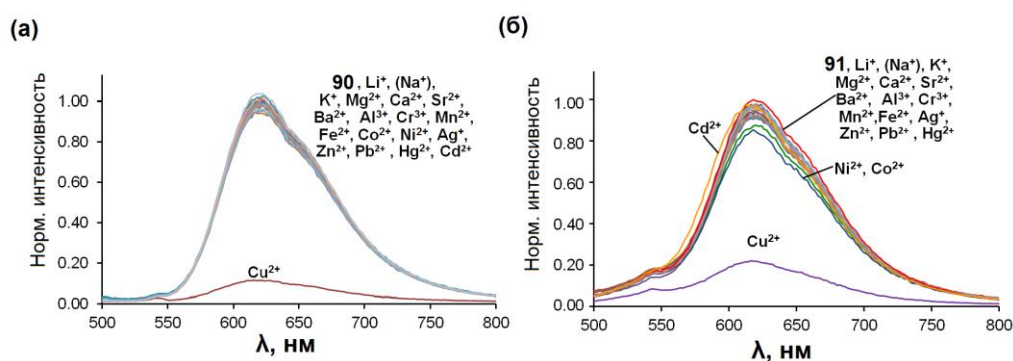


Рис. 6. (а) Спектры флуоресценции водного раствора лиганда **90** при pH = 7.4 (0.03 М HEPES) в присутствии 15 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 450$ нм, $C = 5.4 \times 10^{-6}$ М); (б) Спектры флуоресценции водного раствора лиганда **91** при pH = 7.4 (0.03 М HEPES) в присутствии 4 экв. различных ионов металлов ($\lambda_{ex} = 450$ нм, $C = 4.7 \times 10^{-6}$ М).

На основе сенсоров **90** и **91** были синтезированы гибридные флуоресцентные материалы путем иммобилизации на поверхность мезопористого оксида титана с образованием связи P-O-Ti (Схема 23).

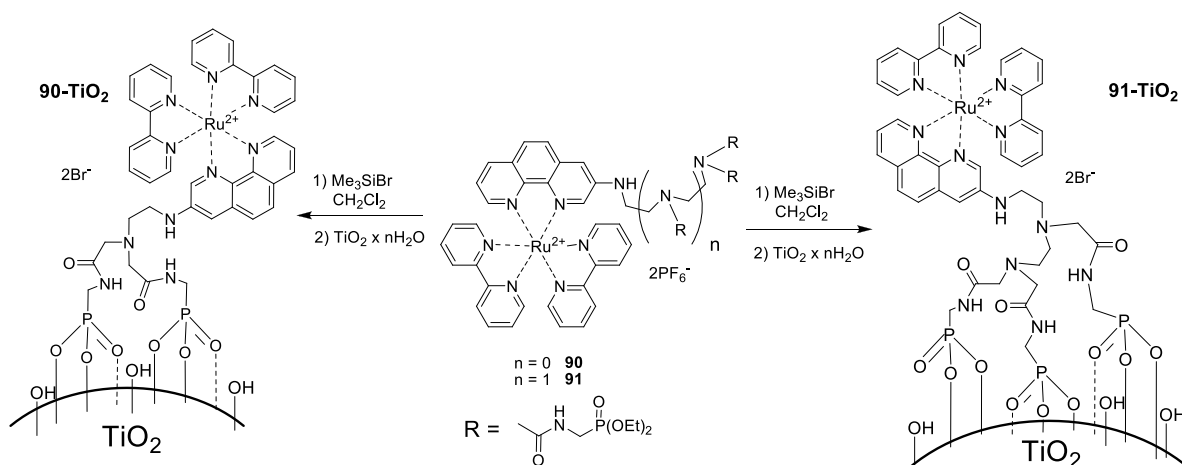


Схема 23.

Фосфонатные группы были использованы в качестве якорных следующим образом: из соединений **90** и **91** были *in situ* получены соответствующие производные, содержащие $P(OSiMe_3)_2$ группы, которые затем ввели в реакцию с мезопористым оксидом титана, в результате чего были получены гибридные материалы **90-TiO₂** и **91-TiO₂**. Наличие на

поверхности оксида титана большого количества гидроксильных групп должно способствовать адсорбции катионов меди(II) из раствора на поверхность с последующим переносом катионов к ионофору, что должно повысить чувствительность сенсора. Изучение сенсорных свойств полученных материалов проводили путем регистрации спектров суспензии материала в воде (Рис. 7). Было выявлено, что материал **90-TiO₂** не меняет спектра эмиссии при добавлении катионов меди(II) в раствор над ним (Рис.7а), в то время как интенсивность эмиссии материала **91-TiO₂** при добавлении меди падает до 40% от исходной (Рис.7б,в). При этом предел обнаружения меди(II) составил 10^{-11} М.

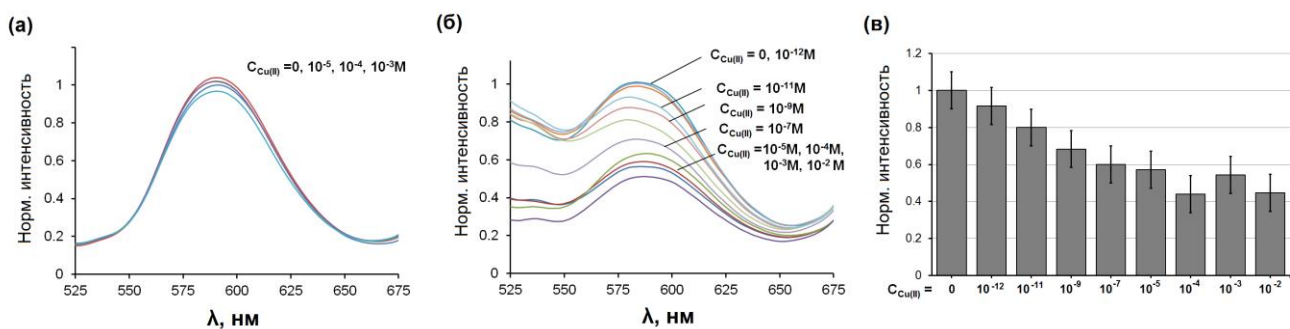


Рис. 7. (а) Спектры флуоресценции суспензии материала **90-TiO₂** в воде при разных концентрациях ионов меди(II); (б) спектры флуоресценции суспензии материала **91-TiO₂** в воде при разных концентрациях ионов меди(II); (в) интенсивность флуоресценции суспензии материала **91-TiO₂** в воде при разных концентрациях ионов меди(II).

Таким образом, полученный твердофазный сенсор **91-TiO₂** обеспечивает на 4 порядка более высокую чувствительность к катионам меди(II), чем растворимый.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан удобный синтетический подход к *N*-(пиридил)-, *N*-(галогенпиридил)- и *N*-(хлорхинолинил)-производным адамантансодержащих аминов с использованием Pd-катализируемого аминирования, установлена зависимость протекания каталитических процессов от строения исходных аминов, природы атома галогена и его положения в гетероароматической системе. Найдены условия селективного *N,N*-дигетероариллирования адамантансодержащих аминов и диаминирования дигалогенгетероаренов.
2. Обнаружено, что Cu(I)-катализируемое аминирование галогенпиридинов адамантансодержащими аминами наиболее эффективно протекает в присутствии каталитической системы CuI/2-(изобутирил)циклогексанон, с использованием данной системы синтезирован широкий ряд *N*-пиридинилзамещенных адамантилалкиламинов.
3. Предложен синтетический подход к новым флуоресцентным детекторам катионов металлов на основе азот- и кислородсодержащих макроциклов, включающих в свой состав фрагменты дизамещенного хинолина, показана возможность селективного определения катионов Cu(II) и Al(III) с помощью данных лигандов.

4. Синтезирован ряд водорастворимых флуоресцентных хемосенсоров на основе хинолин-замещенных полиаминов, продемонстрировано их успешное использование в детектировании катионов Cu(II) и Hg(II).
5. Найдены условия Pd-катализируемого аминирования галогензамещенных 1,10-фенантролинов алифатическими аминами, показана эффективность применения каталитической системы Pd(0)/Josiphos, предложен синтетический подход к флуоресцентным комплексам рутения(II) с аминозамещенными 1,10-фенантролинами.
6. Разработан метод синтеза флуоресцентных комплексов рутения(II) с производными 4,7-диамино-1,10-фенантролина, содержащими в своем составе макроциклические ионофоры. Проведены спектральные исследования, показавшие возможность применения данных комплексов в качестве биканальных детекторов на катионы Cu(II).
7. С использованием Pd-катализируемого аминирования 3-бром-1,10-фенантролина получены водорастворимые флуоресцентные комплексы рутения(II) с полиамино-замещенными 1,10-фенантролинами и гибридные материалы на их основе; продемонстрирована возможность детектирования катионов Cu(II) с их использованием.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Abel A.S.**, Averin A.D., Maloshitskaya O.A., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Beletskaya I.P. Palladium-Catalyzed Amination of Dichloroquinolines with Adamantane-Containing Amines // *Molecules*. – **2013**. – V. 18, №2. – P. 2096-2109.
2. Аверин А.Д., Баранова Т.Ю., **Абель А.С.**, Ковалев В.В., Буряк А.К., Бутов Г.М., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. Арилирование адамантанаминов VI. Палладий-катализируемое арилирование адамантансодержащих аминов и диаминов 3-бромпиридином // *ЖОрХ*. – **2013**. – Т. 49, №1. – С. 11-17.
3. **Абель А.С.**, Аверин А.Д., Анохин М.В., Малошицкая О.А., Бутов Г.М., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. Арилирование адамантанаминов VII. Cu(I)-катализируемое N-гетероарилирование адамантансодержащих аминов галогенпиридинами. // *ЖОрХ*. – **2015**. – Т. 50, №3. – С. 301-308.
4. **Абель А.С.**, Григорова О.К., Аверин А.Д., Малошицкая О.А., Попов О.А., Бутов Г.М., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. Некаталитическое аминирование 2-фторпиридина и 5-галоген-2-фторпиридинов адамантансодержащими аминами // *Изв. АН. Сер. Хим.* – **2015**. – Т. 64, №3. – С. 683-688.
5. **Abel A.S.**, Averin A.D., Beletskaya I.P. Oxaazamacrocycles incorporating the quinoline moiety: synthesis and the study of their binding properties towards metal cations. // *New J. Chem.* – **2016**. – V. 40, №7. – P. 5818-5828.
6. **Abel A.S.**, Mitrofanov A.Y., Rousselin Y., Denat F., Bessmertnykh-Lemeune A., Averin A.D., Beletskaya I.P. Ditopic Macrocyclic Receptors with a 4,7-Diamino-1,10-phenanthroline Fragment for Multimodal Detection of Toxic Metal Ions. // *ChemPlusChem*. – **2016**. – V. 81, №1. – P. 35-39.

7. **Abel A.S.**, Averin A.D., Buryak A.K., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Beletskaya I.P. The Palladium-Catalyzed Heteroarylation of Adamantylalkyl Amines with Dihalogenopyridines: Scope and Limitations. // *Synthesis*. – **2017**. – V. 49, №22. – P. 5067-5080.
8. Баранова Т.Ю., **Абель А.С.**, Аверин А.Д., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. Палладий-катализируемое аминирование 3-бромпиридина адамантанаминами // *Вторая международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений»*. Сборник тезисов докладов. Железноводск. 25-30 апреля **2011**. – С. 95.
9. **Абель А.С.**, Аверин А.Д., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. Палладий-катализируемое аминирование дигалогенпиридинов адамантанаминами // *XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. Сборник тезисов докладов. Волгоград. 25-30 сентября **2011**. – V. 1. – С. 94.
10. **Abel A.S.**, Averin A.D., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Beletskaya I.P. Palladium-catalyzed amination of dihalogeno substituted pyridines and quinolines with adamantane-containing amines // *International Conference «Catalysis in Organic Synthesis» (ICCOS-2012)*, Book of abstracts. Moscow. – September 15-20, **2012**. – P. 93.
11. **Abel A.S.**, Averin A.D., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Beletskaya I.P. Palladium-Catalyzed Arylation of Adamantane-Containing Amines with Dihalopyridines // *VI International conference «Chemistry of nitrogen containing heterocycles» (CNCH-2012)*. Book of abstracts. Kharkiv. November 12-16, **2012**. – P. 187.
12. Averin A.D., **Abel A.S.**, Orlinson B.S., Novakov I.A., Beletskaya I.P. N-(halopyridyl) Derivatives of Adamantanamines // *XVth Conference on Heterocycles in Bio-organic Chemistry*. Book of abstracts. Riga. May 27-30, **2013**. – P. 56.
13. **Abel A.S.**, Mitrofanov A.Yu., Averin A.D., Bessmertnykh-Lemeune A., Denat F., Guillard R., Beletskaya I.P. Pd-catalyzed amination in the synthesis of polyaza and polyoxa macrocycles involving diaminophenanthroline // *Третья международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений»*. Сборник тезисов докладов. Пятигорск. 17-23 сентября **2013**. – С. 116.
14. **Абель А.С.**, Аверин А.Д., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Бутов Г.М., Белецкая И.П. Cu(I)-катализируемое аминирование 2- и 3-йодпиридинов адамантансодержащими аминами // *Всероссийская конференция с международным участием «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов»*. Сборник тезисов докладов. С.-Петербург. 26-28 марта **2014**. – С. 6.
15. **Abel A.S.**, Mitrofanov A.Yu., Averin A.D., Rousselin Y., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Beletskaya I.P. Pd-catalyzed amination of 4,7-dibromo-1,10-phenanthroline in the synthesis of ditopic macrocyclic ligands. // *Уральский научный форум «Современные проблемы органической химии»*. Сборник тезисов докладов. Екатеринбург. 8-12 июня **2014** – С. 106.
16. **Abel A.S.**, Averin A.D., Bessmertnykh-Lemeune A., Beletskaya I.P. Synthesis of fluorescent receptors via Pd-catalyzed amination of 6-bromoquinoline and 3-bromophenanthroline // *International Conference «Molecular Complexity in Modern Chemistry» (MCMC-2014)*. Book of abstracts. Moscow. September 13-19, **2014**. – P. 111.
17. **Абель А.С.**, Митрофанов А.Ю., Аверин А.Д., Лемеуне А., Белецкая И.П. Палладий-катализируемое аминирование бромзамещенных 1,10-фенантролинов в синтезе потенциальных хемосенсоров на катионы металлов // *Зимняя конференция молодых ученых по органической химии «WSOC-2015»*. Сборник тезисов докладов. Красновидово. 18-21 января **2015**. – С. 27.

18. **Абель А.С.**, Аверин А.Д., Белецкая И.П. Каталитическое и некаталитическое аминирование галогенфторпиридинов адамантансодержащими аминами // *Международная конференция «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015»*. Сборник тезисов докладов. Иркутск. 18-22 мая **2015**. – С. 127.
19. **Abel A.S.**, Averin A.D., Lemeune A.G., Denat F., Beletskaya I.P. New aminoquinoline-derived macrocyclic and linear fluorescent ligands: synthesis and coordination properties // *6th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands. Book of abstracts*. Beaune (France). September 13-17, **2015**. – P. 127.
20. **Abel A.S.**, Averin A.D., Beletskaya I.P. Pd-catalyzed amination of dichloroquinolines in synthesis of the macrocyclic fluorescent ligands // *Международный конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2015»*. Сборник тезисов докладов. Москва. 18-23 октября **2015**. – С. 265.
21. **Абель А.С.**, Котовщиков Ю.Н., Аверин А.Д., Орлинсон Б.С., Бутов Г.М., Белецкая И.П. Медь-катализируемое арилирование адамантансодержащих аминов 5-йод-2-фторпиридином // *IV Всероссийская конференция по органической химии*. Сборник тезисов докладов. Москва. 22-27 ноября **2015**. – С. 90.
22. **Абель А.С.** Палладий-катализируемое аминирование дигалогенпиридинов адамантансодержащими аминами // *XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», секция «Инновации в химии: достижения и перспективы-2016»*. Сборник тезисов докладов. Москва. 12-15 апреля **2016**. – С. 439.
23. **Abel A.S.**, Averin A.D., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Beletskaya I.P. Ruthenium(II)-phenanthrolines bearing polyamine receptors: synthesis and metal ion recognition // *International conference «Dombay Organic Conference Cluster» (DOCC-2016)*. Book of abstracts. Домбай. 29 мая - 4 июня **2016**. – С. 117.
24. **Абель А.С.**, Аверин А.Д., Белецкая И.П. Флуоресцентные макроциклические лиганды на основе диаминохинолинов: синтез и детектирование катионов металлов // *Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016»*. Сборник тезисов докладов. Репино. Санкт-Петербург. 27 июня - 1 июля **2016**. – С. 32.
25. **Абель А.С.**, Аверин А.Д., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Белецкая И.П. Водорастворимые флуоресцентные комплексы рутения с производными 3-аминофенантролина: синтез, сенсорные свойства и иммобилизация // *Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней*. Сборник тезисов докладов. Красновигово. 13-18 января **2017**. – С. 42.
26. **Abel A.S.**, Averin A.D., Lemeune A.G., Denat F., Beletskaya I.P. Palladium-catalyzed arylation of polyamines with 6-bromoquinoline in the synthesis fluorescent chemosensors for metal cations // *Конференция «Современные проблемы органической химии»*. Сборник тезисов докладов. Новосибирск. 5-9 июня **2017**. – С. 141.