

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



СУРЖИКОВА ЯНА ИГОРЕВНА

Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов

1.4.3 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

акад. РАН, д.х.н. Анаников Валентин Павлович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1.1 Фотохимические реакции с участием фенотиозиновых фотокатализаторов	13
1.1.1 Фенотиозиновые производные и их фотофизические свойства	13
1.1.2 Применение фенотиозиновых производных в фотохимических реакциях	18
1.2 Трансформации фотокатализаторов	28
1.2.1 Трансформации фенотиозиновых производных под действием различных факторов	29
1.2.2 Трансформации других фотокатализаторов под действием света	35
1.3 Фотохимические реакции с участием фотокатализаторов на основе комплексов переходных металлов	40
1.3.1 Металлофоторедокс катализаторы	41
1.3.2 Фотоактивные М/ННС-комплексы.....	50
1.4 Проблема воспроизводимости фотохимических реакций	55
1.4.1 Влияние различных факторов на воспроизводимость фотохимических реакций.....	56
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	59
2.1 Трансформации фенотиозина под действием света и их влияние на фотокатализ	60
2.2 Фотоактивные комплексы Pd/ННС с фенотиозиновым фрагментом.....	82
2.3 Мониторинг состояния фотореакторов с помощью визуального индикатора на основе фенотиозина	111
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	117
3.1 Экспериментальная часть к разделу 2.1	121
3.1.1 Изучение механизма олигомеризации фенотиозина.....	121
3.1.2 Синтез олигомеров фенотиозина	122
3.1.3 Выделение олигомеров фенотиозина с помощью ВЭЖХ	124
3.1.4 Эксперименты с активацией фенотиозина под действием УФ света.....	125
3.1.5 Описание основных продуктов реакций.....	127

3.2 Экспериментальная часть к разделу 2.2.....	129
3.2.1 Синтез фотоактивных Pd/NHC-комплексов	129
3.2.2 Механистические исследования реакции амидирования.....	137
3.2.3 Описание исходных соединений для реакции амидирования	140
3.2.4 Описание основных продуктов реакции амидирования	143
3.3 Экспериментальная часть к разделу 2.3.....	152
ВЫВОДЫ	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	157

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ФК – фотокатализатор
- SET – одноэлектронный перенос
- ICT – внутримолекулярный перенос заряда
- ILCT – внутрелигандный перенос заряда
- LMCT – перенос заряда от лиганда к металлу
- MLCT – перенос заряда от металла к лиганду
- НАТ – перенос атома водорода
- LED – светодиод
- OLED – органический светодиод
- XPhos – 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил
- TriPhos – 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан
- DPEPhos – бис[(2-дифенилфосфино)фениловый] эфир
- Xantphos – 4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен
- DPA – 9,10-дифенилантрацен
- ТВАВ – тетрабутиламмоний бромид
- ИРТЗ – имидазофенотиазин
- TEGDME – диметиловый эфир тетраэтиленгликоля
- DEEA – N,N-диизопропилэтиламин
- DBU – 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен
- Ac – ацетил
- Ar – обозначение ароматических карбоциклов (в структуре молекул)
- Bz – бензил
- HE – эфир Ганча
- NHC – N-гетероциклический карбен
- CAAC – циклические(алкил)(амино)карбеновые лиганды
- DAC – диамидокарбеновые лиганды
- MAC – моноамидоаминокарбеновые лиганды
- btz – 4,4'-бис(1,2,3-триазол-5-илиден)
- bpy – 2,2'-бипиридин
- DMAA – N,N-диметилацетамид
- DMCO – диметилсульфоксид
- DMFA – N,N-диметилформамид
- DXM – дихлорметан

OTf – трифлатная группа
mes-acr⁺ – 9-мезитил-10-метилакридиний
dmb-acr⁺ – 9-(4-формил-2,6-диметилфенил)-10-метилакридиний
bos – *трет*-бутилоксикарбонил
PHT – фенотиазин
MPS – 10-метилфенотиазин
CPZ – хлорпромазин
LPZ – левомепромазин
CMZ – цианемазин
TADF – термически активированная замедленная флуоресценция
МИК – минимальная ингибирующая концентрация
RRPCO – редокс-нейтральные процессы с восстановительным радикально-полярным каскадом
АТРА – радикальное присоединение с переносом атома
DFT – теория функционала плотности
TD-DFT – теория функционала плотности, зависящая от времени
NPA – анализ естественной заселенности
ISC – интеркомбинационная конверсия
НКЭ – насыщенный каломельный электрод
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
РФА – рентгенофазовый анализ
МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбции/ионизации
ЦВА – циклическая вольтамперограмма
DPV – дифференциальная импульсная вольтамперограмма
МСВР – масс-спектрометрия высокого разрешения
МССВР – масс-спектрометрия сверхвысокого разрешения
ЕИС – хроматограммы по выделенным ионам
ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрией
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
DCC – N,N'-дициклогексилкарбодиимид
DMAР – 4-диметиламинопиридин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Фоторедокс-катализ открывает широкие возможности для проведения химических превращений, которые нередко оказываются трудноосуществимыми или вовсе недоступными в условиях традиционного катализа. Использование света позволяет генерировать реакционноспособные интермедиаты, прежде всего радикальные частицы, и тем самым обеспечивать протекание процессов с высокой эффективностью. Фоторедокс-катализ существенно расширяет арсенал современных синтетических методов, позволяя осуществлять построение сложных молекулярных структур из доступных исходных соединений. Фотокаталитические подходы представляют особую ценность для развития «зеленой» химии, поскольку позволяют проводить реакции в мягких условиях, в том числе при комнатной температуре, снижая энергозатраты и увеличивая селективность реакции по целевому продукту. Это делает их перспективными для разработки новых синтетических методологий, получения функциональных материалов, фармацевтически значимых соединений и других практически востребованных веществ.

Несмотря на значительный прогресс в области органического и металлокомплексного фотокатализа, практическое применение фотокаталитических систем по-прежнему связано с рядом нерешенных фундаментальных и прикладных задач. К их числу относится недостаточное понимание поведения фотокатализаторов (ФК) под действием света, включая возможные структурные и химические трансформации, способные существенно влиять на их активность, устойчивость и селективность катализируемой реакции. Во многих случаях именно эти процессы остаются недоучтенными, что затрудняет рациональное конструирование новых каталитических систем и придает поиску эффективных фотокатализаторов преимущественно эмпирический характер.

Не менее важной задачей является создание однокомпонентных фотоактивных систем, в которых органический светопоглощающий фрагмент и металлический центр объединены в одной молекуле, что открывает возможности для реализации кооперативных эффектов. Наряду с этим, существенным ограничением для развития фотохимии остается проблема воспроизводимости, связанная с вариабельностью характеристик источников света, прежде всего светодиодов, используемых в фотохимических экспериментах.

В связи с этим исследование фотоиндуцированных трансформаций фотокатализаторов, разработка новых однокомпонентных фотоактивных систем на основе органических фотокатализаторов и комплексов металлов, изучение механизма их действия, а также создание простых и наглядных подходов для оценки параметров источников излучения являются актуальными задачами современной химии. Решение данных задач важно с точки зрения

развития фундаментальных представлений о закономерностях фотокаталитических процессов, и имеет большое значение для повышения надежности, воспроизводимости и прогнозируемости фотохимических методов в синтетической практике.

Целью данного диссертационного исследования является разработка многоступенчатого подхода к дизайну фотокаталитических процессов на примере реакций с участием фенотиазина (PHT).

Реализация поставленной цели достигается путем решения следующих **задач**:

- Исследовать трансформации фенотиазина под действием УФ-излучения, установить природу образующихся олигомерных продуктов, охарактеризовать их строение и фотофизические свойства;

- Провести сравнительный анализ фотокаталитической активности фенотиазина и продуктов его фотоиндуцированной олигомеризации в модельных реакциях окислительного сочетания аминов и окисления сульфидов;

- Синтезировать новые фотоактивные однокомпонентные комплексы палладия с N-гетероциклическими карбенами (NHC), содержащие фенотиозиновый фрагмент, охарактеризовать их строение и фотофизические свойства;

- Исследовать каталитическую активность фотоактивных Pd/NHC-комплексов в модельной реакции фотоокислительного амидирования, определить границы применимости разработанных каталитических систем;

- Провести комплексное исследование механизма реакции амидирования с участием фотоактивных Pd/NHC-комплексов с использованием современных методов анализа, включая MS-мониторинг в режиме *operando*, циклическую вольтамперометрию, спектроскопию ЯМР и квантово-химические расчеты, с целью идентификации ключевых интермедиатов и установления основных стадий каталитического цикла;

- Разработать и апробировать метод визуальной оценки оптической мощности светодиодов на основе фотохромного отклика фенотиазина для сопоставления характеристик светодиодов (LED) и повышения воспроизводимости фотохимических экспериментов.

Научная новизна. В настоящем диссертационном исследовании впервые показано, что фенотиазин претерпевает фотоиндуцированные трансформации с образованием димерных, тримерных и окисленных олигомерных продуктов, обладающих измененными фотофизическими характеристиками и повышенной каталитической активностью по сравнению с исходным соединением. Разработан, синтезирован и охарактеризован ряд новых однокомпонентных комплексов Pd/NHC, содержащих светопоглощающий фенотиозиновый фрагмент и активный металлический центр в одной молекуле. Впервые с использованием комбинации масс-

спектрометрического мониторинга в режиме *operando* и электрохимических методов в условиях, приближенных к каталитическим, зарегистрированы аддукты с ТЕМПО радикальных интермедиатов реакции фотоокислительного амидирования Pd(I) и Pd(III). Кроме того, в рамках диссертационной работы предложен и апробирован простой визуальный индикатор для оценки оптической мощности и степени деградации светодиодов на основе фенотиазина, что открывает новый практический подход к сопоставлению характеристик LED-источников и повышению воспроизводимости фотохимических экспериментов.

Теоретическая значимость работы. В работе рассматривается важный фундаментальный вопрос превращения органических фотокатализаторов под действием света и влияние данного процесса на формирование истинных каталитически активных частиц. Показано, что в условиях УФ-облучения фенотиазин трансформируется в новые олигомерные фотоактивные формы с измененными фотофизическими, электрохимическими и каталитическими свойствами. Полученные результаты расширяют представления о взаимосвязи между строением, спектральными характеристиками и каталитической активностью фенотиазиновых систем. Существенное теоретическое значение имеет разработка и исследование новых однокомпонентных фотоактивных Pd/NHC-комплексов, содержащих фенотиазиновый фрагмент. Обнаружение ключевых интермедиатов Pd(I) и Pd(III) каталитического цикла реакции фотоокислительного амидирования вносит вклад в развитие представлений о механизмах фотохимических превращений, катализируемых комплексами Pd/NHC и расширяет представления о фотоиндуцированной химии палладия.

Практическая значимость работы. Олигомерные продукты, полученные в результате УФ-облучения фенотиазина, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окислительного сочетания аминов и окисления сульфидов. Кроме того, данные реакции протекают при облучении видимым светом, что открывает возможность простой и доступной настройки свойств фотокатализатора без сложной многостадийной модификации его структуры. В отличие от исходного фенотиазина, олигомерные продукты сохраняют каталитическую активность даже при проведении реакций под действием низкоэнергетического красного света, что расширяет область практического применения органических фотокатализаторов. Разработанные фотоактивные Pd/NHC-комплексы открывают новые возможности для проведения фотохимических превращений при комнатной температуре, что снижает энергозатраты и расширяет синтетический потенциал традиционных палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбенами. Предложенный визуальный индикатор оптической мощности на основе фенотиазина позволяет быстро и наглядно оценивать степень деградации светодиодов в фотореакторах, что может быть использовано для стандартизации условий проведения фотохимических реакций и повышения воспроизводимости экспериментальных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- Фотоиндуцированная окислительная олигомеризация фенотиазина приводит к образованию новых соединений с улучшенными фотофизическими свойствами и каталитической активностью.
- Синтез новых однокомпонентных фотоактивных Pd/NHC-комплексов с интегрированным фенотиозиновым фрагментом позволяет получать по реакции фотоокислительного амидирования продукты с высокими выходами (до 92%), а механизм реакции включает образование интермедиатов Pd(I) и Pd(III).
- Фотохромный отклик фенотиазина – основа визуального метода оценки оптической мощности светодиодов, который может быть использован для мониторинга состояния фотореакторов.

Методы и методология исследования. Структура полученных соединений была установлена методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Для ряда соединений, используемых в качестве фотокатализаторов, были зарегистрированы спектры поглощения, испускания, а также кинетика затухания люминесценции. Исследования механизма были проведены с использованием электрохимических экспериментов, методов офлайн и онлайн масс-спектрометрического мониторинга с радикальными ловушками, а также квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности. При проведении исследований был осуществлен поиск и анализ информации с использованием современных баз данных: Reaxys (Elsevier), SciFinder (CAS) и Web of Science (Clarivate Analytics).

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью с опубликованными данными, применением комплекса современных методов исследования.

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п.2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования» и п.7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки).

Личный вклад автора заключается в постановке научных задач, сборе и систематизации литературных данных, формулировке гипотез, планировании и проведении экспериментальных работ, синтезе и очистке обсуждаемых в диссертации соединений. Соискатель принимал участие в обсуждении полученных результатов, регистрации масс-спектров, спектров ЯМР, спектров ЭПР и их обработке и интерпретации, анализе данных электрохимических экспериментов. Кроме того, автор оказал существенный вклад в подготовку материалов к публикации.

Публикации. По материалам диссертационного исследования было опубликовано 2 статьи в ведущих рецензируемых международных журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на North Caucasus Organic Chemistry Symposium (Stavropol, 2022), The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Moscow, 2023), SP2P Web-conference organized by and for young researchers – 2nd edition “Photonline 2023” (Online, 2023), Научной конференции-школе «Лучшие катализаторы для органического синтеза» (Москва, 2023), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), “New Emerging Trends in Chemistry” Conference (NewTrendsChem-2023) (Yerevan, Armenia, 2023), Научной конференции-школе «Искусственный интеллект в химии и материаловедении» (Москва, 2023), The 2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials (SRSCM) (Moscow, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024), XXIX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2025), Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты" (Москва, 2025).

Структура диссертации. Представленная работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 177 страницах машинописного текста, включает в себя 63 рисунка, 87 схем и 16 таблиц. Библиографический список включает в себя 227 наименования.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю академику РАН, д.х.н. Ананикову Валентину Павловичу и к.х.н. Бурькиной Юлии Владимировне. Кроме того, автор благодарит весь коллектив лаборатории №30 ИОХ РАН за полезные научные дискуссии и поддержку, особенно к.х.н. Вавину Анну Викторовну, к.х.н. Хризанфорова Михаила Николаевича, к.х.н. Костюковича Александра Юрьевича, Фахрутдинова Артема Николаевича, Кобелева Андрея Дмитриевича, Шайдуллина Руслана Радиковича, Ильюшенко Валентину Викторовну, Козлова Кирилла Сергеевича, Исаджаняна Дереника Ашотовича. Автор признателен сотрудникам ФИАН д.х.н. Тайдакову Илье Викторовичу и к.ф.-м.н. Коришину Владиславу Михайловичу за ценные советы и помощь в работе.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В последнее время фоторедокс катализ стал мощным инструментом для синтетической органической химии, во многом благодаря способности осуществлять мягкие и селективные превращения, недоступные для традиционных высокотемпературных методов. Кроме того, фоторедокс катализ использует энергию света для доступа к реакционноспособным радикальным интермедиатам, что открывает новые пути для образования связей углерод-гетероатом. Использование мягких условий реакции делает его особенно ценным для модификации сложных молекул на поздних стадиях, в которых могут присутствовать чувствительные функциональные группы.

Широкое применение фоторедокс катализа стало возможным благодаря доступности различных классов как органических, так и металлокомплексных (Схема 1). Среди металлокомплексных катализаторов наиболее распространенными являются комплексы иридия (например, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})^+$) и рутения (например, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$), которые обладают длительным временем жизни возбужденного состояния и благоприятными редокс-потенциалами [1–6]. Значительное внимание уделяется развитию органических фотокатализаторов, таких как акридиниевые (например, Mes-Acr-Ph^+), цианоареновые (например, 4CzIPN), ксантеновые (например, эозин Н) и тиазиновые (например, 10*H*-фенотиазин, **РНТ**) [7–17]. Эти органические катализаторы имеют высокую каталитическую активность, при этом их фотофизические свойства легче настраивать по сравнению с металлокомплексными ФК. В свою очередь, металлофоторедокс катализ, объединяющий в одной системе фоторедокс катализ и катализ переходными металлами, остается чрезвычайно актуальным и перспективным направлением. Такая синергия позволяет осуществлять сложные каскадные превращения, включая активацию инертных связей С-Н и кросс-сочетания, которые зачастую трудно или невозможно реализовать с использованием только одного типа катализа [18–25].

Развитие фоторедокс катализа неразрывно связано с прогрессом в технологии фотореакторов, что позволяет эффективно масштабировать реакции как в реакторах периодического действия, так и в проточных реакторах [26–31]. В настоящее время уже разработан ряд стандартизированного оборудования, например, коммерческие реакторы Varourtec UV-150, Penn PhD M1/M2 и LUCENT360, что значительно снижает барьеры для внедрения фоторедокс катализа в промышленность. Кроме того, существует ряд репрезентативных примеров успешного сотрудничества между индустрией и академическими группами по развитию фотокаталитических синтетических методологий [32–38].

Таким образом, фоторедокс катализ, несомненно, является перспективным направлением в химии, поскольку он открывает доступ к уникальным путям синтеза лекарственных молекул и материалов, а также подкреплен взаимным интересом между промышленностью и академией.

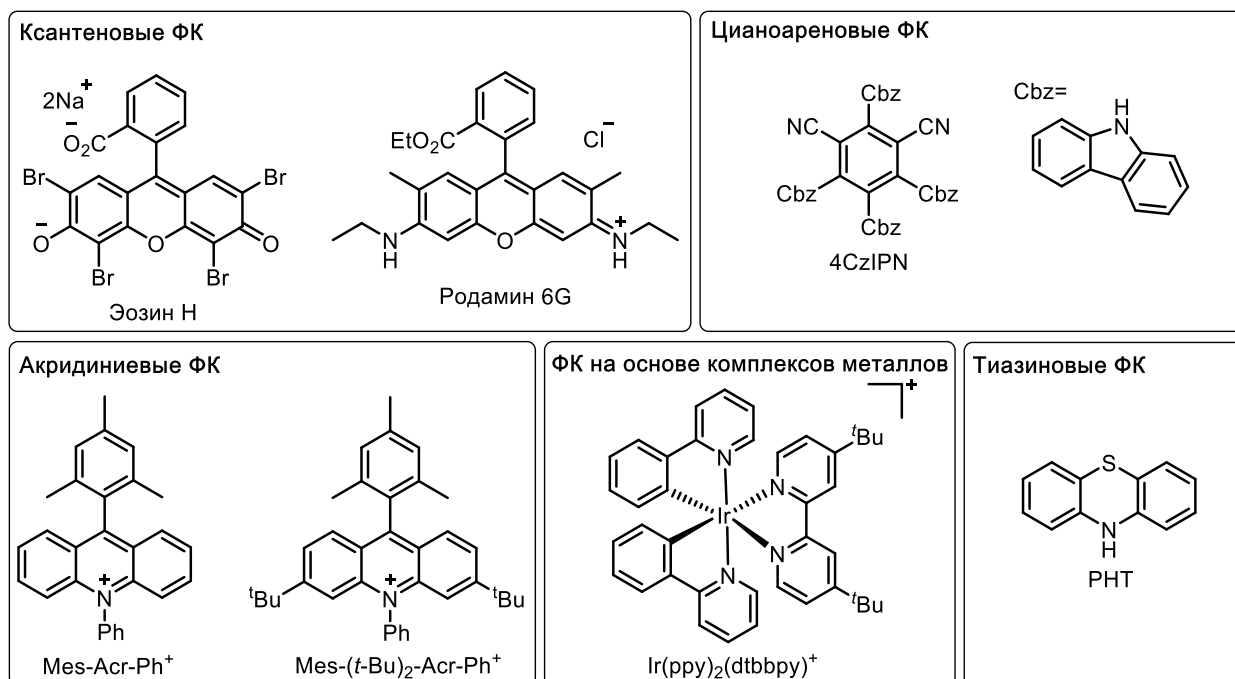


Схема 1. Основные классы фотокатализаторов и их представители.

Данный литературный обзор ставит целью систематизировать современные достижения в области фоторедокс и металлофоторедокс катализа с фокусом на репрезентативных реакциях с участием двух классов фотокатализаторов: производных фенотиазина (раздел **1.1**) и металлокомплексных ФК (раздел **1.3**), включая комплексы металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. В рамках обзора детально рассмотрены не только синтетические применения производных фенотиазина, но и их возможные трансформации под действием различных факторов (раздел **1.2**), включая свет и ток, которые могут существенно влиять на их свойства. Помимо них, в обзоре приведены примеры других фотокатализаторов, подверженных фотоиндуцированным трансформациям, с целью продемонстрировать общность этих процессов. Отдельное внимание в разделе **1.4** уделяется критическому анализу факторов, влияющих на воспроизводимость фотохимических реакций, поскольку они важны для прогнозирования результатов и отвечают за надежность экспериментальных данных.

1.1 Фотохимические реакции с участием фенотиазиновых фотокатализаторов

Фенотиазины представляют собой важный класс гетероциклических соединений, которые находят широкое применение не только в медицине в качестве антипсихотических, антигистаминных и противотуберкулезных средств, но и в фотокатализе, в частности, в разработке органических фотокатализаторов (ФК) [39–42]. 10*H*-фенотиазин – это простая молекула, которую можно легко модифицировать. Химия этого соединения активно изучалась с 70-х годов прошлого столетия в связи с разработкой на его основе различных лекарственных препаратов [43–45]. Например, алифатическое производное фенотиазина – хлорпромазин – является первым нейролептиком. Фенотиазин также широко изучался для разработки хромофоров для сенсibilизированных красителями солнечных элементов [46–48]. Первая работа, в которой упоминалось использование фенотиазина в качестве фотоинициатора полимеризации, была опубликована еще в 1969 г. [49]. В этой пионерской работе фенотиазин использовался в качестве фотооксиданта, способного окислять в возбужденном состоянии метиленовый синий или тионин, генерируя таким образом инициирующие радикалы для свободнорадикальной полимеризации (СРП) диакрилата бария. После этой работы фенотиазин, из-за отсутствия поглощения в видимом диапазоне, обычно использовался в качестве УФ-инициатора для фотоиндуцированной полимеризации с переносом заряда акрилонитрила, полимеризации тетрагидрофурана с использованием гексафторарсената трифенилсульфония и других реакций [50].

В последние годы производные фенотиазина активно исследуются как безметалловые альтернативы традиционным комплексам переходных металлов в различных фотокаталитических процессах, что подчеркивает их актуальность и в настоящее время. В разделе **1.1** обсуждаются избранные методики синтеза фенотиазиновых производных с улучшенными фотофизическими свойствами, а также их применение в фотокаталитических реакциях.

1.1.1 Фенотиазиновые производные и их фотофизические свойства

Актуальность разработки новых методов синтеза фенотиазиновых производных, в том числе фотокаталитически активных, обусловлена необходимостью создания структурно разнообразных аналогов с улучшенными фотофизическими и электрохимическими

характеристиками. В основном, модификации фенотиазина направлены на придание поглощающих свойств в видимом диапазоне спектра.

Предложенная в работе Чена и соавторов трехкомпонентная реакция с участием солей аммония, циклогексанонов и элементарной серы позволяет получать широкий ряд фенотиозиновых производных с высокой эффективностью (Схема 2) [51]. Такой подход устраняет необходимость использования дорогостоящих металлокомплексных катализаторов и предварительно функционализированных субстратов, что обеспечивает простой и практичный подход к синтезу фенотиозинов и бис-фенотиозинов.

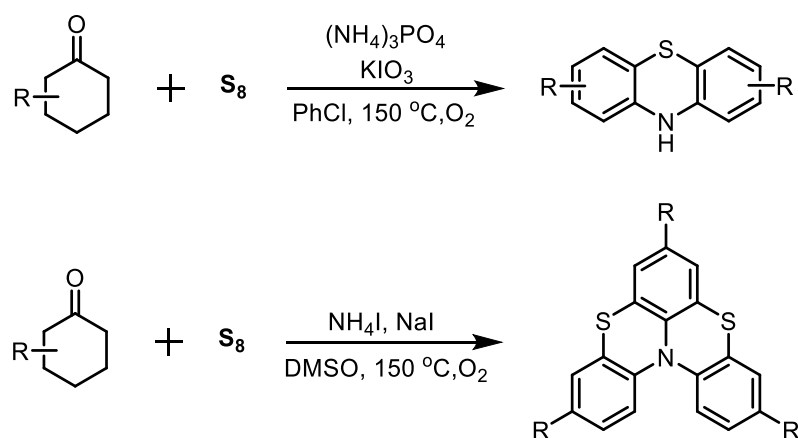


Схема 2. Получение производных фенотиазина и бис-фенотиазина.

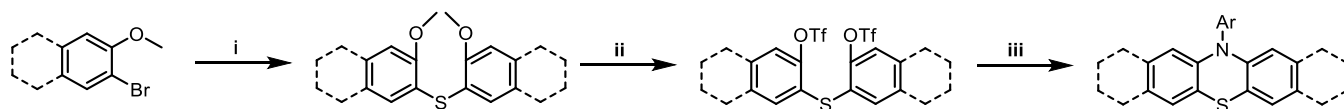


Схема 3. Получение протяженных производных фенотиазина с конденсированными кольцами.

(i) тиомочевина, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, TriPhos, Cs_2CO_3 , 1,4-диоксан, 110 °C, 24 часа; (ii) (a) VBr_3 , CH_2Cl_2 , 0 °C, 1 час, (б) трифторметансульфоновый ангидрид, пиридин, CH_2Cl_2 , 0 °C, 2 часа; (iii) 4-(*трет*-бутил)анилин, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, DPEPhos, Cs_2CO_3 , толуол, 130 °C, 24 часа.

В другой работе авторы разработали стратегию расширения π -сопряжения фенотиозинового ядра за счет аннелирования дополнительных ароматических колец и синтезировали серию новых протяженных фенотиозинов с конденсированными кольцами [52]. Модификация фенотиазина была направлена на целенаправленное изменение его фотофизических и редокс-свойств для создания эффективных безметалловых фотокатализаторов. С целью сравнения активности все целевые производные фенотиазина были синтезированы с одинаковым 4-*трет*-бутилфенильным заместителем у атома азота. Соединения были получены по универсальной схеме, включающей синтез метокси-замещенных диарилсульфидов, их преобразование в трифлаты и завершающую реакцию N-арилрования с 4-*трет*-бутиланилином в присутствии палладиевого катализатора (Схема 3). В структуру

производных, содержащих больше 6 ароматических колец, были введены объемные мезитильные группы, подавляющие π - π -стэкинг и улучшающие их растворимость. Исследования показали, что увеличение цепочки сопряжения приводит к значительному сдвигу полос поглощения в видимую область и повышению молярного коэффициента экстинкции, при этом все производные сохранили обратимый характер окислительной волны и высокий восстановительный потенциал в возбужденном состоянии. Таким образом, работа демонстрирует, что аннелирование колец к фенотиазину открывает новые возможности для тонкой настройки его свойств и создания высокоэффективных органических фотокатализаторов.

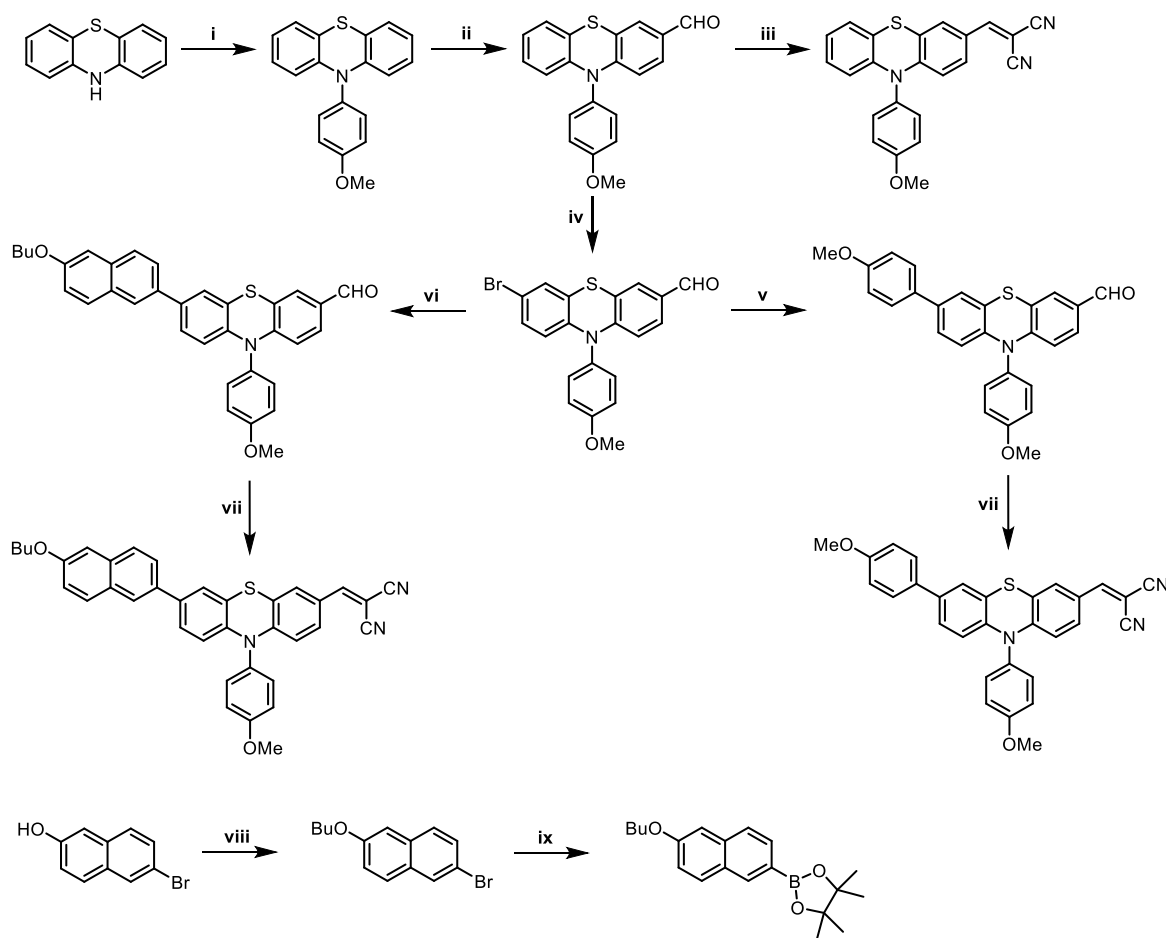


Схема 4. Получение донорно-акцепторных соединений на основе фенотиазина. (i) 4-йодоанизол, медь, K_2CO_3 , TEGDME, 180 °С; (ii) $POCl_3$, ДМФА, $C_2H_4Cl_2$, 80 °С; (iii и vii) $CH_2(CN)_2$, пиперидин, $CHCl_3$, кипячение; (iv) N-бромсукцинимид, $CHCl_3$, к.т.; (v) 4-метоксифенилбороновая кислота, $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , ТГФ; (vi) 2-(6-бутоксинафталин-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан, $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , ТГФ; (viii) 1-бромбутан, KOH, ДМСО, rt; (ix) бис(пинаколато)дибор, $Pd(dppf)Cl_2$, KOAc, 1,4-диоксан, 80 °С.

Серия новых донорно-акцепторных систем на основе фенотиазина, модифицированного в положениях С(3) и С(7), была синтезирована с целью улучшения оптических и электрохимических свойств (Схема 4) [53]. Ключевой стратегией стало введение

электроноакцепторного малонитрильного фрагмента в положение С(3) для усиления внутримолекулярного переноса заряда (ICT), образования “push-pull” системы и сдвига полосы поглощения в видимую область спектра. В результате соединения продемонстрировали интенсивное поглощение в области 490-510 нм, что подтверждает успешное расширение π -сопряжения и смещение оптических характеристик в видимую область, необходимое для применения в органической электронике, такой как солнечные элементы и светодиоды.

Синтез производных фенотиазина, описанный в работе Гражулявичюса, проводился с помощью реакции Бахвальда-Хартвига, в которой бромированные производные тиантрена вступали во взаимодействие с 1-метилфенотиразином или 3,7-ди-*tert*-бутилфенотиразином в присутствии каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ и три-*tert*-бутилфосфина (Схема 5) [54]. Введение фенотиозиновых фрагментов привело к появлению в УФ-спектрах полос поглощения, характерных для обоих структурных блоков: π - π^* переходы тиантрена и фенотиозиона в области около 260 нм, а также n - π^* переход фенотиозиона около 314 нм. При этом для дизамещенных производных наблюдался сдвиг в красную области n - π^* полосы поглощения фенотиозиона по сравнению с монозамещенными аналогами, что свидетельствует о более эффективном сопряжении между фенотиозиновыми и тиантреновыми фрагментами и возможном образовании внутримолекулярных комплексов с переносом заряда в основном состоянии.

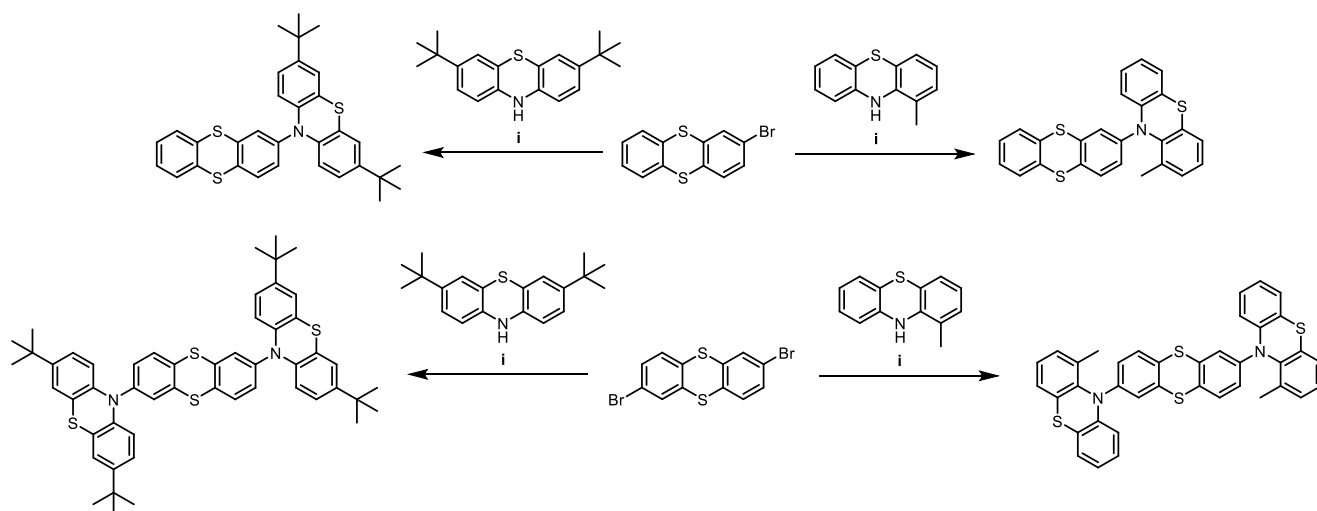


Схема 5. Получение производных фенотиозиона с тиантреном. (i) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $(t\text{-Bu})_3\text{P}$, $t\text{-BuONa}$, толуол, 90 °С, аргон, 2 часа.

Ряд модификаций фенотиозиона направлен на увеличение времени жизни возбужденного состояния, поскольку это является одним из ключевых факторов для достижения высокой каталитической активности. В одной из работ был разработан новый класс полностью органических фотокатализаторов на основе имидазофенотиозиона (IPTZ), проявляющих термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF) [55]. Семь новых соединений были синтезированы (Схема 6) с использованием IPTZ-акцептора и различных донорных

фрагментов, что позволило достичь рекордно долгих времен жизни триплетного состояния (до 3.64 мс) и высоких энергий триплетов (до 63.9 ккал/моль).

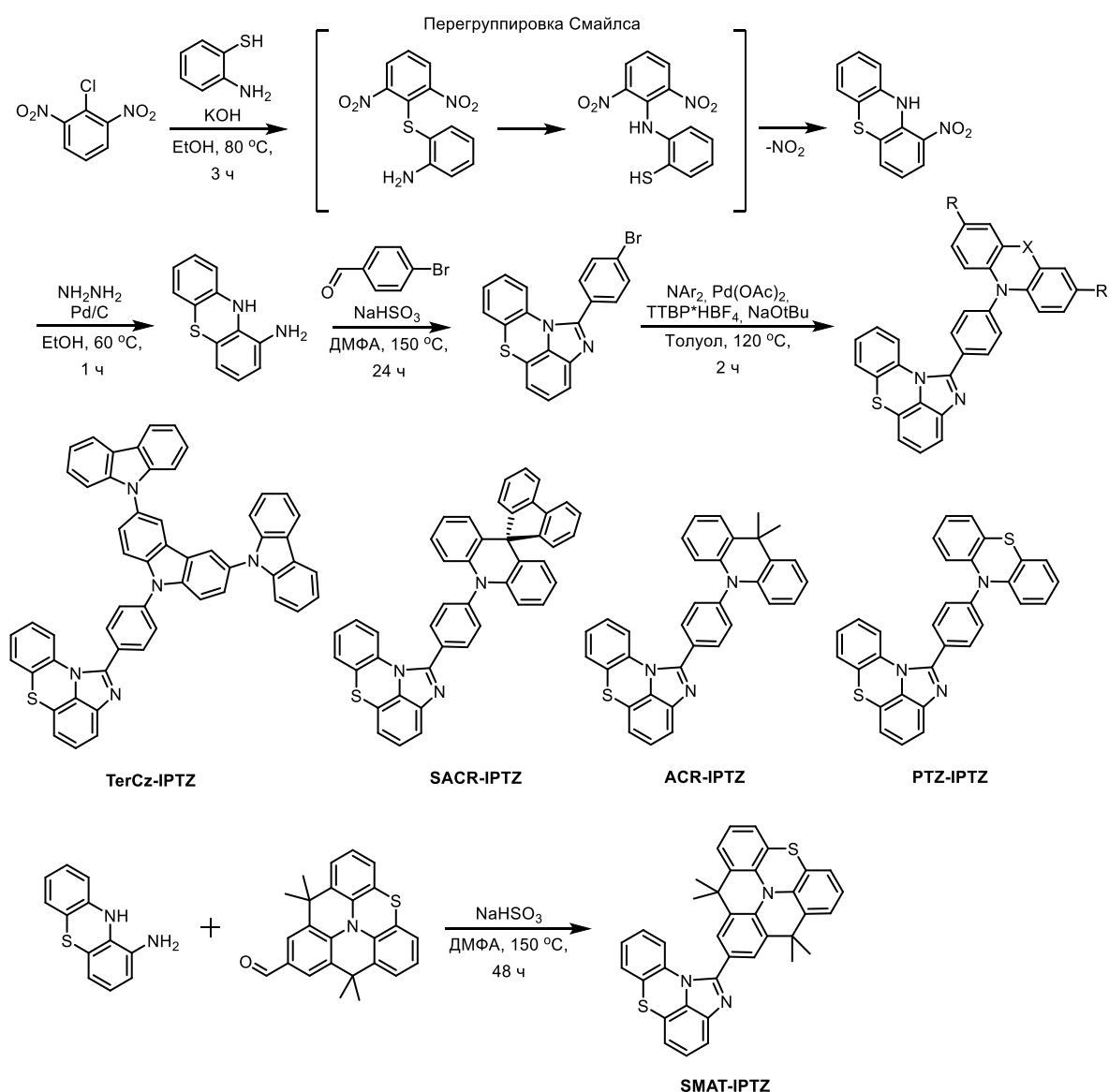


Схема 6. Получение новых органических фотокатализаторов на основе имидазофенотиазина (IPTZ).

Отдельным направлением применения фенотиозиновых производных является создание флуоресцентных зондов. С целью успешной идентификации тиофенола был синтезирован новый краситель на основе модифицированного фенотиазина (Схема 7) [56]. Ключевой модификацией стало введение электронодонорного фенотиозинового фрагмента в структуру классического боранильного красителя, что привело к значительному сдвигу полосы поглощения и испускания в красную область видимого спектра ($\lambda_{\text{abs}} \approx 454$ нм, $\lambda_{\text{em}} \approx 626$ нм в буферном растворе). Этот сдвиг обусловлен усилением внутримолекулярного переноса заряда (ICT) благодаря сильному донорному эффекту фенотиазина, а также предотвращением агрегационного тушения благодаря его непланарной «бабочкообразной» конформации. В результате краситель демонстрирует

большое стоксовое смещение (до 172 нм) и интенсивную флуоресценцию как в растворе, так и в твердом состоянии, что сделало его идеальной платформой для создания высокочувствительного зонда, работающего в видимой области спектра.

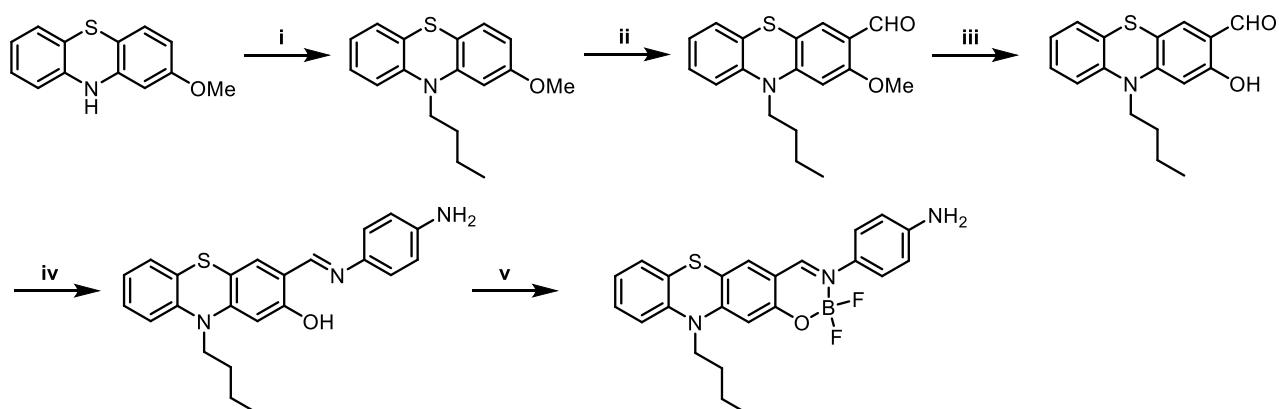


Схема 7. Получение флуоресцентных зондов на основе фенотиазина. (i) n-бромбутан, NaOH, KI, ДМСО, 100 °С, аргон, 6 часов; (ii) POCl₃, ДМФА, 0 °С, аргон, 15 минут, затем 60 °С, 4 часа; (iii) алюминиевый порошок, йод, MeCN, к.т., аргон, 30 минут, затем 80 °С, 6 часов; (iv) п-фенилендиамин, этанол, rt; (v) BF₃·Et₂O, DIEA, 2-дихлорэтан, кипячение, 5 часов.

Существует множество стратегий модификации фенотиазина для улучшения его фотофизических свойств. Большинство из них связаны с расширением π системы, приводящим к батохромному сдвигу полосы поглощения, что потенциально полезно для проведения фотохимических реакций на видимом свете. Также существуют стратегии, заключающиеся в введении акцепторных и донорных фрагментов к фенотиазину, что приводит к образованию систем типа “push-pull”, для которых характерно сильное разделение зарядов внутри молекулы, что также приводит к сдвигу полосы поглощения в видимую область. Значительное число синтетических методик были разработаны для получения флуоресцентных зондов, компонентов солнечных батарей, красителей и других фотоэлектрических устройств на основе производных фенотиазина, однако они также применимы для получения фотокатализаторов с улучшенными свойствами.

1.1.2 Применение фенотиозиновых производных в фотохимических реакциях

Фенотиозиновые производные активно изучаются как фотокатализаторы в различных фотохимических трансформациях. Недавно был разработан новый метод межмолекулярного циклопропанирования неактивированных олефинов с использованием фенотиозиновых производных [57]. Впервые была показана реакция с α-бром-β-кетозэфирами, а также расширена для α-броммалонатов (**Схема 8**). Ключевым достижением является использование новых

органокатализаторов класса бензотиазинохиноксалинов (например, **ФК-1** на **Схеме 8**), которые обеспечили высокую эффективность реакции (выходы до 97%) при низкой каталитической загрузке (0.5 мол%). Метод отличается толерантностью ко многим функциональным группам, работает на воздухе и позволяет получать замещенные циклопропаны – важные структурные фрагменты многих биологически активных соединений. Механистические исследования подтвердили радикальный путь превращения.

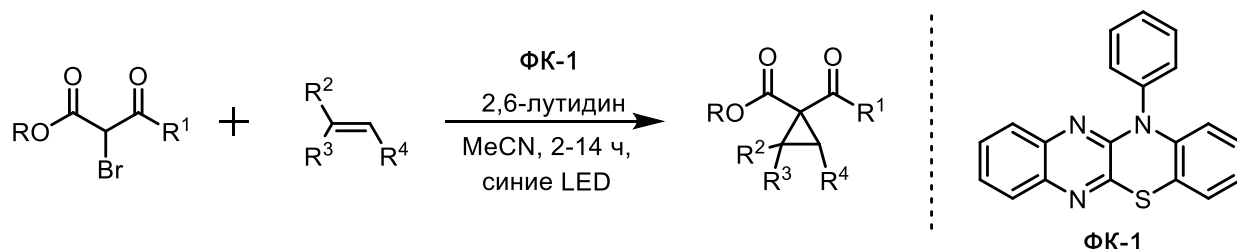


Схема 8. Межмолекулярное циклопропанирование неактивированных олефинов, катализируемое феноптиазиновыми производными.

В другой работе авторы разработали универсальный и практичный метод деоксигенации спиртов через восстановительное расщепление их бензоатных эфиров в мягких условиях под действием видимого света (**Схема 9**) [58]. Ключевым достижением является использование каталитической системы на основе N-фенилфеноптиазина (**ФК-2**) и катализатора переноса атома водорода (НАТ), генерирующей мощный восстановитель (радикал-анион $\text{CO}_2^{\cdot-}$) из солей формиата, в сочетании с кислотными добавками (кислот Бренстеда или Льюиса), которые критически ускоряют медленную стадию фрагментации $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ связи после одноэлектронного восстановления субстрата. Метод демонстрирует широкую совместимость с различными функциональными группами, применим к первичным, вторичным и третичным спиртам, работает на воздухе и граммовом масштабе, позволяя заменять классическую деоксигенацию по Бартону-МакКомби. Механистические исследования подтвердили, что кислота способствует именно фрагментации, а не восстановлению.

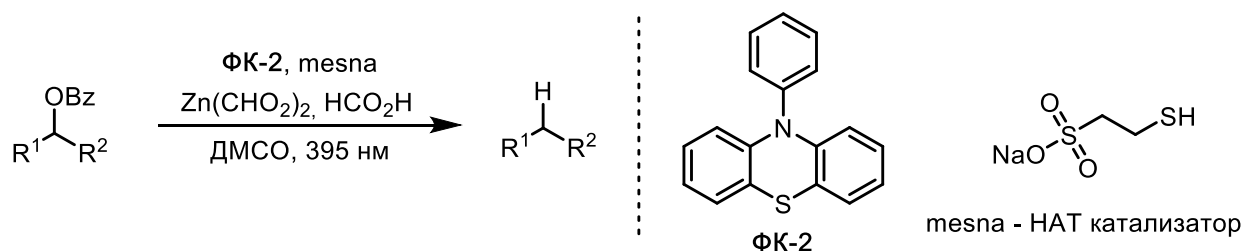


Схема 9. Деоксигенация защищенных спиртов, катализируемая N-фенилфеноптиазинном.

В серии работ, было продемонстрировано, что использование феноптиазиновых производных в качестве фотокатализаторов позволяет добиться нужной селективности. В одной из них авторы разработали стратегию хемоселективного управления реакциями

дегалогенирования и образования С-С связи в полигалогенированных ароматических субстратах с помощью органических фотокатализаторов на основе фенотиазина (**Схема 10**) [59]. Ключевым достижением стало тонкое регулирование восстановительного потенциала катализаторов: менее восстанавливающий триацетил-замещенный катализатор (**ФК-3**) селективно активирует связи С-I, тогда как более мощный катализатор (**ФК-2**) восстанавливает как С-I, так и С-Br связи. Это позволило проводить контролируемое ступенчатое удаление галогенов из субстратов с несколькими типами галогенуглеродных связей, а также осуществлять селективное межмолекулярное и внутримолекулярное радикальное С-С циклоприсоединение, что продемонстрировано на синтезе центрального фрагмента природного алкалоида ламелларина. Метод отличается мягкими условиями, использованием видимого света и отсутствием токсичных металлов.

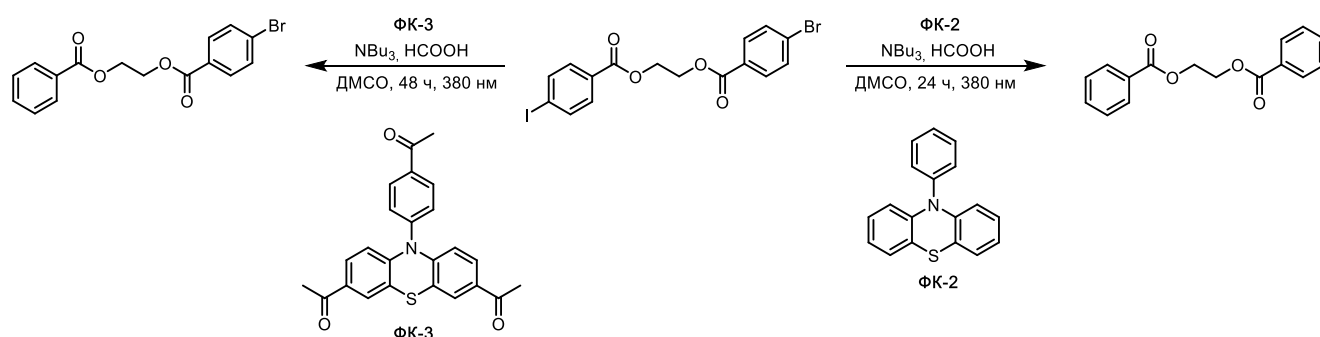


Схема 10. Настройка селективности в реакциях дегалогенирования с помощью фенотиозиновых фотокатализаторов.

В работе профессора Джюя разработан мягкий и модульный метод для региоселективного синтеза ценных арилэтиламинав – ключевых структур в нейромодуляторах и фармацевтике [60]. Основное достижение работы – прямое межмолекулярное гидроарилрование виниламинов с использованием широкодоступных арилгалогенидов (включая даже арилхлориды) под действием синего света (**Схема 11**).

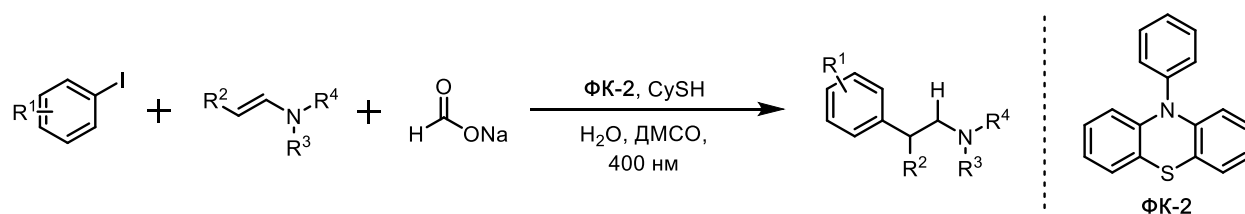


Схема 11. Межмолекулярное гидроарилрование виниламинов, катализируемое N-фенилфенотиозином.

Процесс основан на дуальном органическом катализе: фоточувствительный катализатор N-фенилфенотиазин генерирует арильные радикалы через одноэлектронный перенос (SET), а циклогексантиол (CySH) выступает как катализатор переноса атома водорода (HAT),

предотвращая побочное восстановление радикалов и направляя реакцию на присоединение к олефину. Метод позволяет вводить в реакцию широкий круг субстратов, обеспечивает анти-Марковниковскую региоселективность. Кроме того, этот метод был применен для короткого синтеза биологически активных молекул, таких как дофамин и фунгицид Флуопирам.

Механизм реакции заключается в дуальном катализе: на первой стадии под действием синего света возбуждается органический катализатор N-фенилфенотиазин, который передает электрон арилиодиду (Ar-I), генерируя радикал-анион; последний быстро отщепляет йодид, образуя высокоактивный нейтральный арильный радикал (Схема 12). Этот радикал региоселективно присоединяется к виниламину по анти-Марковниковскому механизму, образуя α -карбамоильный радикал. Ключевую роль играет катализатор переноса атома водорода (НАТ) – циклогексантиол (CySH), который перехватывает α -радикал, отдавая атом водорода и завершая образование целевого арилэтиламина, одновременно регенерируя тиольный радикал (CyS $^{\bullet}$), который затем восстанавливает окисленную форму фотокатализатора, замыкая каталитический цикл.

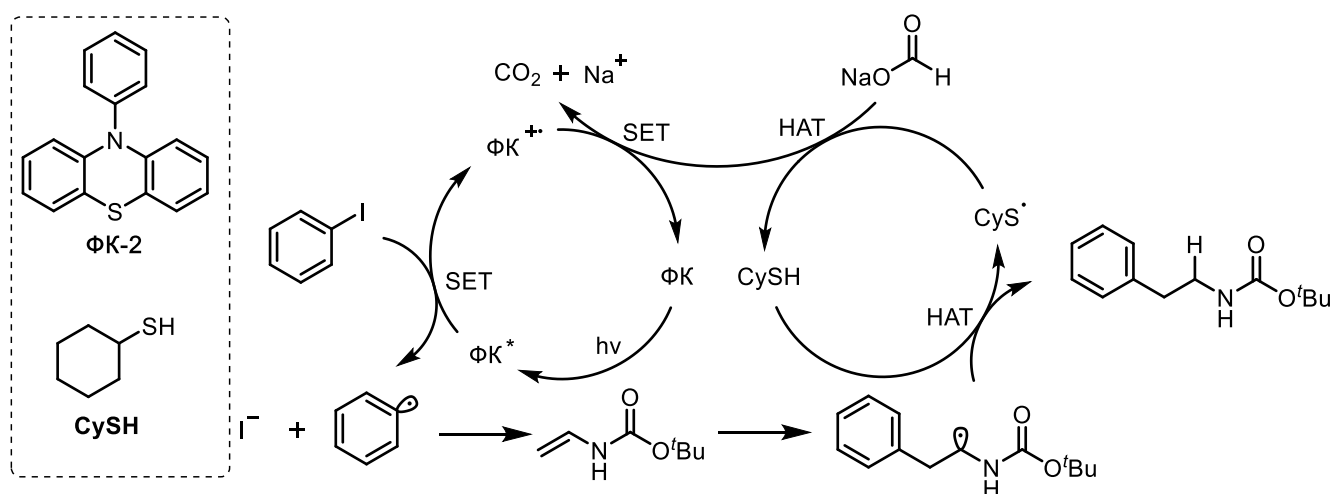


Схема 12. Предполагаемый механизм реакции межмолекулярного гидроарилрования виламинов.

Экологически безопасный метод фосфонирования ароматических соединений через образование связи C-P был разработан с использованием дешевого органического фотокатализатора 10H-фенотиазина (Схема 13) [61]. Ключевыми преимуществами метода являются проведение реакции в водно-органических растворителях, отсутствие необходимости в инертной атмосфере, широкий спектр совместимых функциональных групп (кетоны, амиды, сложные эфиры, амины, спирты) и применимость как к арилгалогенидам (I, Br), так и, впервые, к ариламмониевым солям. Механистические исследования подтвердили радикальный путь с участием переноса одного электрона. Метод демонстрирует высокую устойчивость и

эффективность, в том числе в граммовом масштабе, предлагая экологическую альтернативу существующим подходам.

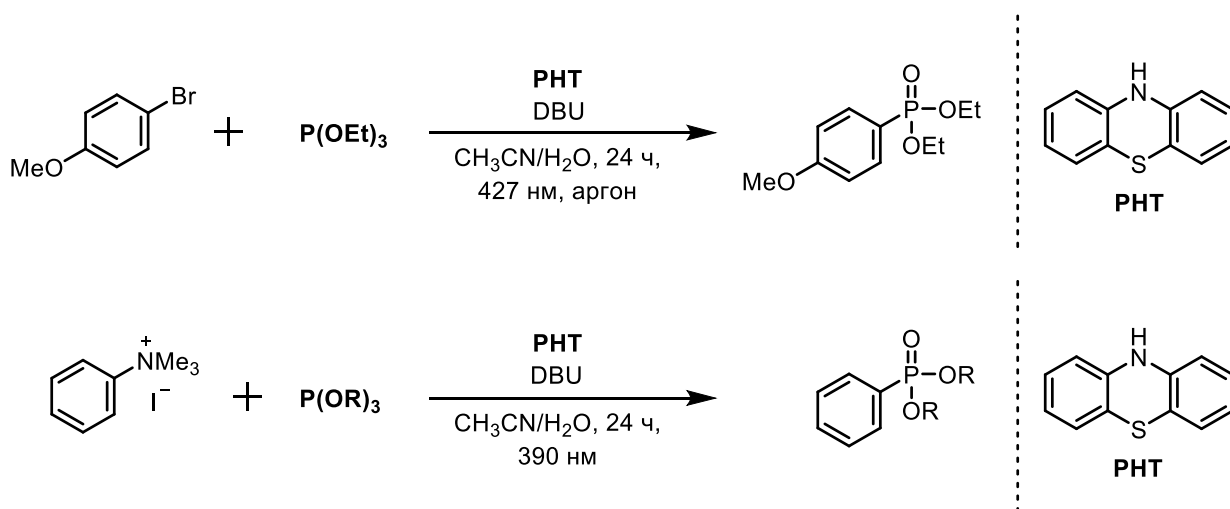


Схема 13. Фосфорирование ароматических соединений, катализируемое 10H-фенотиразином.

Механизм реакции начинается с фотовозбуждения катализатора 10H-фенотиазина под действием видимого света, генерируя сильный восстановитель, который осуществляет одноэлектронное восстановление арилгалогенида с образованием анион-радикала субстрата и – катион-радикала катализатора (ФК⁺, **Схема 14**). Последующий мезолитический распад радикал-аниона приводит к генерированию арильного радикала, который атакует атом фосфора в триалкилфосфите, образуя фосфор-центрированный радикальный интермедиат. Замыкание каталитического цикла происходит за счет окисления этого интермедиата катион-радикалом ФК⁺, что регенерирует исходный катализатор и приводит к образованию фосфониевого катиона, который при последующем депротонировании сильным основанием 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном (DBU) дает целевой арилфосфонат.

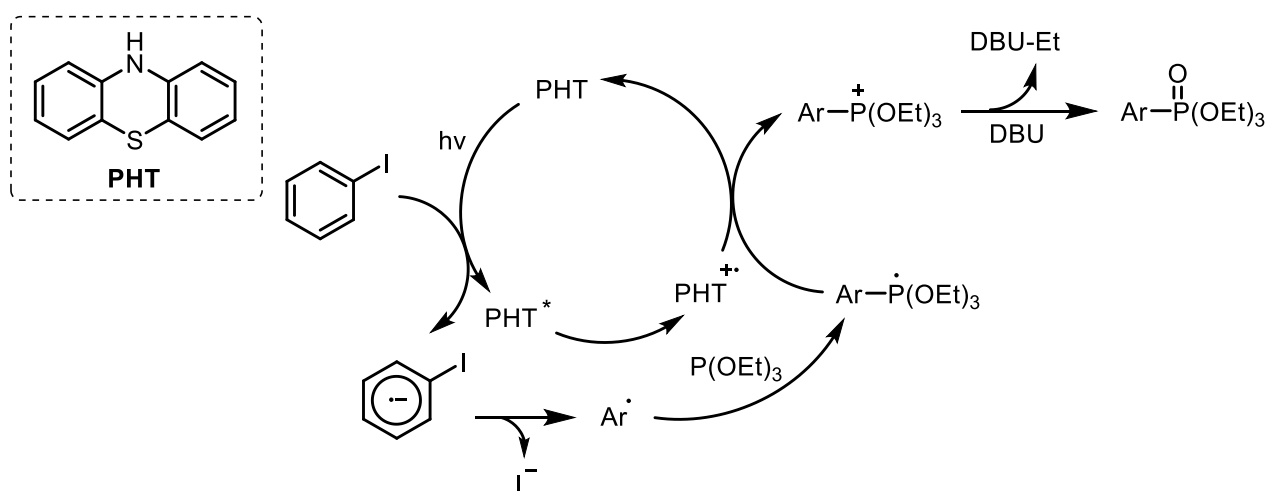


Схема 14. Предполагаемый механизм реакции фосфорирования ароматических соединений.

В другой работе синтезировали и охарактеризовали серию новых N-фенилфенотиозиновых фотокатализаторов с электронодонорными заместителями (диалкиламиногруппами), чтобы

значительно повысить их восстановительный потенциал в возбужденном состоянии (до -3.0 В относительно НКЭ) [62]. Ключевым достижением стало использование этих катализаторов для нуклеофильного присоединения метанола к α -метилстиролу – менее активированному алкену, который ранее не вступал в подобные фоторедокс-реакции (Схема 15). После оптимизации условий (высокая концентрация субстрата, 10 мол% катализатора) реакция протекала количественно за 20 часов без добавления каких-либо вспомогательных реагентов, что демонстрирует исключительную эффективность новой системы.

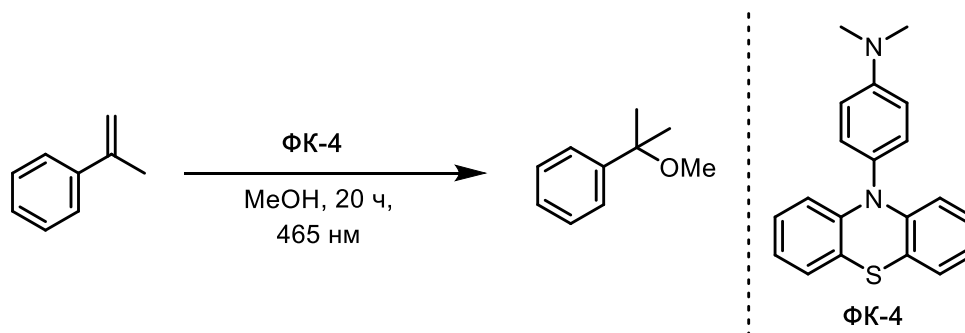


Схема 15. Реакция нуклеофильного присоединения метанола к α -метилстиролу, катализируемая N-фенилфенотиазиновыми фотокатализаторами.

Механизм реакции начинается с фотоиндуцированного переноса электрона (SET) от возбужденного катализатора (ФК*) к молекуле α -метилстирола, что приводит к образованию радикал-аниона алкена и радикал-катиона катализатора (ФК⁺, Схема 16). Анион-радикал алкена немедленно протонируется метанолом, превращаясь в углерод-центрированный радикал. Последующий обратный перенос электрона (ВЕТ) внутри сольватной оболочки от этого радикала к ФК⁺ регенерирует исходный катализатор и образует карбокатион алкена. Этот карбокатион подвергается нуклеофильной атаке второй молекулой метанола, и заключительное депротонирование приводит к образованию целевого продукта – метилового эфира по правилу Марковникова.

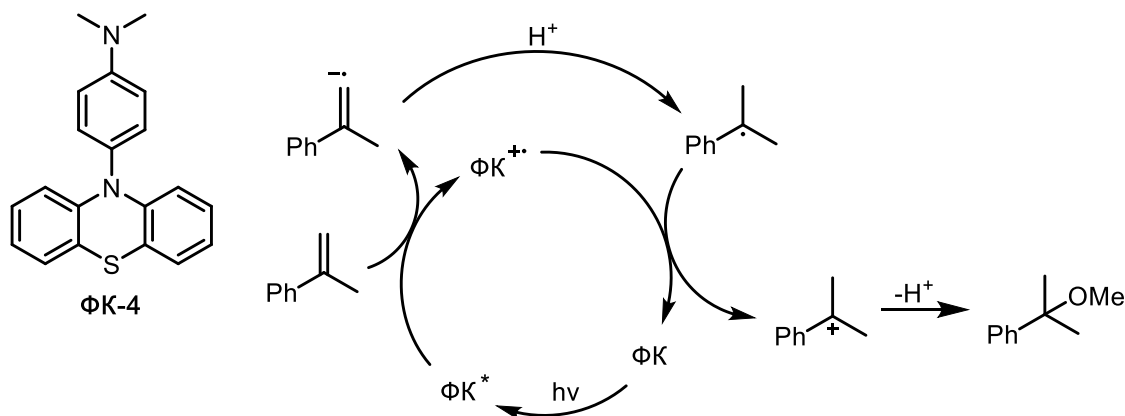


Схема 16. Предполагаемый механизм реакции нуклеофильного присоединения метанола к α -метилстиролу.

Описанные в разделе 1.1.1 (Схема 6) новые производные фенотиазина были успешно применены в пяти ключевых реакциях фотокатализа с триплет-триплетным переносом энергии (EnT), включая [2+2] циклоприсоединение, дисульфид-еновую реакцию и никель-катализируемые C-O и C-N кросс-сочетания, показав улучшенную активность по сравнению со стандартными TADF-фотокатализаторами, такими как 2CzPN и ACR-IMAC (Схема 17) [55].

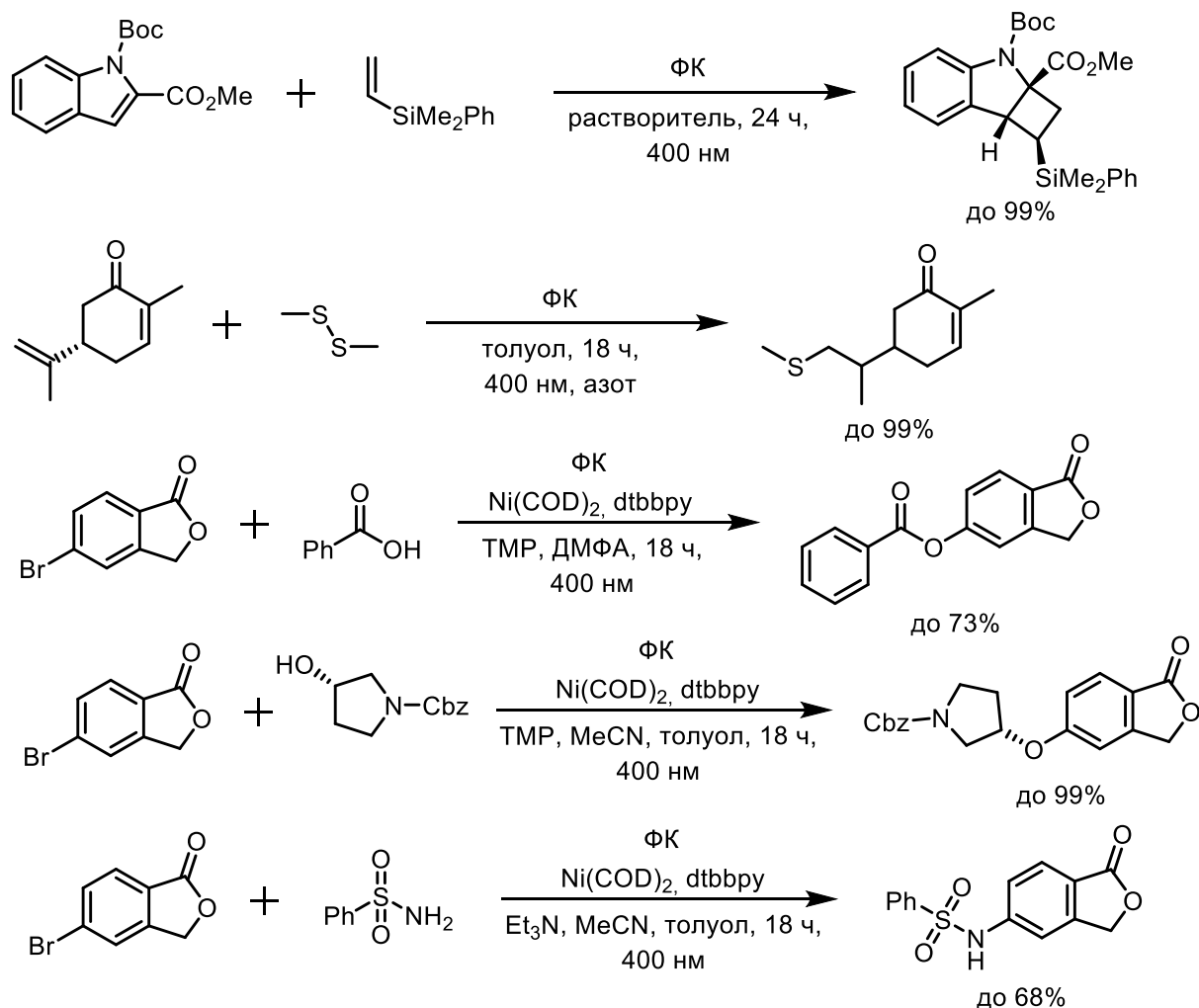


Схема 17. Реакция [2+2] циклоприсоединения, дисульфид-еновая реакция и никель-катализируемые C-O и C-N кросс-сочетания, катализируемые с участием органических фотокатализаторов на основе имидазофенотиозинов.

В реакции деароматизирующего [2+2]-циклоприсоединения индола и диметилфенилвинилфосфата возбужденный фотокатализатор передает энергию субстрату (например, винилфосфату), переводя его в триплетное состояние, что приводит к циклизации с образованием сложного циклобутанового производного. Эта реакция важна для построения напряженных карбоциклов. В дисульфид-еновой «клик»-реакции перенос энергии на дисульфид приводит к его гомолитическому расщеплению и генерации тиольных радикалов. Эти радикалы присоединяются к алкену (например, карвону) по механизму против Марковникова с

последующим отрывом атома водорода, что приводит к образованию тиоэфира. В случае дуального катализа никель-катализируемых реакций кросс-сочетания с образованием C-O и C-N связей (этерификация с образованием сложного эфира, образование простого эфира и аминирование) возбужденный TADF-фотокатализатор передает энергию интермедиату Ni(II)-комплекса, образующегося после окислительного присоединения арилгалогенида. Это переводит стабильный синглетный комплекс Ni(II) в триплетное возбужденное состояние, из которого легко происходит восстановительное элиминирование с образованием целевой связи (C-O для сложных эфиров и простых эфиров, C-N для сульфонамидов). Этот подход позволяет проводить эти важные для фармацевтики превращения в мягких условиях, избегая использования высоких температур и экзотических лигандов, характерных для классических методов Ульмана или Бахвальда-Хартвига. Во всех пяти реакциях IPTZ-фотокатализаторы, особенно SACR-IPTZ, показали выдающуюся эффективность, превосходя промышленные аналоги.

Производные фенотиазина активно используются в окислительных реакциях, в которых происходит одноэлектронный перенос на кислород с последующим восстановлением фотокатализатора донором электронов (Схема 18).

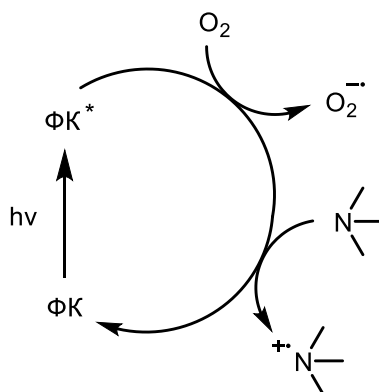


Схема 18. Общая схема каталитического цикла окислительных реакций с участием кислорода.

Примером является работа, в которой были разработаны новые высокоэффективные органические фотокатализаторы на основе 3,7-дизамещенных фенотиозиновых красителей для окислительного сочетания первичных аминов в имины под действием видимого света при комнатной температуре (Схема 19) [63]. Показано, что красители с двумя электронодонорными заместителями демонстрируют наилучшую активность благодаря способности к обратимому одноэлектронному окислению и эффективному переносу электрона на кислород. В оптимальных условиях всего 0.5 мол% катализатора обеспечивает полное превращение бензиламина в соответствующий имин на воздухе. Механизм реакции, установленный с помощью регистрации сигнала образующейся перекиси водорода (H_2O_2) по 1H ЯМР спектроскопии, предполагает получение целевого продукта через образование бензолметанимина и его последующее взаимодействие с амином.

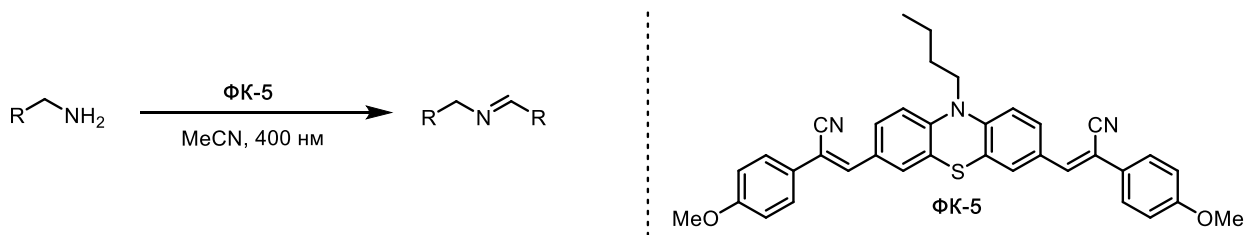


Схема 19. Окислительное сочетание первичных аминов, катализируемое производными фенотиазина.

Отдельным направлением применения фенотиазинового производных является разработка эффективных гетерогенных фотокатализаторов. В одной из работ исследовались три органических материала на основе фенотиазинового фотоактивного фрагмента, но с разными типами связей: иминной, гидразоновой и триазиновой (**Схема 20**) [64]. Целью было изучить их каталитическую активность и стабильность в реакции окислительного сочетания аминов под действием видимого света. Было показано, что материал на основе триазинового каркаса демонстрирует оптимальный баланс между активностью и стабильностью, позволяя проводить до семи циклов рециклинга с высокими выходами (>80%), в то время как иминные и гидразоновые аналоги подвергаются химической деградации из-за нуклеофильной атаки аминов. Под действием синего света фотокатализатор переходит в возбужденное состояние, которое передает энергию молекулярному кислороду (O_2), генерируя синглетный кислород (1O_2). Этот высокоактивный 1O_2 атакует молекулу первичного амина, образуя промежуточное соединение с перокси-группой, которое затем распадается на имин и пероксид водорода. Образовавшийся имин гидролизуется до альдегида и аммиака, после чего альдегид конденсируется со второй молекулой амина, что приводит к образованию конечного продукта реакции – ими́на. Таким образом, ключевой стадией механизма является перенос энергии с образованием синглетного кислорода, а не перенос электрона. Работа подчеркивает важность выбора стабильных связей при разработке гетерогенных фотокатализаторов для реакций с нуклеофильными реагентами.[64]

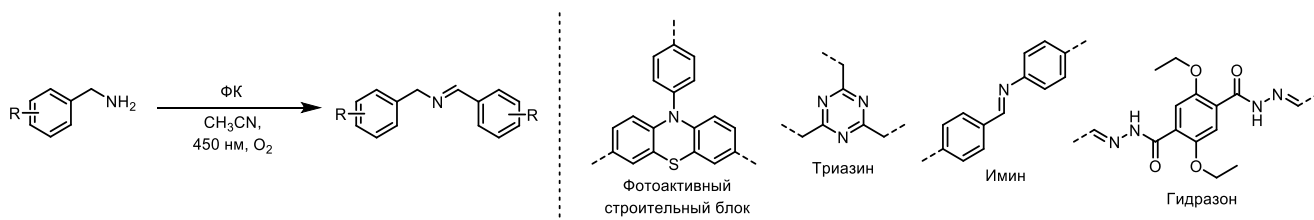


Схема 20. Окислительное сочетание аминов, катализируемое гетерогенными фотокатализаторами на основе фенотиазина.

Также производные фенотиазина являются активными в реакциях полимеризации при облучении. В одной из работ был разработан новый метод фотохимически контролируемой полимеризации с использованием легкодоступных ароматических сульфонилхлоридов в

качестве инициаторов под действием видимого света (**Схема 21**) [65]. В качестве фотокатализаторов синтезированы и охарактеризованы N-арилфенотиазинозные красители (**ФК-2**, **ФК-6**, **ФК-7**, **ФК-8**, **ФК-9**), обладающие сильным поглощением в видимой области и обратимым одноэлектронным окислением. Метод позволяет получать поли(мет)акрилаты и поли(мет)акриламиды с широким спектром (гетеро)арильных концевых групп, демонстрирует хороший контроль над молекулярной массой и возможность внешнего управления процессом путем включения и выключения света. На примере полистирола показана возможность двухстадийного синтеза гребнеобразных полимеров через последовательность электрофильного ароматического замещения и органофотокаталитической полимеризации.

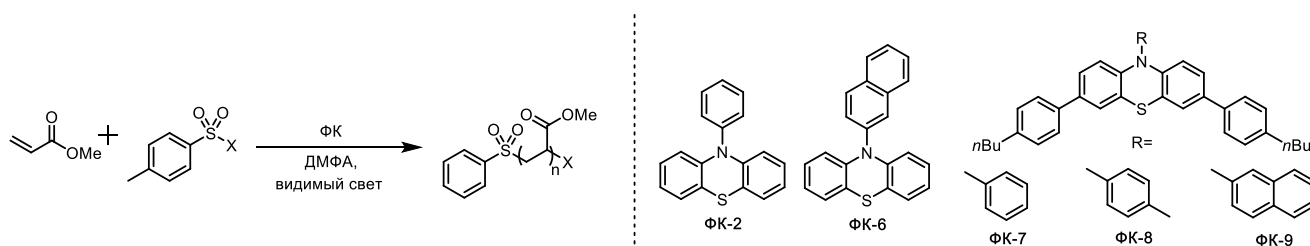


Схема 21. Реакция полимеризации метакрилатов, катализируемая производными фенотиазина.

В работе Проктера разработан одностадийный метод формального C-H/C-H сочетания аренов без использования металлов, основанный на комбинации фотокатализа и прерываемой реакции Пуммерера (**Схема 22**) [66]. Ключевым этапом является активация одного из ареновых партнеров с помощью дибензотиофен-S-оксида и трифторангидрида с образованием арилсульфониевой соли, которая затем восстанавливается возбужденным органическим фотокатализатором (N-фенилфенотиразином) с генерацией арильного радикала. Этот радикал селективно присоединяется ко второму (гетеро)арену, что приводит к образованию (гетеро)биарильных структур. Метод продемонстрировал широкую совместимость с функциональными группами и был успешно применен для синтеза биологически активного природного продукта пентахлорпсевдилина и модификации сложных молекул на поздних стадиях.

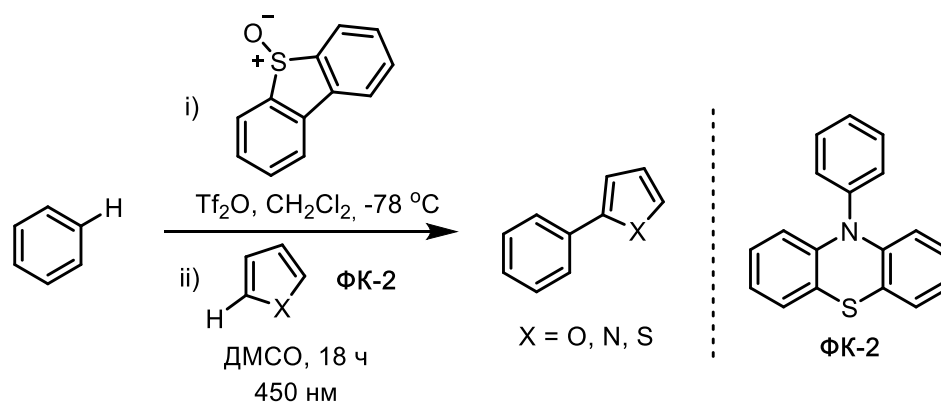


Схема 22. Реакция формального C-H/C-H сочетания, катализируемая N-фенилфенотиразином.

Механизм реакции начинается с активации одного из ареновых партнеров (например, трет-бутилбензола) в реакции прерванного Пуммерера: под действием трифторангидрида дибензотиофен-S-оксид (DBTSO) генерирует высокоэлектрофильный сульфонильный катион, который атакует ареновый субстрат, образуя арилдибензотиофениевую соль (Схема 23). Затем возбужденный светом органический фотокатализатор (N-фенилфенотиазин) передает электрон соли $Ar-DBT^+$, что приводит к селективному расщеплению связи C-S, высвобождению дибензотиофена и образованию арильного радикала. Этот радикал селективно атакует второй (гетеро)ареновый партнер (например, N-метилпиррол), образуя промежуточный радикальный аддукт, который затем окисляется с регенерацией фотокатализатора и ароматизацией с образованием конечного (гетеро)биарильного продукта.

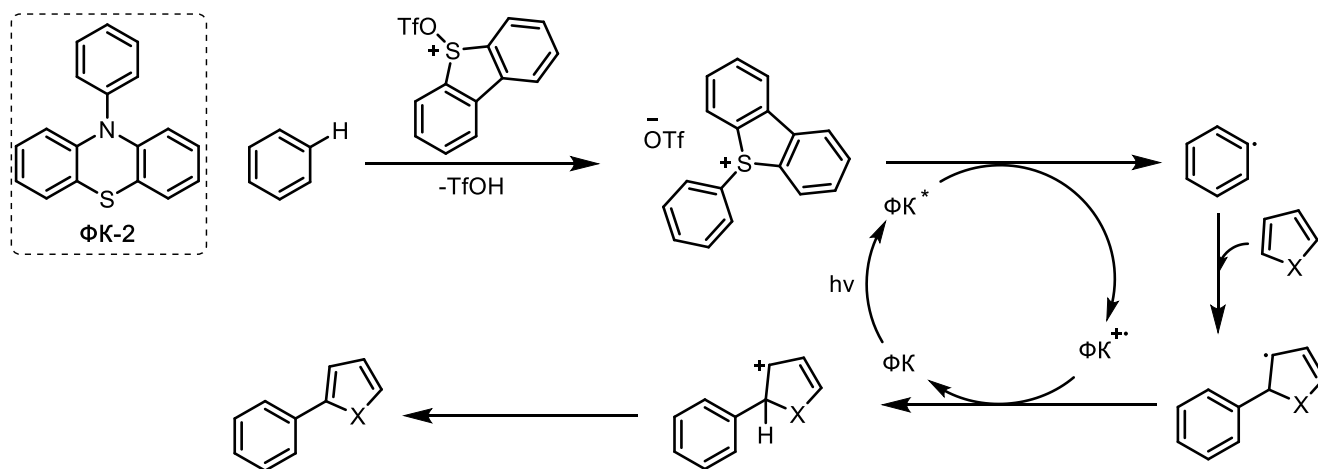


Схема 23. Предполагаемый механизм реакции формального C-H/C-H сочетания.

Таким образом, приведенные исследования демонстрируют высокий потенциал феноптиазина в качестве эффективного и универсального органического фотокатализатора. Установлено, что его возбужденное состояние обладает значительной восстановительной способностью, что позволяет инициировать ряд ключевых превращений. Разработанные методики показали хорошую толерантность к функциональным группам и возможность настройки селективности, что подтверждает практическую ценность подхода. Тем не менее, потенциал феноптиазинных фотокатализаторов до сих пор не исчерпан, и будущие исследования должны быть сконцентрированы на разработке принципиально новых методик, соответствующих современным тенденциям в области фотохимического синтеза.

1.2 Трансформации фотокатализаторов

В литературе, как правило, фотокаталитический цикл изучается без учета возможных динамических превращений ФК. В целом, несмотря на высокую популярность ФК, процессы их трансформаций под действием света остаются малоизученными. Исследование фотодеградации

фотокатализаторов открывает путь не только к пониманию ограничений существующих систем, но и к целенаправленному созданию новых, более эффективных катализаторов. Соединения, образующиеся *in situ*, могут обладать другими фотофизическими и редокс-свойствами по сравнению с исходным ФК, поэтому зачастую связь между структурой фотокатализатора и его свойствами носит эмпирический характер, что затрудняет создание предсказательных баз данных.

В отличие от фотокатализа, в металлокомплексном катализе широко изучаются превращения катализатора, что нашло отражение в концепции «коктейльного катализа» [67]. Согласно ей, в растворе одновременно сосуществуют различные активные частицы – молекулярные комплексы, кластеры и наночастицы, что образует так называемый «коктейль» [68]. Данный подход описан для реакций кросс-сочетания, Хека, С-Н функционализации и других процессов, демонстрируя динамическую природу катализатора [69–71]. Ключевое преимущество такого метода заключается в повышении универсальности прекатализатора, позволяя ему эффективно работать с различными субстратами и в разных условиях активации.

В разделе 1.2 обсуждаются возможные превращения известных фотокатализаторов под действием света, которые могут приводить как к улучшению характеристик, так и к их ухудшению. В частности, раздел охватывает работы по деградации производных фенотиазина под действием различных факторов, таких как окислители, электрический ток и свет.

1.2.1 Трансформации фенотиазиновых производных под действием различных факторов

Исследование механизма окислительной деградации фенотиазина в этанол-водных смесях было проведено с использованием электрохимических методов [72]. Авторы предлагают детальный механизм, включающий образование катион-радикала, его депротонирование, димеризацию с образованием 3,10'-дифенотиазина, а также последующие реакции гидролиза и окисления с образованием различных продуктов, таких как 3*H*-фенотиазин-3-он и 7-гидрокси-3*H*-фенотиазин-3-он. Показано, что рН и концентрация этанола существенно влияют на распределение продуктов окисления. Результаты подтверждают сложный многостадийный характер окисления фенотиазина, включающий конкурентные пути образования мономерных и димерных продуктов, а также возможность образования полимерных структур.

Авторы другой работы провели всестороннее электрохимическое исследование механизма окисления фенотиазина в смеси ацетонитрил-вода (50/50) в широком диапазоне рН (1-12) и установили, что механизм окисления кардинально меняется в зависимости от кислотности среды

[73]. Они обнаружили, что при $pH \leq 1$ окисление протекает в два последовательных одноэлектронных этапа с образованием катион-радикала фенотиазина и затем дикатиона, тогда как в слабокислой среде ($1 < pH \leq 7$) нестабильный дикатион подвергается диспропорционированию, превращая процесс в единый двухэлектронный процесс, а в щелочной среде ($pH > 7$) окисление снова становится двухстадийным одноэлектронным вследствие депротонирования катион-радикала.

Также деградация фенотиазина происходит при воздействии окислителей. Одна из таких работ посвящена разработке нового метода олигомеризации фенотиазина через его фотохимическое окисление до катион-радикала с последующим каталитическим воздействием наноструктурированного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (наностержни и нанопроволоки) или мицелл додецилсульфата натрия, что приводит к образованию олигомеров, содержащих от трех до пяти звеньев, включая их сульфоксидные производные [74]. Олигомеры охарактеризованы методами УФ-видимой спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгенофазового анализа (РФА) и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) масс-спектрометрии, показавшими сохранение фоточувствительности и способности генерировать стабильные катион-радикалы, что открывает перспективы их применения в качестве дырочных транспортеров в электронных устройствах.

Другим примером является окислительная деградация фенотиазина и 10-метилфенотиазина в кислой, насыщенной кислородом среде [75]. Установлено, что разложение фенотиазина протекает как реакция первого порядка и приводит к образованию 3*H*-фенотиазин-3-она, фенотиазин-5-оксида и димера 7-(10'-фенотиазинил)-3*H*-фенотиазин-3-она через параллельные реакции, причем скорость деградации не зависит от pH до значения 7.0 (Схема 24).

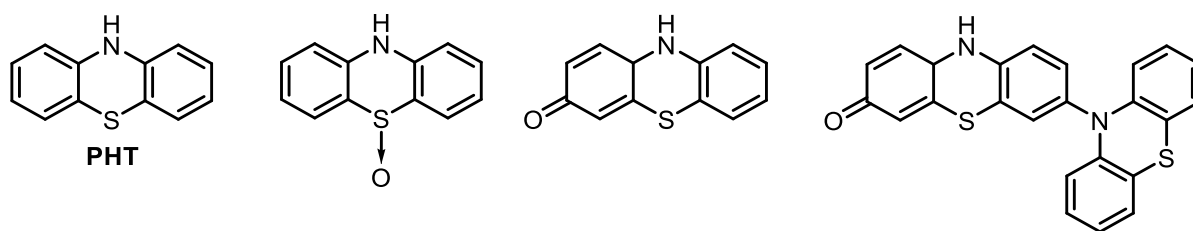


Схема 24. Продукты окислительной деградации фенотиазина (**PHT**) в кислой, насыщенной кислородом среде.

В случае 10-метилфенотиазина основным продуктом окисления является 10-метилфенотиазин-5-оксид, однако при низких значениях pH и высоких температурах увеличивается доля образования 3*H*-фенотиазин-3-она. В работе предложен механизм, включающий окисление до фензотиниевого иона с последующим гидролизом до соответствующих продуктов. Показано, что введение метильной группы в положение N-10 не

ускоряет, а замедляет окисление, что объясняется стерическими эффектами, влияющими на конформацию молекулы и доступность неподеленной пары электронов азота.

Окисление фенотиазина в кислых растворах, изученное с помощью УФ-видимой и ЭПР-спектроскопии, представляет собой многостадийный процесс, приводящий к образованию катион-радикалов и других окисленных форм [76]. При растворении в 96% серной кислоте фенотиазин быстро образует золотистый раствор, спектр которого характерен для катион-радикала фенотиазина с максимумами поглощения около 271, 515, 760 и 825 нм. Со временем этот раствор зеленеет, что свидетельствует о дальнейшем окислении катион-радикала до дикатиона, чье присутствие подтверждается появлением новых пиков при 287 и 455 нм. В менее концентрированных кислотах или при ультрафиолетовом облучении в уксусной кислоте также наблюдается образование катион-радикала, что указывает на общий механизм одноэлектронного окисления с последующими превращениями, зависящими от кислотности среды.

В другой работе показали, что окисление фенотиазина и его производных в водно-уксуснокислой среде протекает через стадию образования семихинонового свободного радикала в результате одноэлектронного окисления исходного соединения [77]. Данный радикал подвергается диспропорционированию второго порядка, скорость которого обратно пропорциональна концентрации кислоты. Кинетика распада радикала описывается механизмом, включающим его быстрое окисление и восстановление с образованием нестабильной полностью окисленной формы – феназотиниевого иона, который участвует в конкурирующих реакциях: обратимый гидролиз с образованием сульфоксида и необратимое двухэлектронное окисление с образованием 3-гидроксифенотиазина. Стабильность семихинона сильно зависит от положения и природы заместителя: производные, замещенные у атома азота (10-положение), демонстрируют повышенную устойчивость и замедленный распад, а для 3-замещенных производных константы скорости распада подчиняются уравнению Гаммета с использованием σ -констант для пара-положения, что указывает на влияние заместителей на электронную плотность в ароматической системе.

Окисление фенотиазина в системе диметилсульфоксид-уксусный ангидрид (ДМСО-Ас₂О) при комнатной температуре приводит к образованию нейтрального радикала фенотиазинила, который затем димеризуется с образованием 1,10'- и 3,10'-димеров, причем преобладает последний из-за более высокой спиновой плотности и меньших стерических затруднений в положении 3 [78]. В свою очередь, окисление фенотиазина йодом в ДМСО протекает через стадию образования катион-радикала и селективно приводит к образованию 3,10'-димера и фенотиазона-3, без образования 1,10'-изомера, что объясняется большей стерической затрудненностью положения 1 в катион-радикале [79]. Ключевое различие между двумя методами заключается в природе промежуточного радикала (нейтральный в системе ДМСО-

As₂O и катион-радикал с ДМСО-йод) и, как следствие, в селективности образования продуктов димеризации.

Механизм фотоокисления 10-метилфенотиазина (MPS) под действием света в присутствии кислорода был изучен авторами, показав, что в полярных растворителях преобладает процесс образования синглетного кислорода, который реагирует с MPS с образованием сульфоксида (MPSO, **Схема 25**) [80]. Поскольку одновременное возбуждение MPS и MPSO происходит при 308 нм, 9-метил-9*H*-карбазол (MCbz) может образовываться в результате возбуждения MPSO, его дальнейшего окисления до N-метилфенотиазинсульфона MPSO₂ и отщепления диоксида серы. В соответствии с этим, контрольный эксперимент с облучением MPSO в аналогичных условиях показал образование MCbz в качестве основного продукта. В присутствии слабых кислот (например, уксусной) протонирование промежуточного персульфоксида ускоряет реакцию, предотвращая его распад, тогда как в сильноокислой среде конкурирующий путь фотоиндуцированного переноса электрона с триплетного состояния MPS на кислород приводит к стабилизации катион-радикала и образованию супероксид-аниона, что подавляет образование синглетного кислорода.

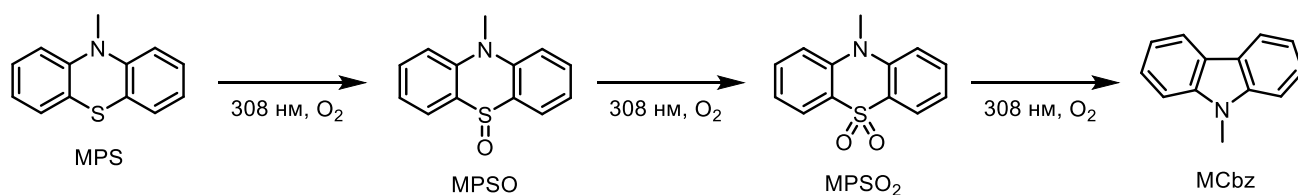


Схема 25. Фотоокисление 10-метилфенотиазина (MPS).

В другой работе исследовалось влияние мицеллярных систем на фотоокисление 10-метилфенотиазина (MPS) как модели фототоксичных реакций производных фенотиазина [81]. Показано, что в анионных мицеллах деградация MPS протекает эффективно по двум конкурирующим путям: через образование синглетного кислорода с последующим его взаимодействием с MPS с образованием сульфоксида (MPSO) через протонированное промежуточное персульфоксидное соединение, стабилизированное на отрицательно заряженной поверхности мицелл, и через перенос электрона с триплетного состояния MPS на кислород с образованием катион-радикала MPS^{•+}, который стабилизируется в мицелле, в то время как супероксид-анион выталкивается в водную фазу, что предотвращает обратный перенос заряда. В катионных мицеллах оба процесса подавлены из-за электростатического отталкивания положительно заряженных интермедиатов, что приводит к резкому снижению скорости деградации. Таким образом, мицеллярная среда контролирует путь и эффективность фоторазложения фенотиазина за счет электростатических эффектов на границе раздела фаз.

Фотодеградация производных фенотиазина, которые используются в медицине, активно изучалась ввиду возможного образования токсичных продуктов при облучении.

Систематическое изучение фотодегradации 2-хлорзамещенных производных фенотиазина (включая хлорпромазин CPZ) в различных спиртах в анаэробных условиях было проведено авторами с целью выяснения механизмов, ответственных за их фототоксичность [82]. В качестве источника света использовалась ртутно-ксеноновая лампа высокого давления мощностью 200 Вт с монохроматором. Авторы экспериментально показали, что квантовый выход фотодеструкции не зависит от алкиламино-заместителя в положении 10 молекулы фенотиазина, но существенно зависит от природы растворителя (метанол, этанол, пропанола, трет-бутанол), при этом основной путь реакции – восстановление с образованием дегалогенированного фенотиазина, а конкурирующий путь – нуклеофильное замещение хлора на алкокси-группу растворителя – протекает с низким выходом (Схема 26).

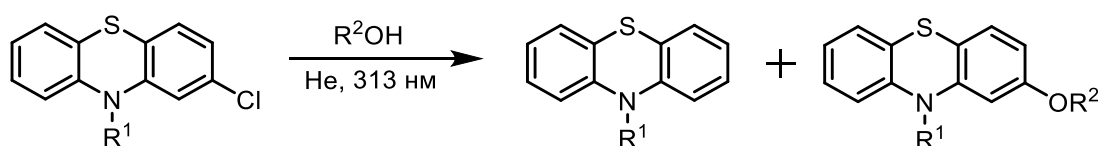


Схема 26. Фотодегradация 2-хлорзамещенных производных фенотиазина в спиртах.

В то время как воздействие лазерного излучения с длиной волны 266 нм на водные растворы хлорпромазина (CPZ) приводит к быстрой деградации исходного соединения и образованию множества (свыше 200) стабильных продуктов, основными среди которых являются промазин (PZ), гидроксипромазин, сульфоксид PZ и сульфоксид CPZ [83]. Механизм деградации включает фотоионизацию, отщепление хлора с образованием PZ, окисление по атому серы до сульфоксидов и, вероятно, последующую полимеризацию, что подтверждается появлением поглощения в ближней ИК-области. При этом, несмотря на полное исчезновение CPZ при длительном облучении, антибактериальная активность полученной смеси продуктов против *Staphylococcus aureus* значительно возрастает (МИК снижается с 60 до 3.75 мкг/мл), что свидетельствует о формировании новых, более активных соединений. Таким образом, лазерно-индуцированный фотолиз предлагается как воспроизводимый и контролируемый метод генерации биологически активных производных фенотиазинов.

Другим примером фотодегradации лекарственных препаратов на основе фенотиазина является работа, в которой исследуется механизм фотоокисления левомепромазина (LPZ) в различных растворителях (ацетонитриле, метаноле и фосфатном буфере) [84]. Установлено, что основным фотопродуктом в водных и метанольных средах является сульфоксид LPZ (LPZSO), образующийся не через реакцию синглетного кислорода с основным состоянием LPZ, как предполагалось ранее, а через катион-радикал LPZ⁺ (Схема 27). Этот катион-радикал генерируется в результате реакции переноса электрона с триплетного возбужденного состояния LPZ на молекулярный кислород. В ацетонитриле фотохимия LPZ сложнее, и основной продукт не идентифицирован как сульфоксид. Квантовый выход фотодегradации максимален в водной

среде (0.13) и минимален в ацетонитриле ($<10^{-3}$), что подчеркивает ключевую роль среды в механизме фоторазложения фенотиазиновых производных.

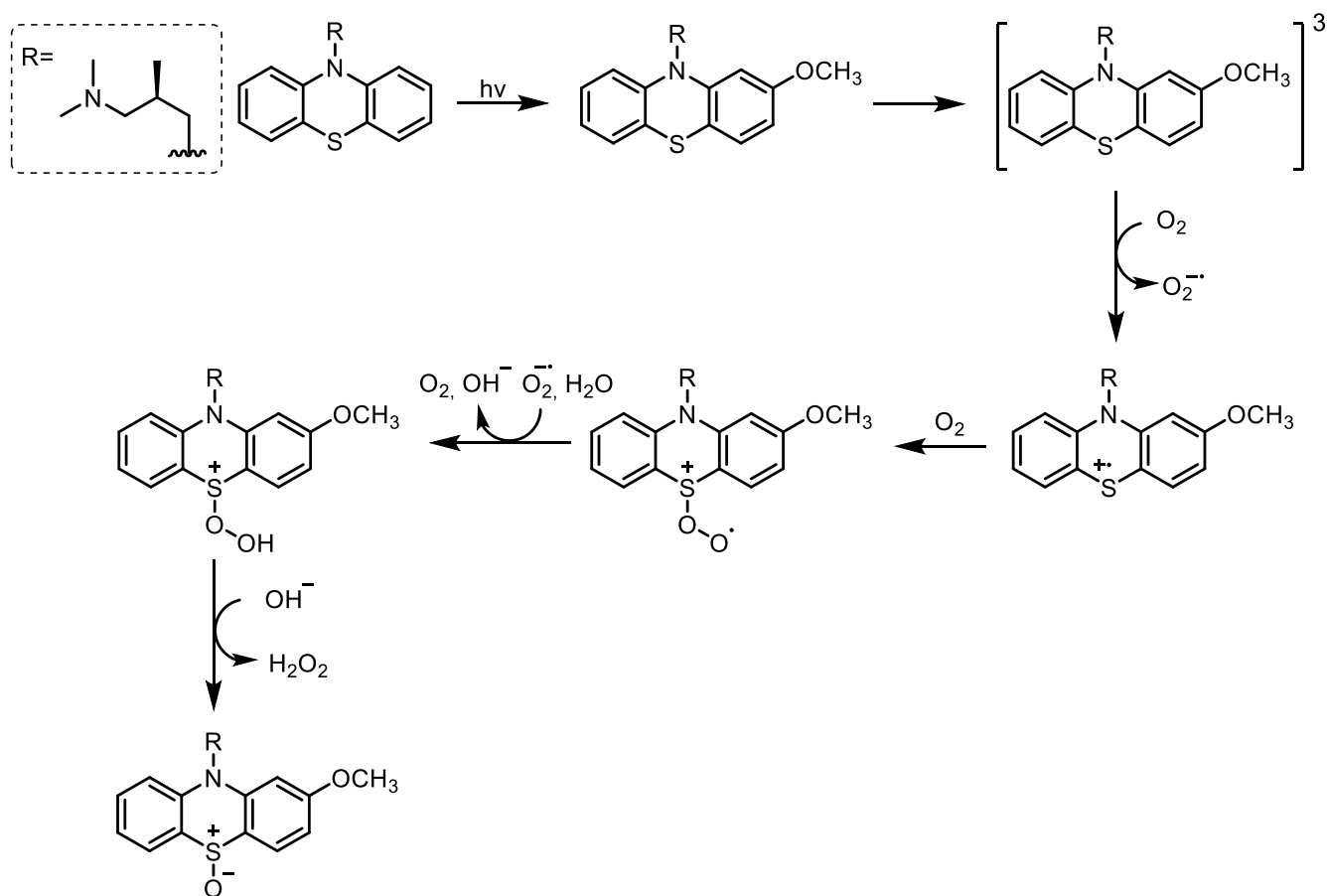


Схема 27. Фотодеградация левомепромазина (LPZ).

Еще одним примером является фотоокисление цианемазина (CMZ) в биомиметических микроокружениях (α -кислых гликопротеинах, β - и γ -циклодекстринах и мицеллах) [85]. Показано, что инкапсуляция CMZ приводит к усилению и гипсохромному сдвигу флуоресценции, увеличению времени жизни возбужденного состояния и замедлению фотоокисления до N,S-диоксида (CMZ-SONO, **Схема 28**). Наибольшая защита от фотоокисления наблюдается в мицеллах и гликопротеинах, где локальная гидрофобность подавляет фотоионизацию CMZ. Метод лазерного флэш-фотолиза выявил, что в водном растворе фотоокисление протекает через образование катион-радикала $CMZ^{\bullet +}$, который затем захватывается кислородом, тогда как в микрогетерогенных средах преобладает триплетное состояние $^3CMZ^*$, а вклад $CMZ^{\bullet +}$ минимален. Это подтверждает, что реакция фотоокисления сильно зависит от микроокружения и может служить индикатором локализации лекарства в биологических средах.

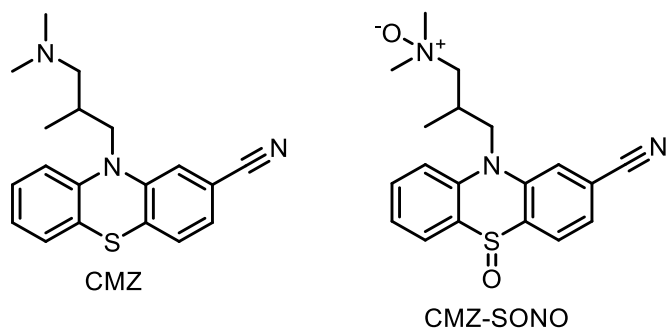


Схема 28. Продукт фотодегградации цианемазина (CMZ).

Таким образом, комплексное исследование процессов деградации фенотиазина выявило его высокую лабильность под действием ряда факторов: света, окислителей и электрического тока. Дегградация может протекать по различным конкурирующим путям с образованием широкого ряда продуктов, среди которых идентифицированы олигомеры, кето-производные, сульфоксиды, N,S-диоксиды, продукт отщепления диоксида серы и другие. Примечательно, что фотопревращения лекарственных средств на основе фенотиазина могут приводить к образованию новых соединений с повышенной токсичностью по сравнению с исходными молекулами. Кроме того, некоторые продукты деградации обладают иными оптическими свойствами с выраженным батохромным сдвигом в видимую область, что указывает на возможность их участия в последующих фотохимических процессах, однако в литературе не было найдено ни одного примера применения продуктов фотодегградации фенотиазина в фотокатализе.

1.2.2 Трансформации других фотокатализаторов под действием света

Помимо фенотиозиновых фотокатализаторов, трансформациям подвержены другие органические фотокатализаторы и ФК на основе переходных металлов. Например, в работе Квона было изучено, как образуются и разлагаются сильно восстанавливающие анион-радикалы на основе цианоареновых фотокатализаторов [86]. Авторы демонстрируют, что деградация 4DP-IPN протекает через замещение цианогрупп на метил или водород под действием радикалов, образующихся из окисленной формы диизопропилэтиламина (DIPEA⁺, **Схема 29**). Они также выявили, что электронные и стерические свойства ФК влияют как на скорость их образования, так и на их склонность к фотодегградации. Этот процесс открывает возможности для направленного дизайна более стабильных структур.

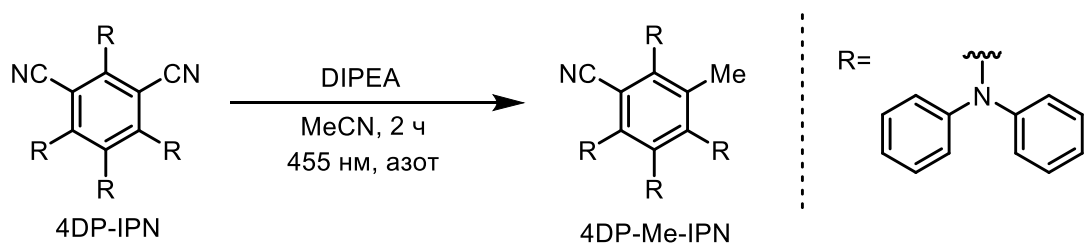


Схема 29. Фотодеградация цианоаренового фотокатализатора 4DP-IPN.

Используя модельную реакцию восстановительного дегалогенирования, исследование показало, что деградация ФК не только снижает эффективность катализа, но и может приводить к образованию побочных продуктов, влияющих на селективность и воспроизводимость реакций (**Схема 30**). В работе показано, что даже в условиях успешного восстановительного дегалогенирования происходит конкуренция между переносом электрона на субстрат и фотодеградацией ФК, что напрямую влияет на долговечность и стабильность каталитической системы. Таким образом, углубленное понимание механизмов деградации необходимо для оптимизации условий реакций и минимизации потерь катализатора.

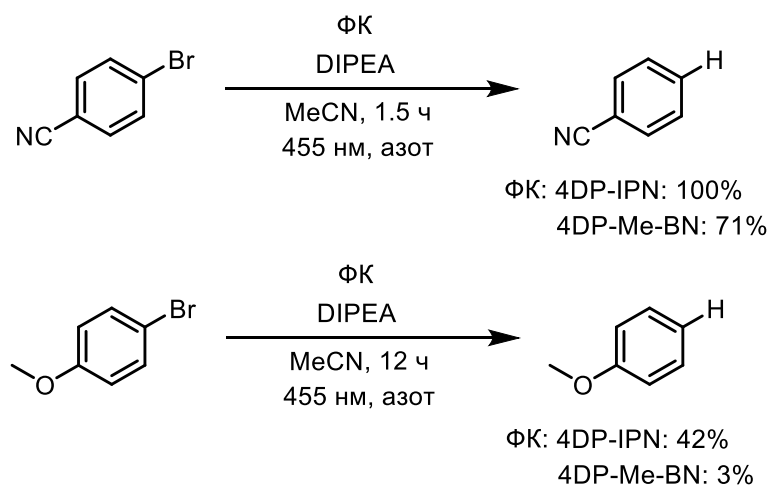


Схема 30. Сравнение каталитической активности фотокатализаторов 4DP-IPN и 4DP-Me-IPN на модельных реакциях восстановительного дегалогенирования.

Как указано в работе Коззи, стабильность катализатора является ключевым параметром для разработки эффективных и воспроизводимых методологий, поскольку именно от нее зависит истинная природа активных частиц, продолжительность каталитического цикла и возможность регенерации каталитической системы [87]. Авторы продемонстрировали, что даже считающийся стабильным катализатор, такой как TADF-хромофор 3DPAFIPN, может подвергаться значительным структурным изменениям в условиях облучения, что ставит под вопрос их идентичность в ходе ранее описанных реакций и подчеркивает необходимость тщательного мониторинга ФК. В представленном исследовании фотодеградация 3DPAFIPN привела к

получению карбазол-1,3-дикарбонитрильного производного **ФК-10**, которое обладает более отрицательным редокс-потенциалом по сравнению с исходным **3DPAFIPN** (Схема 31).

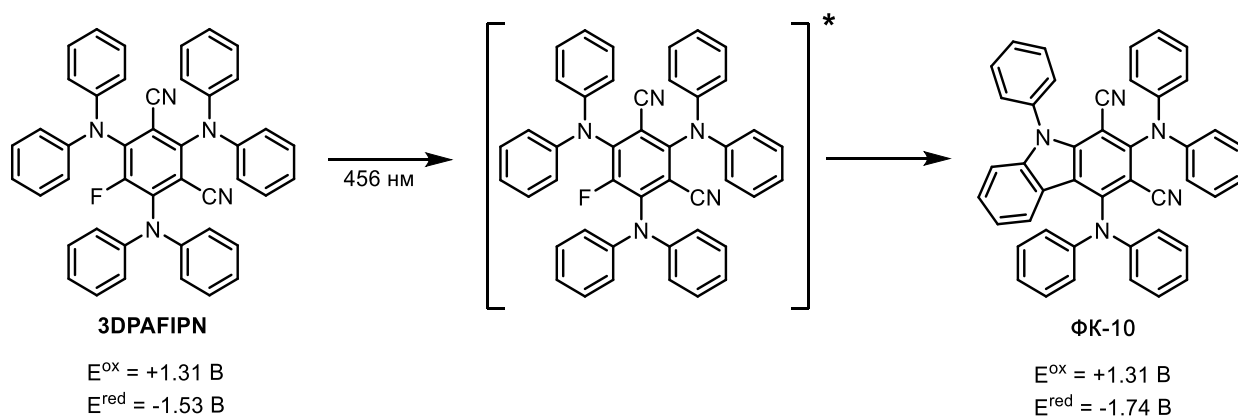


Схема 31. Фотодеградация фотокатализатора **3DPAFIPN**.

Повышенная эффективность деградировавшего фотокатализатора по сравнению с исходным **3DPAFIPN** в реакции кобальт-опосредованного аллилирования альдегидов обусловлена существенным усилением его восстановительной способности в возбужденном состоянии (Схема 32). Фотохимическая трансформация, приводящая к образованию карбазол-1,3-дикарбонитрильного производного, вызывает дестабилизацию НСМО-орбитали вследствие элиминирования сильного электроноакцепторного атома фтора, что смещает потенциал восстановления с -1.53 В до -1.74 В (по сравнению с НКЭ). Таким образом, структурные изменения, вызванные фотодеградацией, целенаправленно оптимизируют электронные свойства молекулы для эффективного протекания конкретной ключевой элементарной стадии, что перевешивает возможное снижение квантового выхода TADF из-за увеличения энергетического зазора между синглетным и триплетным состояниями.

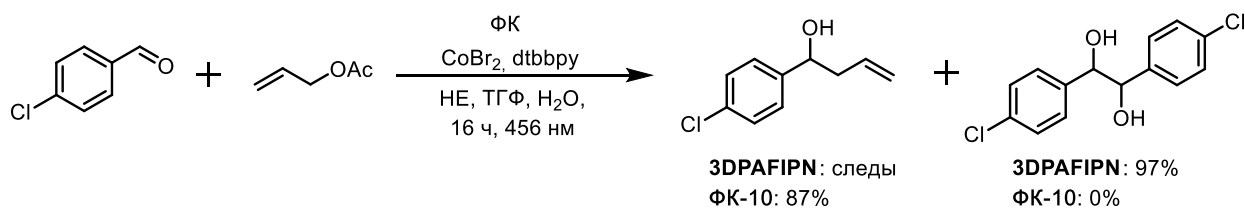


Схема 32. Сравнение каталитической активности **ФК-1** и **ФК-2** на модельной реакции аллилирования альдегидов.

Актуальность исследования процессов фотодеградации органических фотокатализаторов, в частности широко используемого TADF катализатора **4CzIPN**, обусловлена необходимостью установления истинной природы активных каталитических частиц в современных фоторедокс-процессах. Как демонстрируется в работе, широко применяемый катализатор **4CzIPN** *in situ*

подвергается фотохимическому замещению одной цианогруппы на радикальный фрагмент (например, от карбоновых кислот) уже на начальных стадиях реакции (Схема 33) [88]. Это означает, что во многих ранее описанных преобразованиях, включающих редокс-нейтральные процессы с восстановительным радикально-полярным каскадом (RRPCO), активным катализатором является не исходный 4CzIPN, а его фотозамещенное производное.

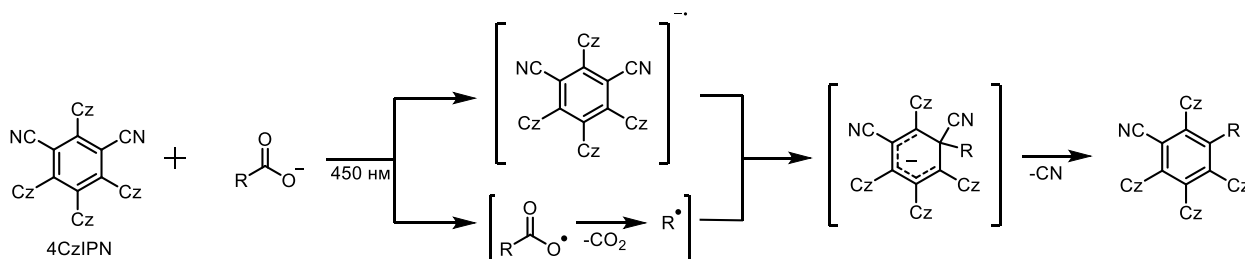


Схема 33. Фотодеградация фотокатализатора 4CzIPN в присутствии карбоновых кислот.

Более того, подобная деградация представляет собой не просто разрушение катализатора, а целенаправленный путь конструирования новых соединений с улучшенными свойствами. Образовавшиеся под действием света производные демонстрируют значительное катодное смещение потенциала восстановления (до -2.06 В по сравнению с хлорсеребряным электродом), что делает их значительно более сильными восстановителями, чем их предшественники. Это открывает возможность для термодинамически более сложных превращений, недоступных для классических TADF-фотокатализаторов. Следовательно, игнорирование данного пути деградации ставит под сомнение корректность механистических интерпретаций и делает актуальным систематическое изучение стабильности фотокатализаторов для установления границ их применимости и идентификации каталитически активных частиц.

Подобное замещение цианогруппы 4CzIPN на бензильный фрагмент под действием видимого света наблюдали авторы другой работы [89]. Ключевым открытием является наблюдение *in situ* фотохимического превращения самого катализатора 4CzIPN в более мощный восстановитель – производное 4CzBnBN, которое, как показано, и является истинно активным катализатором, способным восстанавливать бензильный радикал до карбаниона благодаря своему высокому восстановительному потенциалу в возбужденном состоянии.

Другая работа посвящена исследованию фотодеградации катиона 9-мезитил-10-метилакридиния (*mes-acr*⁺) в ацетонитриле под действием белого света и кислорода [90]. Авторы показали, что это соединение на самом деле разлагается с образованием нескольких продуктов, главным из которых является 9-(4-формил-2,6-диметилфенил)-10-метилакридиний (*dmb-acr*⁺), где метильная группа мезитильного фрагмента окислена до альдегидной (Схема 34). Структура основного продукта подтверждена ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией и

рентгеноструктурным анализом. Результаты свидетельствуют о необходимости учета фотодеградации при оценке стабильности и фотокаталитических свойств mes-acr^+ .

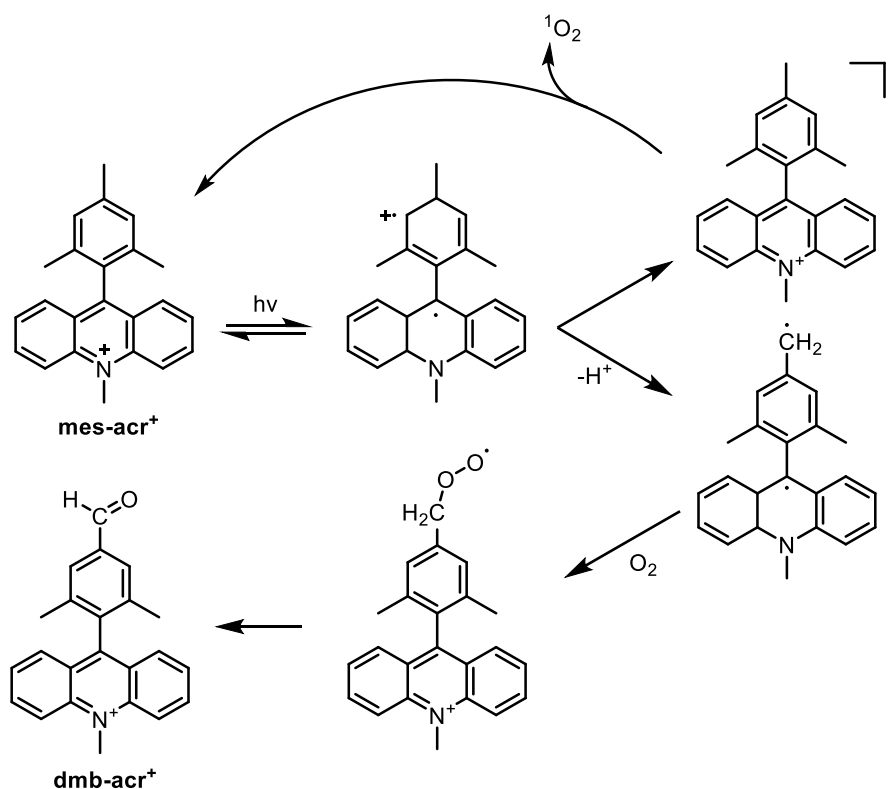


Схема 34. Фотодеградация катиона 9-мезитил-10-метилакридиния (mes-acr^+) в присутствии кислорода.

Фотодеградации подвержены не только органические фотокатализаторы, но и ФК на основе комплексов металлов. В работе было проведено масштабное исследование светоиндуцированных побочных реакций гетеролептических иридиевых(III) фотокатализаторов $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$, которые приводят к модификации вспомогательного лиганда и существенно влияют на их каталитическую активность [91]. С помощью высокопроизводительного анализа комбинаторной библиотеки комплексов авторы продемонстрировали, что восстановленный интермедиат, образующийся после фотоиницированного переноса электрона от третичного амина, претерпевает последующий перенос атома водорода (НАТ), что приводит к частичному насыщению пиридинового кольца в 2,2'-бипиридиновых лигандах, тогда как комплексы с 1,10-фенантролиновыми лигандами остаются стабильными (Схема 35). Это превращение не является простой деградацией, а генерирует новые каталитически активные частицы с более отрицательными редокс-потенциалами, что позволяет использовать труднодоступные субстраты в рамках тандемного мультифотонного механизма, однако в случае сильных окислителей, таких как комплексы с фторированными циклопенталирующими лигандами, побочная реакция, напротив, снижает их эффективность. Высокий окислительный потенциал также делает эти частично восстановленные катализаторы особенно уязвимыми к дальнейшей деградации.

Другими словами, превращение катализатора не всегда улучшает его свойства, а может, напротив, стать причиной побочной реакции, в зависимости от катализатора и предполагаемого применения. В результате можно сделать вывод о том, что стабильность катализатора и его реакционная способность тесно взаимосвязаны и определяются структурой вспомогательного лиганда, что имеет ключевое значение для дизайна новых фотокаталитических систем и корректной интерпретации механизмов фоторедокс-реакций.

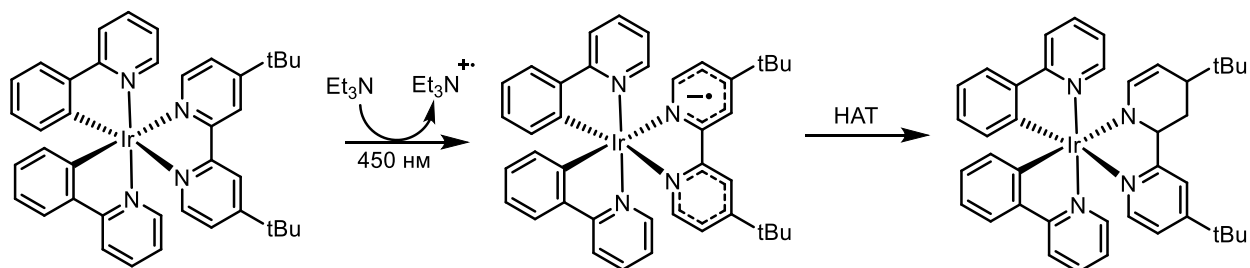


Схема 35. Пример фотодеградации иридиевого фотокатализатора.

Таким образом, эти исследования убедительно демонстрируют, что фотодеградация является критически важным фактором, влияющим на эффективность и практическое применение фотокаталитических систем. Установлено, что даже считающиеся стабильными фотокатализаторы подвержены деградации, ведущей как к необратимой потере активности, так и улучшению свойств, что особенно актуально для длительных реакций. Идентификация ключевых интермедиатов и продуктов распада, а также установление кинетических закономерностей является актуальной задачей для современного фотокатализа, поскольку позволяет установить природу каталитически активных частиц и создает основу для разработки высокоэффективных каталитических систем.

1.3 Фотохимические реакции с участием фотокатализаторов на основе комплексов переходных металлов

Объединение двух мощных каталитических стратегий – фоторедокс-катализа и катализа переходными металлами, известное как металлофоторедокс катализ, позволяет осуществлять трансформации, недоступные для каждого из методов по отдельности. Фоторедокс-катализ, использующий энергию видимого света, генерирует высокоактивные радикальные интермедиаты из простых и доступных субстратов, то же время катализаторы на основе переходных металлов, например, Ni, Cu, Pd, Au, эффективно осуществляют ключевые стадии образования/разрыва связей. Их объединение открывает путь к созданию сложных молекул из

простых исходных материалов, упрощая синтез и исключая использование стехиометрических окислителей или восстановителей.

В разделе **1.3** обсуждается применение металлофоторедокс катализа для создания различных связей в мягких условиях, что потенциально полезно для синтеза биологически активных соединений и фармацевтических препаратов. Кроме того, металлофоторедокс катализ расширяет арсенал синтетических инструментов и уже сейчас стал одним из ключевых направлений в современной химии. Стоит отметить, что в разделе приведены избранные каталитические системы на основе различных фотокатализаторов и переходных металлов, таких как никель, медь, палладий и золото, а также однокомпонентные каталитические системы на основе фотоактивных M/NHC (N-гетероциклический карбен) комплексов.

1.3.1 Металлофоторедокс катализаторы

Одним из первых примеров металлофоторедокс катализа является сочетание никелевого катализатора с фотокатализатором **ФК-11** на основе иридия для декарбоксилирующего арилирования карбоновых кислот арилгалогенидами (**Схема 36**) [92].

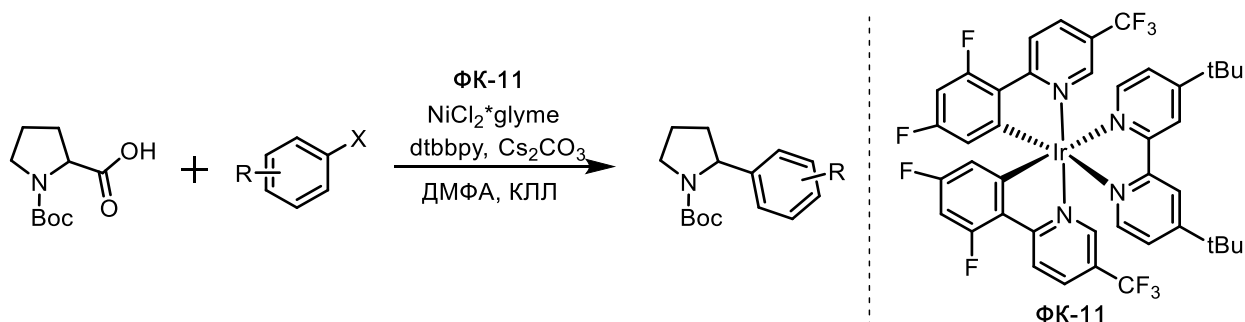


Схема 36. Реакция декарбоксилирующего арилирования.

В данном процессе фоторедокс-катализатор генерирует алкильный радикал из карбоновой кислоты через одноэлектронное окисление и последующее декарбоксилирование (**Схема 37**). Затем этот радикал захватывается никелевым комплексом, образующимся при окислительном присоединении к арилгалогениду, с последующим восстановительным элиминированием и образованием C(sp³)-C(sp²) связи. Этот метод позволяет использовать широкодоступные карбоновые кислоты в качестве нуклеофилов, что расширяет его синтетические возможности.

Асимметричный вариант этой реакции был проведен с использованием хирального лиганда на никеле, что позволило получить различные бензильные амины [93]. Винилирование карбоновых кислот через аналогичный дуальный катализ с никелем показало применимость каталитической системы для образования связей C(sp³)-C(sp²) [94]. Декарбоксилирующее алкилирование между алкилгалогенидами и алифатическими карбоновыми кислотами решает

проблему алкил-алкильного кросс-сочетания, предлагая альтернативу использованию органометаллических реагентов при повышенных температурах [95].

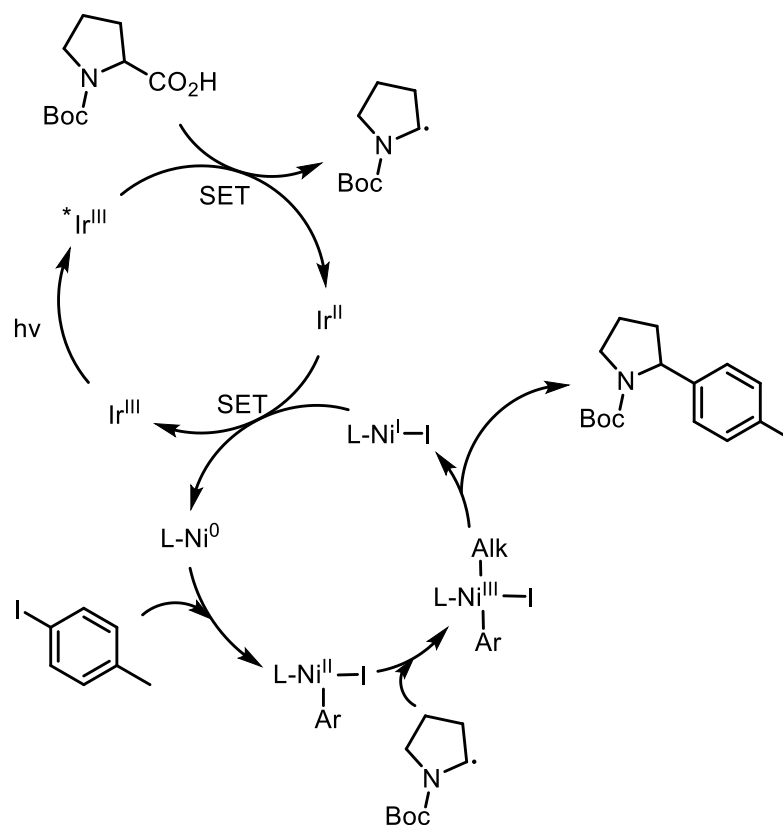


Схема 37. Механизм реакции декарбокксилирующего арилирования.

Сочетание никеля и фоторедокс-катализа было применено для синтеза кетонов через декарбокксилирование α -оксокислот с образованием ацильных радикалов и их последующее захватывание никелевым катализатором [96]. Применение иридиевого фотокатализатора в тандеме с никелевым катализатором позволило провести реакцию кросс-сочетания алкоксиалкил- и бензилтрифторборатов калия с рядом арилбромидов в исключительно мягких условиях (видимый свет, комнатная температура, отсутствие сильного основания) [97, 98]. В этих случаях одной из ключевых стадий является генерация алкильных радикалов. Данный подход был расширен на α -амино-, метил- и α -окси-трифторбораты, а также вторичные алкильные производные [99–102]. Алкильные радикалы также могут быть получены окислением алкилсиликатов калия при использовании фоторедокс катализатора и никелевого катализатора [103–105]. Еще одним источником алкильных радикалов служат 1,4-дигидропиридины, которые после фотоокисления участвуют в реакции с арил- и винилгалогенидами [106, 107]. Перекрестное электрофильное сочетание арил- и алкилбромидов было проведено за счет образования силильного радикала, который селективно активирует алкилбромид через отрыв атома галогена [108].

Металлофоторедокс катализ позволяет провести этерификацию арилгалогенидов спиртами. Этот процесс реализуется через окисление Ni(II)-алкоксидного комплекса до Ni(III), что облегчает редокс-элиминирование по связи C-O [109]. Фоторедокс- и никель-катализируемое внутримолекулярное сочетание йод-ацетанилидов с терминальными алкенами было проведено для образования индолинов, где окисление Ni(II) до Ni(III) также поспособствовало редокс-элиминированию и подавило конкурирующее β -гидридное элиминирование [110]. Перенос энергии от фотосенсибилизатора к Ni(II)-арил-карбоксилатному комплексу приводит к возбуждению никелевого комплекса и позволяет провести сочетание арилгалогенидов с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров [111]. Аминирование арилов под действием видимого света реализуется в мягких условиях с использованием солей Ni(II) и органического основания [112]. Тиоэтерификация арилгалогенидов была проведена за счет генерации тиольных радикалов через сопряженный перенос протона и электрона или механизм переноса атома водорода [113, 114].

Кроме того, в условиях металлофоторедокс катализа удалось провести активацию C(sp³)-H связи. Важной стадией в этом случае являлось каталитическое образование радикалов хлора [115]. Арилхлориды в этом случае служат как партнерами кросс-сочетания, так и источником радикалов хлора для α -окси-арилирования C(sp³)-H циклических и ациклических эфиров. Тройная каталитическая система, включающая комплекс никеля, фоторедокс катализатор и катализатор переноса атома водорода (НАТ), позволяет проводить прямое арилирование неактивированных алифатических C-H связей [116]. Катализатор НАТ осуществляет селективный отрыв атома водорода, генерируя алкильный радикал, который затем участвует в никель-катализируемом кросс-сочетании с арилгалогенидом. Этот метод значительно расширяет арсенал субстратов для металл-катализируемых реакций, позволяя использовать простые углеводороды в качестве нуклеофилов. В дополнение к этому, тройная каталитическая система с никелем, фотокатализатором и НАТ катализатором позволяет проводить прямое арилирование C(sp³)-H связей, например, в защищенном пирролидине, с использованием арилгалогенидов [117].

Отдельно стоит отметить универсальность каталитических систем на основе никеля, которые не требуют внешних фотокатализаторов. Стратегия «два в одном» была разработана для фотокаталитических реакций кросс-сочетания [118]. Авторы синтезировали и охарактеризовали новый класс фотоактивных лигандов на основе 4-фенил-2-(пиридин-2-ил)хинолинов, которые, хелатируя такие металлы, как Ni, Fe, Co и Cu, образуют комплексы, одновременно выполняющие роль и фотокатализатора, и металлокомплекса для кросс-сочетания. Показано, что эти бифункциональные катализаторы эффективно работают в различных реакциях образования C-гетероатом связей в мягких условиях под действием видимого света (**Схема 38**).

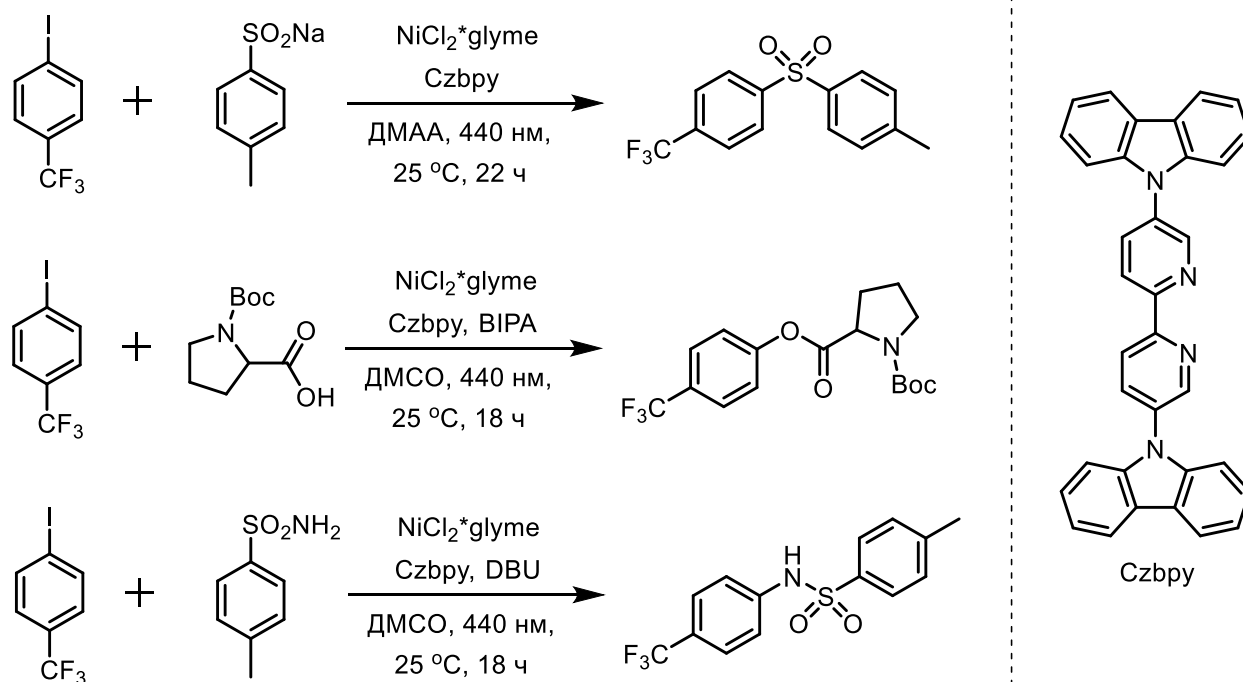


Схема 38. Реакции образования C-C или C-гетероатом связей в металлофоторедокс условиях.

В отличие от ранее известных подходов, где использовались внешние фотокатализаторы или комплексы никеля, активируемые через перенос заряда от металла к лиганду (MLCT), в этой работе авторы разработали лиганд на основе бипиридина с карбазольными заместителями, который при взаимодействии с NiCl_2 образует прекатализатор, поглощающий свет в видимой области. Они показали, что облучение комплекса вызывает внутрилигандный перенос заряда (ILCT), который приводит к образованию активных частиц Ni(I) за счет гомолитического разрыва связи Ni-Cl . Этот механизм подтвержден квантово-химическими расчетами, методами фемтосекундной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Кроме того, на основе лиганда был получен пористый полимер для гетерогенного катализа, который показал высокую стабильность в течение недели в проточном реакторе.

В другом примере стратегии «два в одном» с помощью универсального фотоактивного лиганда $\text{PPQN}^{2,4\text{-di-OMe}}$, способного хелатировать различные металлы (Ni , Fe , Co , Cu), были реализованы фотокаталитические реакции, не требующие внешних фотокатализаторов [119]. Комплексы металлов с этим лигандом продемонстрировали высокую активность в реакциях кросс-сочетания под действием видимого света: с комплексами никеля были успешно проведены редокс-нейтральные превращения, включая реакцию Сузуки-Мияура между арилгалогенидами и бензилтрифторборатами с образованием диарилметанов (Схема 39), ацилирование, аминирование неактивированных арилйодидов, а также образование связей C-O, C-S и C-P; в восстановительных условиях каталитическая система была использована для реакции между альдегидами и аллильными эфирами и восстановительного аминирования с азидом. Система также показала эффективность с другими металлами: использование железа позволило провести

декарбоксилирующее фторирование, кобальта – восстановительное аллилирование альдегидов, а меди – радикальное присоединение к иминам и дикарбофункционализацию алкенов, что подчеркивает универсальность подхода для разнообразных C-C и C-гетероатом связей.

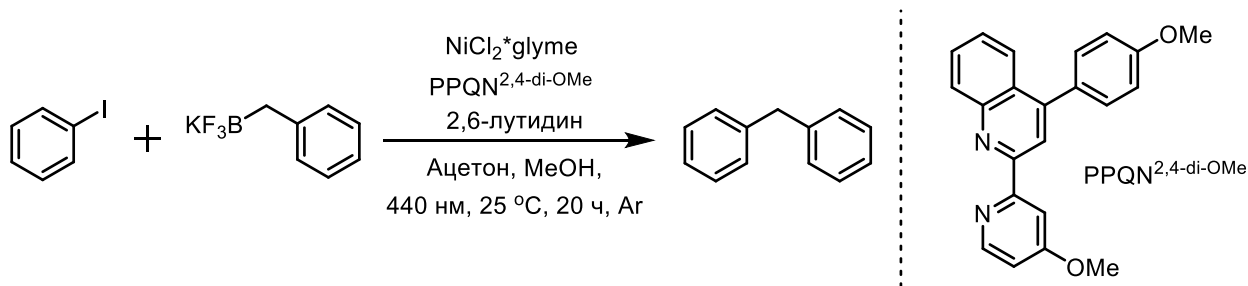


Схема 39. Реакция Сузуки-Мияура в условиях металлофоторедокс катализа.

Совместное использование медного катализа и фоторедокс катализа позволяет проводить трифторметилирование арилбороновых кислот под действием видимого света (**Схема 40**) [120].

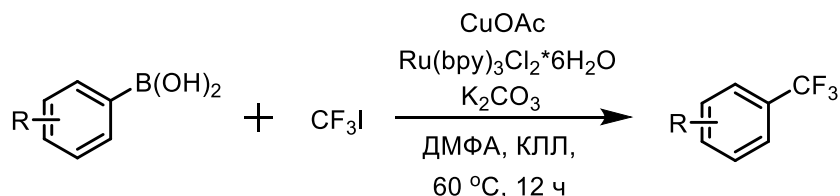


Схема 40. Трифторметилирование арилбороновых кислот в условиях металлофоторедокс катализа.

В этом случае фоторедокс катализатор восстанавливает трифторйодметан до CF_3 -радикала, который затем взаимодействует с комплексом меди (**Схема 41**). После трансметаллирования с арилбороновой кислотой высоковалентный Cu(III) интермедиат подвергается восстановительному элиминированию с образованием трифторметилированного продукта. Этот метод обеспечивает мягкие условия для введения трифторметильной группы, что особенно востребовано в медицинской химии.

Реакция между арилборными кислотами и анилинами по типу Чан-Лама была улучшена за счет фоторедокс катализа, который обеспечил эффективный ТОН (максимальное количество молекул субстрата, преобразованных в продукт одним каталитическим центром за определенное время) медного катализатора [121]. Совместное использование фотокатализатора на основе иридия и соли меди при облучении синим светом позволило провести реакцию кросс-сочетания типа Ульмана между производными карбазола и арильодидами в мягких условиях [122].

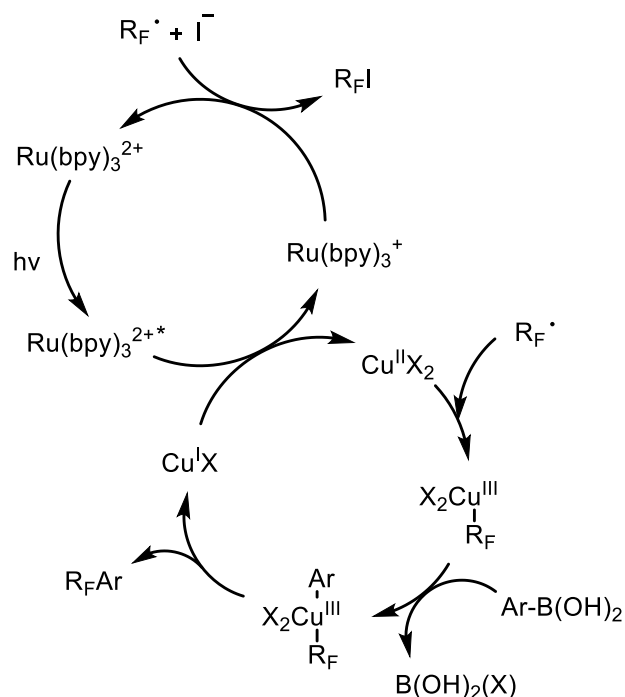


Схема 41. Механизм реакции трифторметилирования арилбороновых кислот

В области палладиевого фоторедокс катализа также существует ряд репрезентативных примеров. Сочетание палладиевого катализа с фоторедокс катализом позволяет проводить прямое С-Н арилирование аренов, содержащих направляющие группы, с использованием арилдиазониевых солей (**Схема 42**) [123].

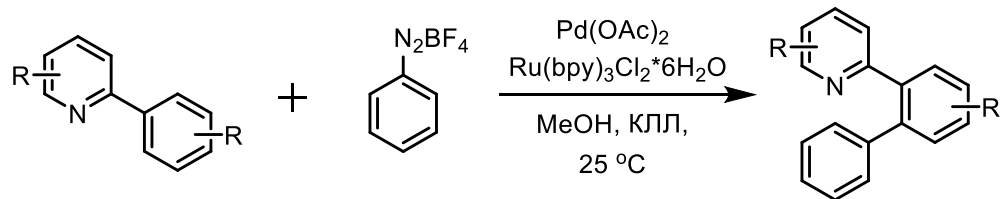


Схема 42. Реакция С-Н арилирования аренов в условиях металлофоторедокс катализа.

Фоторедокс катализатор восстанавливает диазониевую соль до арильного радикала, который захватывается палладиевым интермедиатом, образованным в результате С-Н активации (**Схема 43**). Последующее окисление палладиевого центра и восстановительное элиминирование приводят к образованию биарильного продукта. Этот метод позволяет проводить арилирование при комнатной температуре без использования стехиометрических окислителей.

Также использование этого сочетания позволяет провести прямое ацилирование С-Н связей в азо- и азоксибензолах с использованием кето-кислот в качестве источника ацильных радикалов [124]. Декарбоксилирующее ортоацилирование ацетанилидов α -оксокарбонowymi кислотами при комнатной температуре было разработано с помощью новой двойной каталитической системы на основе эозина Н и палладия. Эта каталитическая реакция показала высокую толерантность к широкому спектру субстратов с различными функциональными группами [125].

Внутримолекулярное декарбоксилирующее аллилирование α -аминокислот реализуется при совместном использовании палладиевого и фоторедокс катализа благодаря генерированию радикалов и позволяет получить продукты с высокими выходами [126, 127].

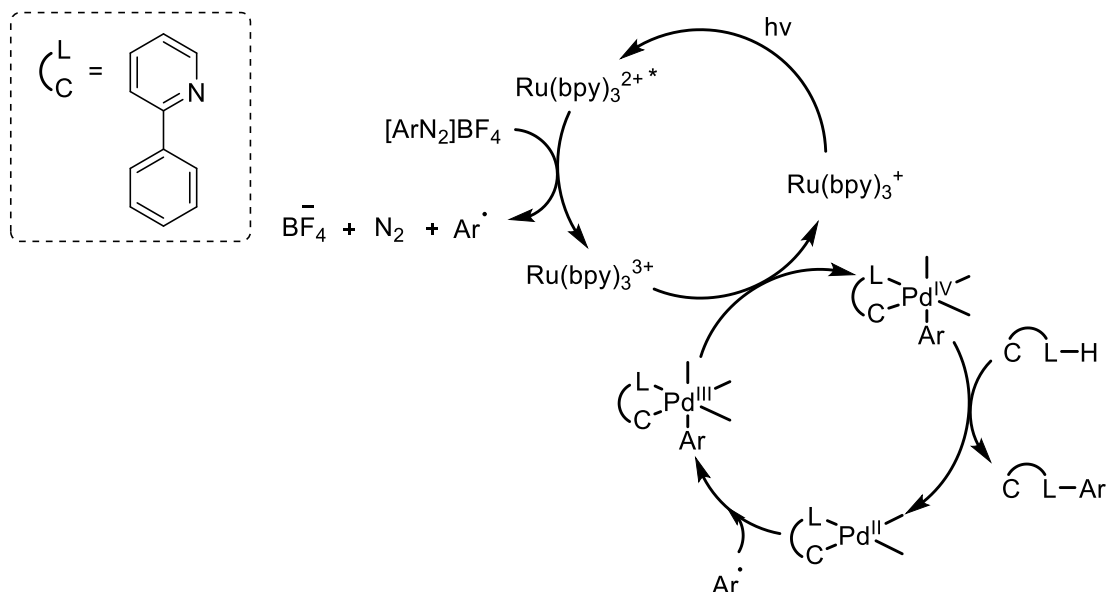


Схема 43. Механизм реакции С-Н арилирования аренов.

Первая методика гидроалкенилирования напряженных молекул (бициклобутанов и циклопропенов) с винилареновыми соединениями под действием видимого света была реализована с использованием палладий-гидридного катализа [128]. Реакция проходит через регио- и хемоселективное гидропалладирование напряженной связи, фотоиндуцированное образование гибридных палладий-алкильных радикалов и последующее присоединение к алкену по типу Хека с β -гидридным элиминированием (**Схема 44**). Метод позволяет сохранять ценную алкеновую функциональность в продуктах – винилциклобутанах и винилциклопропанах – и демонстрирует широкую совместимость с функциональными группами, включая возможность функционализации сложных молекул на поздних стадиях. Кроме того, авторами была показана каскадная реакция гидроалкенилирования и диастереоселективная перегруппировка в циклопентены.



Схема 44. Реакция гидроалкенилирования напряженных молекул в условиях фотоиндуцированного палладий-гидридного катализа.

В другой работе представлен новый фотокаталитический метод для проведения регио- и диастереоселективного аллильного С-Н окисгенирования интернальных алкенов, который позволяет напрямую вводить кислородсодержащие функциональные группы, такие как

карбоновые кислоты, фенолы и спирты, в аллильное положение без необходимости предварительного введения уходящей группы, как в классической реакции Цудзи-Троста [129]. Используя палладиевый фоторедокс катализ с генерацией арильного радикала, авторы получили широкий спектр продуктов, включая циклические, стирольные и электронодефицитные алкены, с высокими уровнями селективности даже в случае сложных и функционализированных молекул, что открывает возможности для функционализации биологически активных соединений (Схема 45).

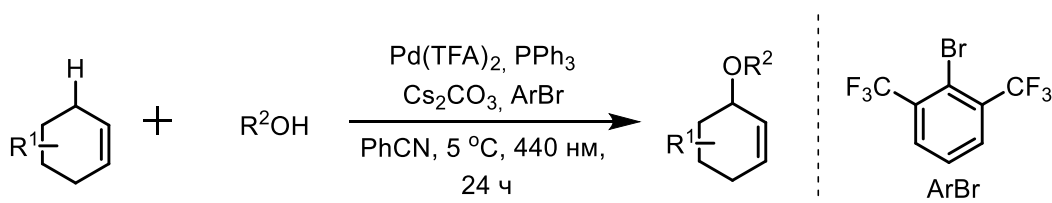


Схема 45. Реакция аллильного С-Н оксигенирования интернальных алкенов в условиях фотоиндуцированного палладиевого катализа.

Недавно был разработан общий фотокаталитический метод для межмолекулярного асимметричного аллильного С-Н аминирования интернальных алкенов с использованием алифатических аминов, который позволяет напрямую получать разветвленные аллильные амины с высокими выходами и стереоселективностью [130]. В отличие от классического палладиевого катализа, работающего по механизму Pd(0/II) и ограниченного терминальными алкенами, данный подход использует фотоиндуцированный цикл Pd(0/I/II) с мягким окислителем – арилбромидом (ArBr), что позволяет обойти проблемы координации Pd(II) с внутренними алкенами и основными аминами и значительно расширяет область применения метода (Схема 46).

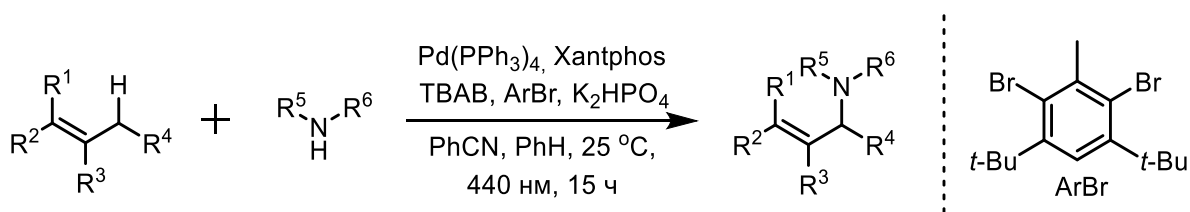


Схема 46. Межмолекулярное аллильное С-Н аминирование в условиях фотоиндуцированного палладиевого катализа.

Отдельно стоит отметить примеры, в которых были разработаны новые лиганды для проведения однокомпонентного металлофоторедокс катализа. В одной из работ разработан новый класс лигандов для палладиевого катализа – вторичный фосфиноксид DPAsphox, несущий светочувствительный фрагмент 9,10-дифенилантрацена (DPA) [131]. Этот лиганд *in situ* таутомеризуется в фосфиновую кислоту (DPAsphos), которая координируется с палладием, создавая комплекс, способный поглощать видимый свет и обеспечивать псевдо-

внутримолекулярный перенос электрона между лигандом и металлом. В зависимости от степени окисления палладия комплекс активируется по двум механизмам: в случае Pd(II) происходит перенос заряда от лиганда к металлу (LMCT), генерируя алкильные радикалы из π -аллил-Pd(II) комплексов, что продемонстрировано на примере α -аллилирования аминов (**Схема 47**); при Pd(0) – от металла к лиганду (MLCT), что позволяет восстанавливать алкил- и арилгалогениды с последующим радикальным присоединением в реакциях Хека, синтезе биариллов и дегалогенирующем гидрировании. Подход позволил провести разнообразные радикальные кросс-сочетания в мягких условиях без добавок фотокатализаторов.

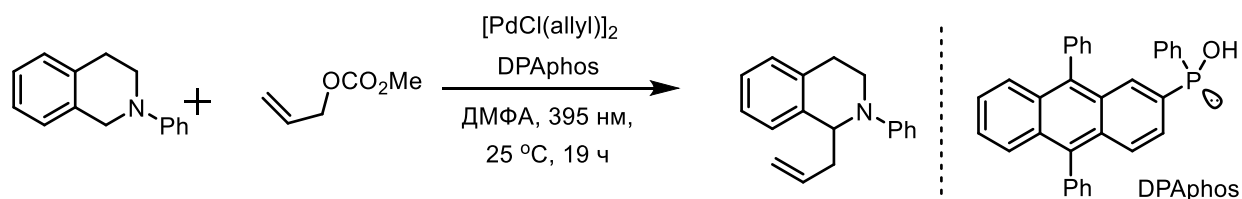


Схема 47. Реакция α -аллилирования аминов в условиях фотоиндуцированного палладиевого катализа.

Объединение золотого катализа с фоторедокс катализом открыло путь к функционализации алкенов через образование высоковалентных Au(III)-комплексов (**Схема 48**) [132].

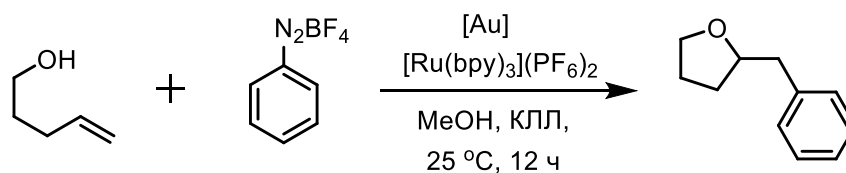


Схема 48. Функционализация алкенов в условиях металлофоторедокс катализа.

В данной системе арильный радикал, генерируемый из диазониевой соли, взаимодействует с комплексом Au(I) с образованием Au(II) интермедиата, который затем окисляется до интермедиата Au(III). Координация алкена и внутримолекулярная атака нуклеофила, такого как спирт, приводят к образованию продуктов оксиарилрования. Этот подход позволяет избежать использования сильных окислителей для генерации Au(III).

Похожим образом окси- и аминоарилрование алкенов солями арилдиазония с использованием золотого и фоторедокс катализа происходит через захват арильного радикала золотом(I) с последующим окислением до ключевого катионного комплекса Au(III), который активирует алкен [133]. Раскрытие циклов циклопропанолов и циклобутанолов под действием дуального золото-фоторедокс-катализа приводит к образованию циклопентанонов и циклобутанонов, соответственно [134]. Дифункционализация алкинов позволяет получать α -арил-еноны из пропаргиловых спиртов в мягких условиях [135–137]. C(sp)-C(sp²) сочетание терминальных алкинов с арилдиазониевыми солями с помощью золото-фоторедокс-катализа открывает путь к алкинам, минуя использование сильных оснований [138]. C(sp²)-C(sp²) кросс-

сочетание арилборных кислот с арилдиазониевыми солями также было реализовано с использованием этой стратегии [139, 140]. Арилирование алкилфосфонатов возможно при использовании дуального катализа для образования связей углерод-фосфор [141].

Окислительное C-H олефинирование арилов, катализируемое родием или рутением, может быть реализовано в сочетании с фоторедокс катализом, что позволяет получать ценные продукты реакции и регенерировать каталитически активные металлические частицы за счет молекулярного кислорода [142, 143]. Образование связи C-S из тиобензанилидов с выделением водорода в качестве побочного продукта было реализовано за счет кооперативного действия фоторедокс катализаторов и катализаторов на основе кобальта [144].

Таким образом, эти примеры иллюстрируют универсальность металлофоторедокс катализа для активации субстратов и осуществления ранее труднодоступных превращений. Каждая из этих избранных каталитических систем демонстрирует, как объединение фоторедокс-катализа и катализа переходными металлами открывает новые пути для синтеза сложных органических молекул [145].

1.3.2 Фотоактивные M/NHC-комплексы

Синтез и характеристика новых N-гетероциклических карбеновых (NHC) комплексов переходных металлов получили бурное развитие за последние два десятилетия, и их применение в медицине [146] и в широком спектре каталитических процессов [147] вызывает большой интерес. В то же время, возможное применение комплексов переходных металлов, содержащих лиганды NHC, в области фотохимии имеет также большое значение [148]. Было описано множество оптически активных комплексов металлов, содержащих лиганды NHC, и некоторые из них даже запатентованы в связи с современным интересом к созданию новых оптических устройств и органических светодиодов (OLED). Висбаль и Химено в своем раннем обзоре отметили применение фотоактивных NHC комплексов металлов в качестве люминофоров в OLED, однако в последнее время их применение сместилось в область катализа [149].

Существует ряд ключевых примеров фотокаталитических реакций, катализируемых фотоактивными комплексами переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами (M/NHC) [150]. Одним из первых примеров образования связи посредством фоторедокс катализа с участием комплекса M/NHC стала работа То, в которой бис-циклометаллированный комплекс золота(III) с монодентатным NHC-лигандом использовался для окисления вторичных аминов до иминов под действием света (385 нм) через генерацию синглетного кислорода (**Схема 49**) [151].

Этот же катализатор эффективно катализировал окислительное цианирование третичных аминов, таких как N-арилтетрагидроизохинолины, в присутствии NaCN (Схема 49).

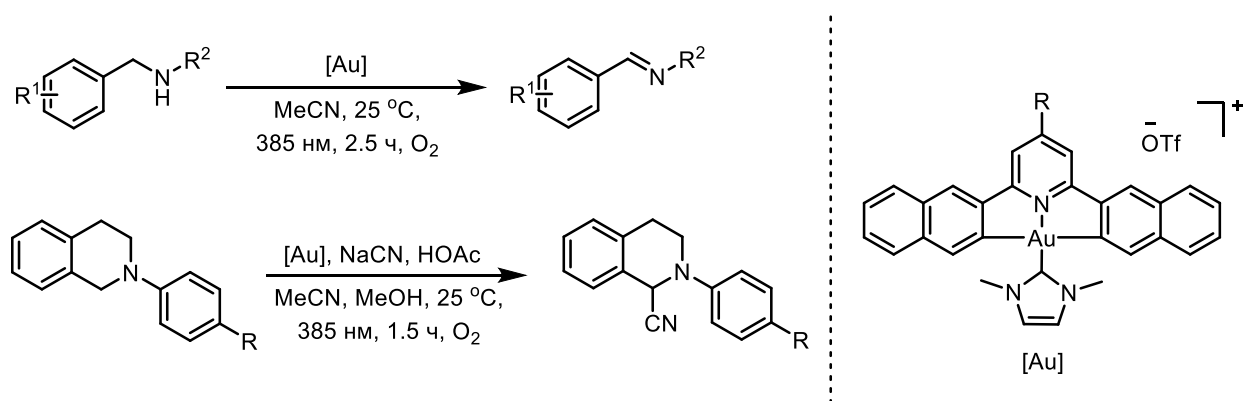


Схема 49. Реакции окисления аминов и окислительного цианирования, катализируемые фотоактивным комплексом золота.

Янг с соавторами разработали хелатные бис-NHC комплексы иридия(III), которые превосходили традиционные фотокатализаторы $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ в реакциях свет-индуцированной восстановительной циклизации арил- и алкилбромидов с образованием индолинов и пирролидинов через радикальный механизм (Схема 50) [152].

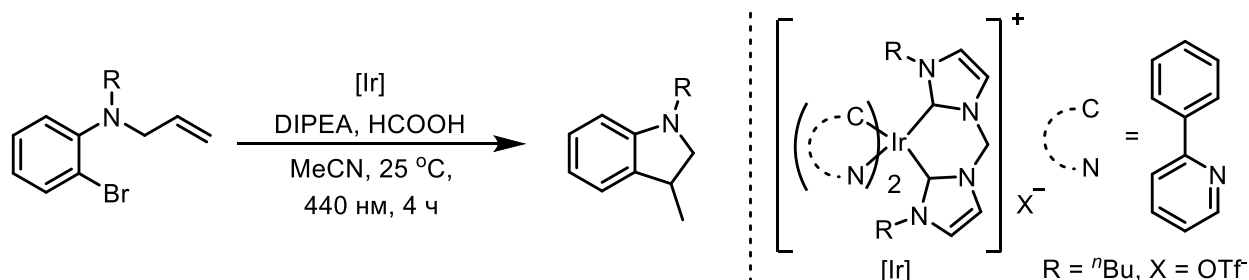


Схема 50. Реакция восстановительной циклизации, катализируемая бис-NHC комплексами иридия.

Серия NHC комплексов иридия(III) с пиридиниевыми лигандами была синтезирована и исследована в тиол-еновой реакции, инициируемой видимым светом. Комплекс иридия выступал в роли сильного фотоокислителя, генерируя тиольный радикал (Схема 51) [153].

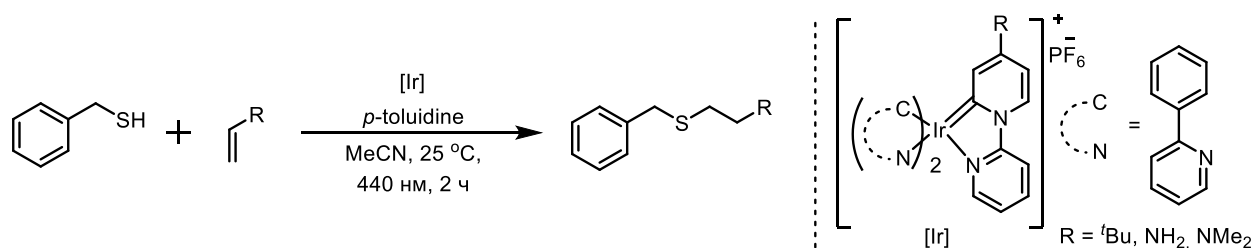


Схема 51. Тиол-еновая реакция, катализируемая NHC комплексами иридия.

Ли с соавторами описали тетрадентатный бис-NHC комплекс платины(II), который проявил себя как мощный восстановитель в реакции восстановительного сочетания ароматических карбонильных соединений в диолы, а также в дебромировании арилбромидов (Схема 52) [154].

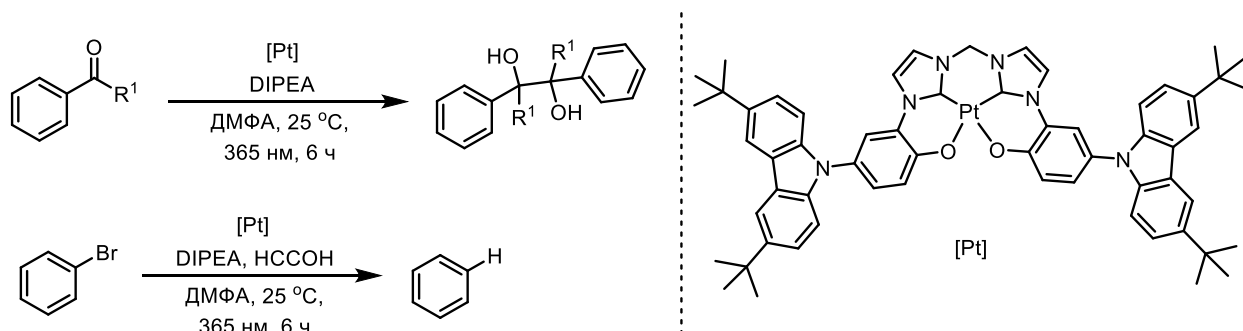


Схема 52. Реакции восстановительного сочетания ароматических соединений и дебромирования, катализируемые бис-NHC комплексом платины.

Единственный пример карбенового комплекса на основе палладия для фотокаталитических реакций был разработан японскими учеными. Они использовали комплекс палладия(II) с карбодикарбеновым лигандом, электронные свойства которого сходны с NHC, для светоиндуцированной реакции ароматических альдегидов с вторичными аминами в присутствии кислорода и для С-Н арилирования субстратов с орто-направляющими группами солями арилдиазония (Схема 53) [155].

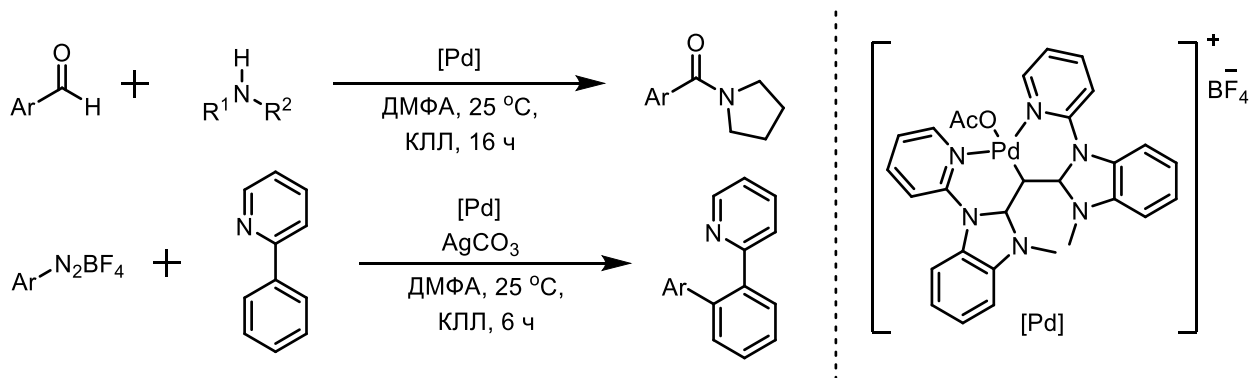


Схема 53. Реакции амидирования и С-Н арилирования, катализируемые карбодикарбеновым комплексом палладия.

Хелатный NHC комплекс родия(I) эффективно катализирует региоселективное С-Н борилирование 2-арилпиридинов под действием синего света с использованием B_2pin_2 (Схема 54) [156].

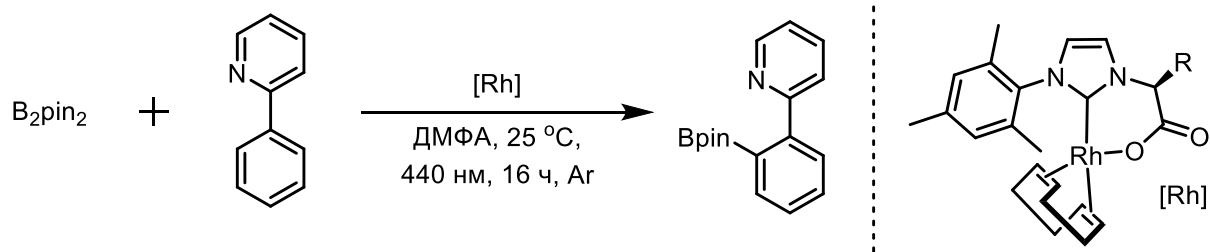


Схема 54. C-H борилирование, катализируемое NHC комплексом родия.

Профессор Кассон заложил фундамент для применения карбонильных NHC комплексов рения(I) в фотокатализе, изучив их фотофизические и фотохимические свойства [157]. Группа профессора Николса исследовала серию хелатных N-пиридил NHC-комплексов рения(I) в восстановительных процессах, таких как радикальное присоединение с переносом атома (АТРА) к олефинам и гидродегалогенирование (**Схема 55**) [158].

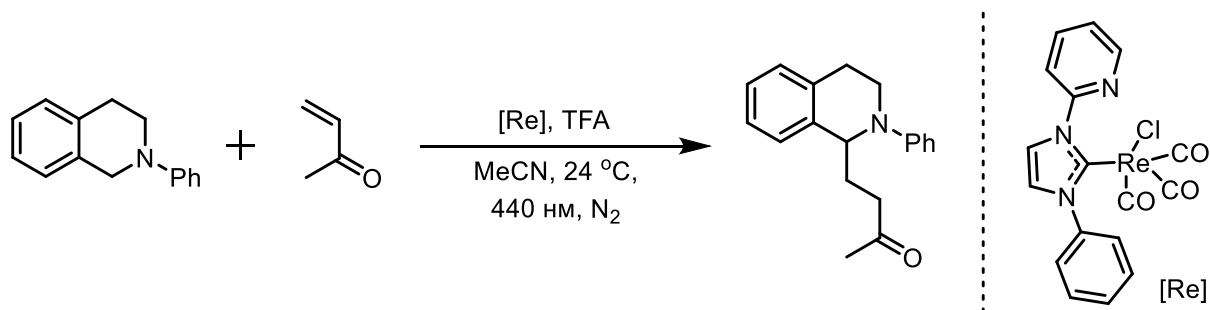


Схема 55. Реакция радикального присоединения с переносом атома к олефинам, катализируемая карбонильным NHC комплексом рения.

Чен с соавторами применили аналогичные NHC-комплексы рения(I) в качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации акрилатных мономеров [159]. Наконец, серия NHC-карбонильных комплексов хрома, молибдена, вольфрама и марганца были изучены в реакциях радикального присоединения с переносом атома (АТРА), отметив их фотоллабильность, которая может открывать пути для реакций с внутримолекулярным переносом электрона [160].

В области катализа с переносом энергии профессор Цурас впервые продемонстрировал, что линейный NHC комплекс золота(I) способен катализировать УФ-индуцированное [2+2]-циклоприсоединение дициннамилевого эфира через механизм переноса энергии (**Схема 56**) [161].

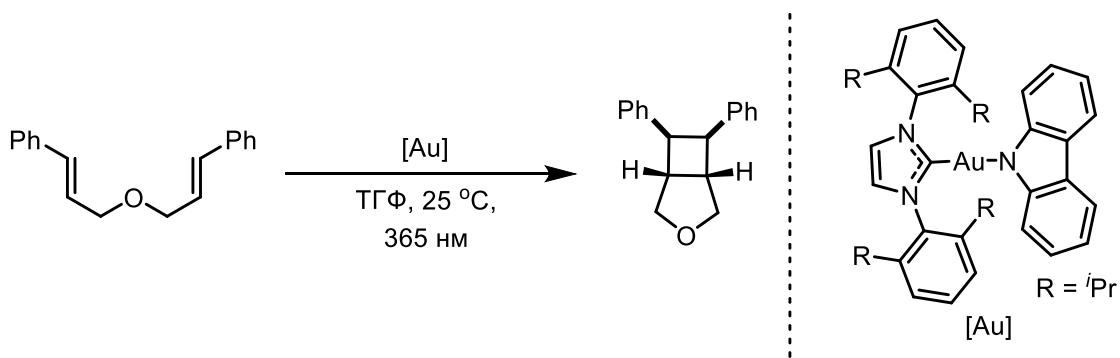


Схема 56. Реакция циклоприсоединения дидиннамилового эфира, катализируемая NHC комплексом золота.

Серия гетеролептических рутениевых(II) комплексов была синтезирована со смешанными bpy/NHC-лигандами, где NHC содержал пиридинильный донорный фрагмент [162]. Эти комплексы имеют поглощение в видимой области (410-470 нм) и эмиссию при комнатной температуре, причем комплексы с объемными N-заместителями имеют наиболее длительные времена жизни возбужденного состояния, что важно для фотокаталитических циклов. Серия гетеролептических бис(тридентатных) мезоионных карбеновых комплексов рутения(II) была синтезирована с замещенными терпиридиновыми лигандами, которые имеют микросекундные времена жизни возбужденного состояния в ацетонитриле при комнатной температуре до 7.9 мкс, что перспективно для применения в фотокатализе, хотя конкретные каталитические реакции не были исследованы [163]. Ряд научных групп внедрили циклические(алкил)(амино)карбеновые (СААС), диамидокарбеновые (ДАС) и моноамидоаминокарбеновые (МАС) лиганды в химию медных(I) комплексов. Линейные комплексы меди(I) имели интенсивную фотолюминесценцию, а один из комплексов показал время жизни в микросекундном диапазоне, что привело к созданию эффективного синего OLED [164–168].

Синха с соавторами, исследуя металлосупрамолекулярные ансамбли на основе тетракис-NHC серебряных комплексов с мостиковым терфенилэтиленом (ТРЕ) для агрегационно-индуцированной эмиссии, обнаружили, что эти ансамбли претерпевают свето-индуцированное превращение в новые супрамолекулярные структуры через окислительную фотодимеризацию фенильных групп ядра ТРЕ, что сопровождается значительным изменением люминесцентных свойств [169]. Был разработана серия NHC комплексов металлов 4 группы с хелатирующими лигандами пинцетного типа, которые демонстрировали обратимое окислительно-восстановительное поведение и термическую стабильность катион-радикалов, что открывает путь к новым катализаторам на основе металлов 4 группы [170–172].

Первый пример гетеролептического комплекса железа(II) с двумя мезоионными карбеновыми лигандами btz (4,4'-бис(1,2,3-триазол-5-илиден)) и одним bpy (2,2'-бипиридин)

лигандом были разработаны в работе Лиу и соавтором. Их исследования показали, что лиганд btz является редокс- и фоторедокс-активным, а дестабилизация металл центрированных состояний благодаря мезоионному карбену привела к увеличению времени жизни возбужденного состояния до 13 пс по сравнению с 130 фс для $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, что указывает на потенциал замены дорогих комплексов рутения(II) в фотовольтаике и искусственном фотосинтезе [173]. Также были синтезированы гомолептические NHC-комплексы рутения(II), аналогичные $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, и $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ [174]. Комплексы имели длительное время жизни возбужденного состояния (820 нс в CH_3CN и 3100 нс в воде), что особенно важно для применения в фотокатализе, хотя поглощение в УФ-области может ограничивать их использование.

Таким образом, фотоактивные M/NHC комплексы имеют большой потенциал в OLED материалах и фотокатализе благодаря возможности тонкой настройки их фотофизических свойств через модификацию лиганда и металла. Несмотря на широкое изучение комплексов на основе Ru, Ir, Cu, Au и других металлов, применение палладиевых NHC комплексов в фотокатализе освещено в литературе недостаточно. Единственным на текущий момент примером является комплекс палладия с карбодикарбеновым лигандом, который проявил уникальную двойную реакционную способность, катализируя как классические двухэлектронные реакции кросс-сочетания, так и одноэлектронные фоторедокс-процессы [155]. Перспективным направлением является целенаправленный синтез NHC лигандов для палладия, придающих фотоактивные свойства и способных стабилизировать возбужденные состояния (например, за счет сильных σ -донорных и π -акцепторных свойств, как у мезоионных карбенов), что критически важно для эффективного фотокатализа.

1.4 Проблема воспроизводимости фотохимических реакций

Проблема воспроизводимости фотохимических реакций является критически важной в современном фотокатализе, поскольку она напрямую влияет на надежность экспериментальных данных, возможность их независимой верификации и, в конечном счете, на внедрение новых методологий в практику. Сложность достижения воспроизводимости обусловлена множеством факторов, включающих тонкие вариации в параметрах фотореакторов, которые зачастую не стандартизированы или не полностью описываются в публикациях. К ним относятся длина волны и оптическая мощность (световой поток) источников света, которая может существенно различаться даже для светодиодов с одинаковой электрической мощностью, геометрия и расположение реакционного сосуда, влияющие на эффективность освещения, точный контроль температуры, которая может локально повышаться при облучении. В разделе 1.4 описаны эти факторы, влияющие на воспроизводимость фотохимических реакций.

1.4.1 Влияние различных факторов на воспроизводимость фотохимических реакций

Можно выделить комплекс ключевых факторов, критически влияющих на воспроизводимость фотохимических реакций. Эти факторы обусловлены самой природой фотохимических процессов, где свет выступает в качестве источника энергии, а его эффективное поглощение и использование определяют успех превращения.

Параметры источника света являются важным фактором, влияющим на воспроизводимость фотохимических реакций. Спектральный состав, интенсивность излучения и его пространственное распределение являются фундаментальными параметрами. Несоответствие между максимумом поглощения фотокатализатора и спектром источника света, а также вариации интенсивности (измеряемой, например, как оптическая мощность в ваттах) напрямую влияют на концентрацию возбужденного катализатора и, следовательно, на скорость и выход реакции [175, 176].

Фотохимические установки генерируют значительное количество тепла из-за неэффективности источников света. Неконтролируемый рост температуры может приводить к конкурирующим термическим путям реакции, изменению кинетики, испарению растворителя или разложению реагентов. Как демонстрирует сравнение коммерческих фотореакторов, системы с жидкостным охлаждением (например, Lumidox TCR, TT-НТЕ 48), обеспечивающие точный контроль температуры, стабильно показывают более высокую селективность и воспроизводимость по сравнению с системами с воздушным охлаждением, где температура может неконтролируемо повышаться до 60-75 °С [176, 177].

Геометрия реактора и путь света также являются важными факторами. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, поток фотонов экспоненциально затухает с глубиной проникновения в реакционную среду. Это означает, что только тонкий слой раствора у стенки сосуда эффективно облучается, особенно для реакций с высокими коэффициентами экстинкции фотокатализаторов [175, 178]. Поэтому такие параметры, как геометрия сосуда (толщина стенки, форма), расстояние до источника света и эффективное перемешивание, становятся необходимыми для обеспечения однородного облучения всего объема реакционной смеси. Использование отражающих камер позволяет увеличить захват фотонов в 10 раз по сравнению с направленным источником света [178].

Одной из основных причин проблем с воспроизводимостью также является недостаточно подробное описание экспериментальных условий в публикациях. Отсутствие данных о спектральных характеристиках источника, измеренной интенсивности света, реальной температуре реакционной смеси, скорости перемешивания, типе и материале реактора делает

практически невозможным точное воспроизведение процедуры в другой лаборатории. Авторы подчеркивают необходимость включения этой информации в качестве обязательной составляющей публикации [175].

В случае оптимизации реакции, проблема усугубляется необходимостью обеспечения однородности условий во всех позициях параллельного реактора. Исследования показывают, что даже в коммерческих системах может наблюдаться значительный разброс результатов между отдельными положениями светодиодов, что требует тщательной валидации реактора перед использованием для генерации данных, пригодных для машинного обучения [177]. Автоматизация, минимизирующая человеческое вмешательство, также вносит вклад в повышение воспроизводимости.

Непрерывные поточные системы предлагают альтернативный подход к решению проблем воспроизводимости. Благодаря малому диаметру трубок и, следовательно, короткому пути света достигается более равномерное облучение и эффективный отвод тепла, что обеспечивает превосходный контроль температуры и повышенную воспроизводимость, как было показано на примере платформы Varourtec [177]. Однако некоторые проблемы, такие как дисперсия потока при малых объемах, остаются.

Для обеспечения воспроизводимости фотохимических реакций необходим системный подход, включающий использование стандартизированного оборудования с точным контролем световых и температурных параметров, детальное документирование всех критических переменных и, в идеале, переход к автоматизированным или поточным платформам, минимизирующим человеческие ошибки и вариабельность условий. Также актуальной задачей является разработка удобных и быстрых методов контроля и сравнения светодиодов, что значительно упростит их валидацию и поспособствует повышению воспроизводимости экспериментов.

Таким образом, на основании рассмотрения литературы можно заключить, что фоторедокс-катализ и связанные с ним металлофотокаталитические подходы открывают широкие возможности для проведения эффективных химических превращений в мягких условиях, а фенотиазиновые производные представляют собой перспективный класс органических фотоактивных соединений благодаря доступности, выраженным донорно-акцепторным свойствам и возможности структурной модификации. В литературе достаточно подробно описаны отдельные примеры применения фенотиазинов в фотокатализе, развитие фотоактивных комплексов переходных металлов, включая M/NHC-системы, а также возрастающее значение проблемы воспроизводимости фотохимических экспериментов. Вместе с тем ряд принципиально важных вопросов остается недостаточно изученным. До настоящего времени ограниченно

исследованы фотоиндуцированные трансформации самого фенотиазина в условиях облучения и влияние образующихся продуктов на каталитическую активность системы; недостаточно примеров дизайна однокомпонентных фотоактивных Pd/NHC-комплексов, в которых органический светопоглощающий фрагмент и каталитически активный металл объединены в одной молекуле; кроме того, сохраняется потребность в простых и доступных подходах к оценке характеристик LED-источников для повышения воспроизводимости фотохимических процессов. В связи с этим в настоящей работе поставлены задачи по изучению фотоиндуцированных трансформаций фенотиазина и свойств образующихся форм, разработке новых фотоактивных Pd/NHC-комплексов с фенотиазиновым фрагментом, исследованию их каталитической активности и механизма действия, а также созданию визуального подхода к контролю параметров светодиодных источников в фотохимических экспериментах.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данная работа посвящена разработке и исследованию свойств фотокаталитических систем на основе фенотиазина (РНТ, Рисунок 1). В разделе 2.1 рассматриваются превращения фенотиазина под действием света и применение образовавшихся продуктов окислительной олигомеризации – димеров, тримеров, олигомеров и их оксидов – в фотохимических реакциях. Фенотиазин в данном случае выступает как предшественник фотокатализатора. Раздел 2.2 посвящен разработке и детальной характеристике новой каталитической системы на основе Pd/NHC комплексов, содержащей фотоактивный фенотиозиновый фрагмент, что открывает доступ к фотоиндуцированной химии палладия с образованием радикальных палладиевых частиц – Pd(I) и Pd(III). Наконец, в разделе 2.3 обсуждается практическое применение фенотиазина в качестве визуального индикатора оптической мощности светодиодов (LED), что позволяет выявить частично деградировавшие светодиоды и способствует повышению воспроизводимости фотохимических реакций.

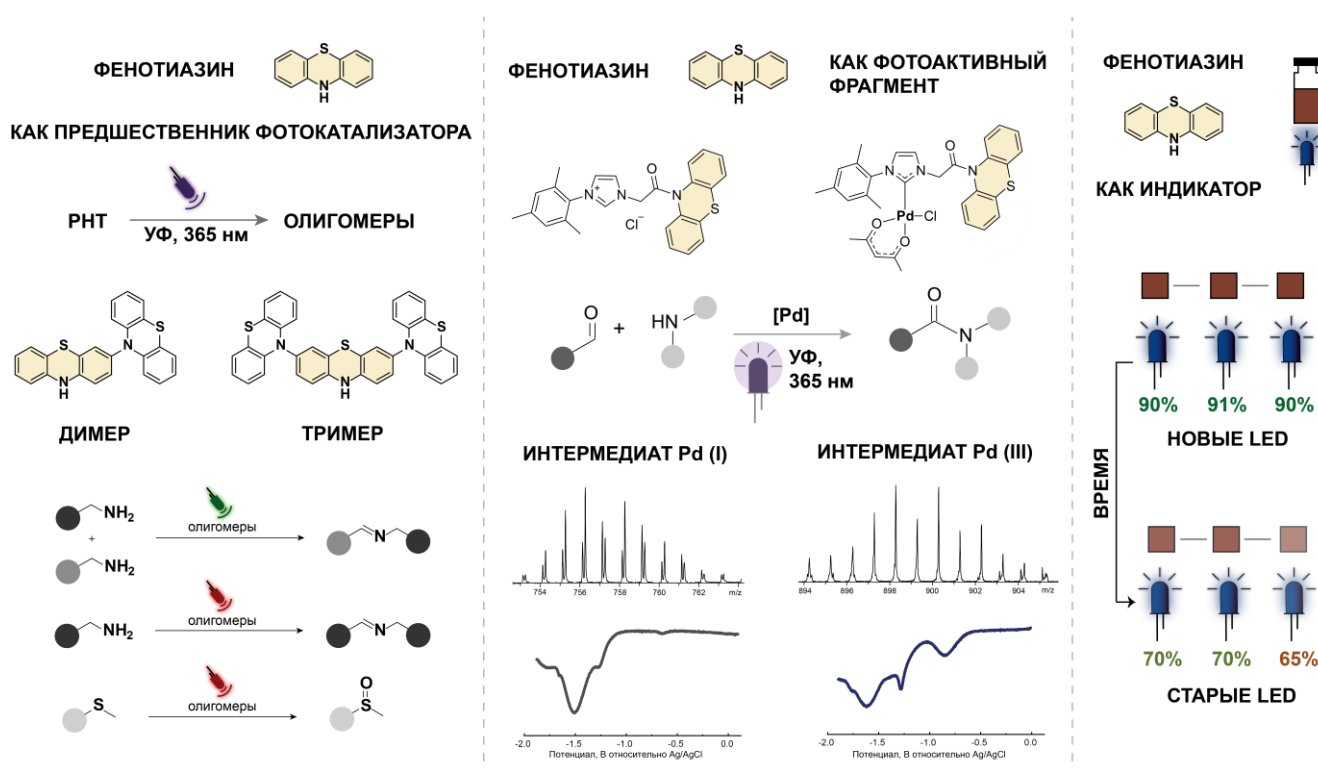


Рисунок 1. Изученные в рамках диссертационного исследования новые возможности применения фенотиазина в качестве предшественника фотокатализатора, фотоактивного фрагмента катализатора и визуального индикатора оптической мощности светодиодов (LED).

2.1 Трансформации фенотиазина под действием света и их влияние на фотокатализ

В ходе литературного обзора было отмечено, что связь между структурой фотокатализатора и его активностью зачастую имеет эмпирический, а не прогностический характер, что значительно усложняет разработку новых эффективных каталитических систем. Кроме того, из-за проблем в механистическом понимании редко ставится вопрос о фактической активной форме ФК. Тем не менее, фотокатализаторы со временем деградируют, что ограничивает их эффективность и возможность многократного использования. Регенерация ФК в конце реакции часто невозможна вследствие превращения в другие соединения. Существует ряд репрезентативных примеров различных органических фотокатализаторов, претерпевающих превращения под действием света, такие как замещение циано-группы в цианоареновом фотокатализаторе 4CzIPN, циклизацию 3DPAFIPN в производное карбазол-1,3-дикарбонитрила и метилирование акридиниевого фотокатализатора [87–90]. Механистические исследования стабильности и фотодеградаций имеют первостепенное значение при разработке нового поколения фотокатализаторов.

Подробный анализ указанных выше работ привел к мысли о том, что процесс превращения фотокатализаторов под действием света не всегда является деградацией с ухудшением свойств. Чтобы это проверить, фенотиазин был выбран в качестве модельного фотокатализатора, поскольку, как было рассмотрено в литературном обзоре, он широко применяется в фотохимических реакциях. Также предпосылкой к его выбору послужил ряд работ, в которых была описана деградация фенотиазина в электрохимических условиях, которые по природе своей близки к фотохимическим окислительно-восстановительным процессам.

На первом этапе работы приготовленный раствор фенотиазина в ДХМ был облучен с помощью УФ фонарика (365 нм) в течение 10 минут. В результате облучения раствор быстро поменял цвет с бесцветного на зеленый. Эксперимент был воспроизведен в различных растворителях при облучении в 3 Вт УФ (365 нм) фотореакторе. Во всех случаях наблюдалось изменение окраски раствора за 1 минуту облучения, а раствор в ДХМ приобрел темно-коричневый цвет ввиду более высокой мощности используемых светодиодов по сравнению с фонариком и меньшего рассеивания ввиду конструкции фотореактора (**Рисунок 2**).

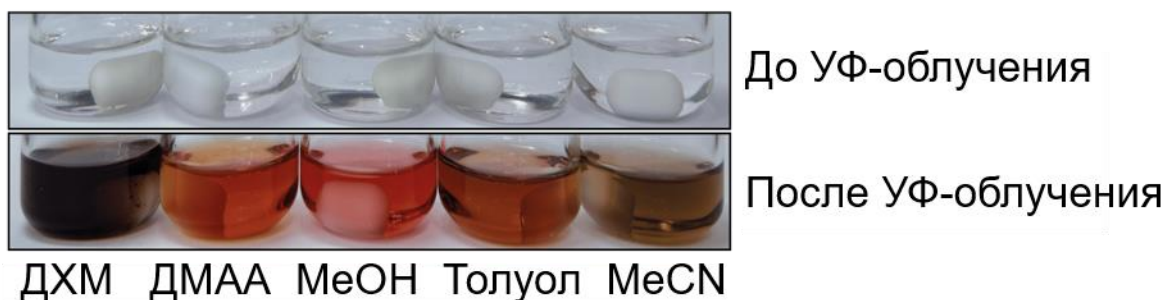


Рисунок 2. Изменение окраски раствора фенотиазина после УФ-облучения (365 нм).

Чтобы понять, какие структурные изменения произошли с фенотиозином, полученный темно-зеленый раствор **РНТ** был проанализирован методами масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением и спектроскопии ЯМР (**Рисунки 3-4**). В протонных спектрах ЯМР появились новые сигналы, не относящиеся к исходному фенотиозиному. Один из сигналов при $\delta \approx 8.9$ м.д. оказался связан с протоном NH группы, что было в дальнейшем подтверждено с помощью ^1H NOE эксперимента. Новые сигналы с m/z 395.0673 и m/z 592.0977, соответствующие ионам $[\text{2РНТ-3Н}]^+$ и $[\text{3РНТ-5Н}]^+$, были обнаружены в масс-спектре. На основании данных МС и ЯМР было сделано предположение об образовании олигомерных форм фенотиазина – димера и тримера.

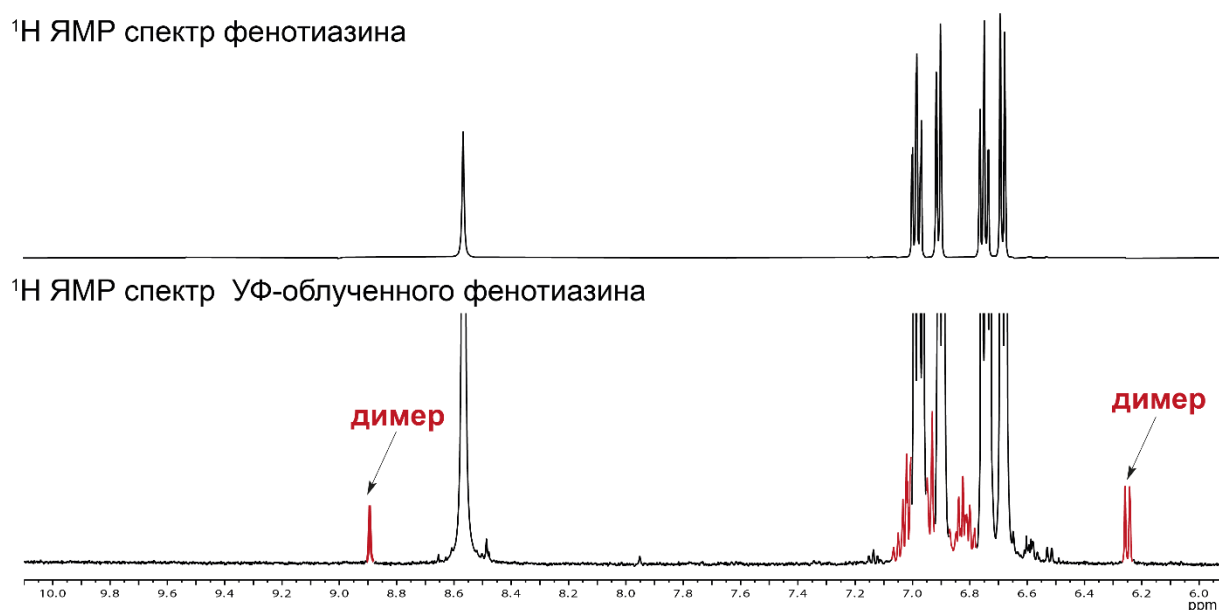


Рисунок 3. Спектры ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) для фенотиазина и реакционной смеси с УФ-облученным фенотиозином в ДХМ. Красным отмечены появившиеся сигналы димера фенотиазина.

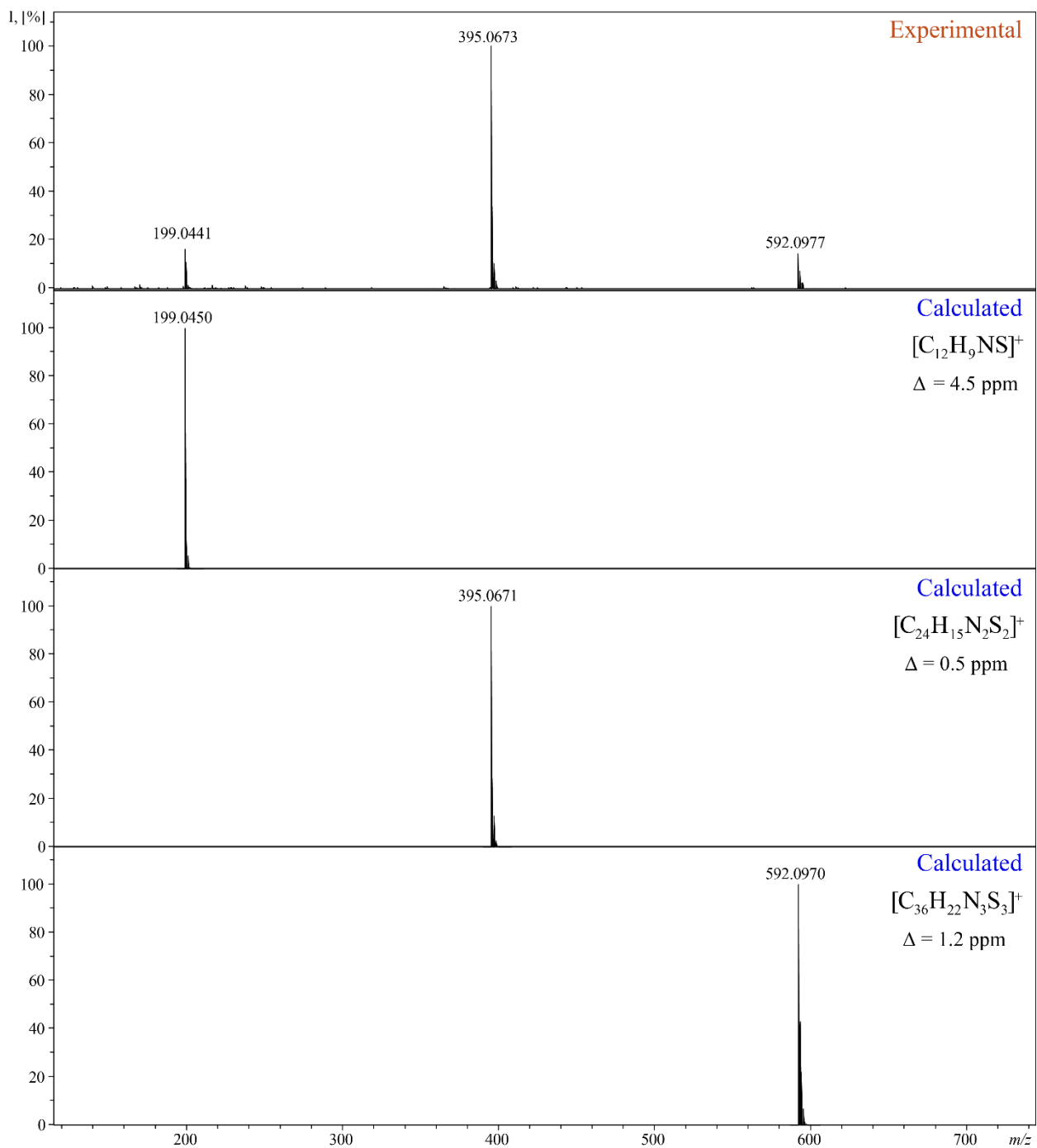


Рисунок 4. Экспериментально зарегистрированный и теоретические масс-спектры олигомерных форм из реакционной смеси с УФ-облученным фенотиозином в ДХМ (1 ч, 365 нм). Экспериментальные пики: фенотиазин, $[M]^+$ = 199.0441 Да, рассчитано для $C_{12}H_9NS$ = 199.0450 Да, Δ = 4.5 м.д.; димер, $[M-H]^+$ = 395.0673 Да, рассчитано для $C_{24}H_{15}N_2S_2$ Да, Δ = 0.5 м.д.; тример, $[M-H]^+$ = 592.0977 Да, рассчитано для $C_{36}H_{22}N_3S_3$ Да, Δ = 1.2 м.д.

С целью независимого подтверждения образования димера и тримера, были проведены реакции окислительной олигомеризации фенотиазина с использованием смеси нитрата серебра с йодом (олигомер **1**, **Схема 57**) и персульфата аммония (олигомер **2**, **Схема 58**). Исходный бесцветный раствор изменил цвет на зеленый в случае смеси нитрата серебра с йодом и на

красный в случае персульфата аммония при добавлении окислителя к раствору фенотиазина. Подробные методики синтеза описаны в экспериментальной части.

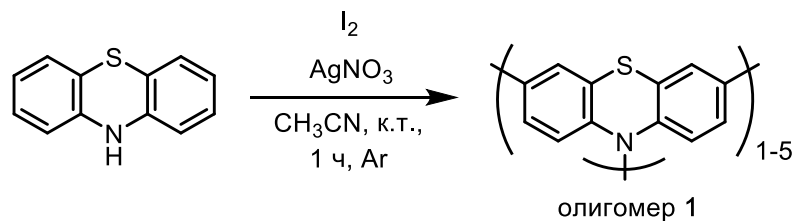


Схема 57. Синтез олигомера 1.

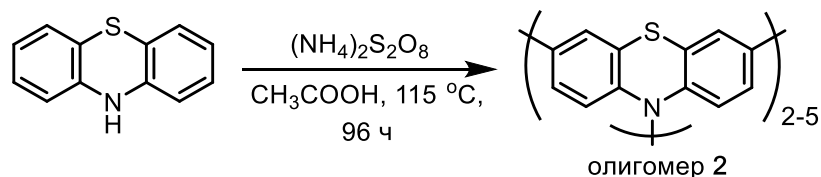


Схема 58. Синтез олигомера 2.

Продукты реакций, обозначенные как олигомер 1 и олигомер 2, были проанализированы методом обратно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), а с полученных фракций зарегистрированы масс-спектры высокого разрешения (**Рисунок 5А-Д**). Олигомер 1 и 2 содержали несколько компонентов: димер с временем удерживания 41 мин (красная пунктирная линия на **Рисунке 5**), тример с временем удерживания 47 минут (фиолетовая пунктирная линия на **Рисунке 5**), а также другие олигомерные продукты и их оксиды. Ввиду большей доступности реагентов для получения, а также возможности масштабирования, олигомер 2 был выбран для выделения димера и тримера в чистом виде.

На следующем этапе димер и тример, содержащиеся в олигомере 2, были выделены методом ВЭЖХ на препаративной хроматографической колонке с прямой фазой в количествах, достаточных для дальнейших исследований (**Рисунок 5Д**). Подробности пробоподготовки и очистки представлены в экспериментальной части. Фракции 1 (димер) и 2 (тример) были собраны и охарактеризованы методом спектроскопии ^1H ЯМР и масс-спектрометрии (**Рисунок 6**).

С целью подтверждения предложенных структур применили ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H NOE эксперименты. В HSQC-спектре димера отчетливо наблюдались перекрестные сигналы, соответствующие взаимодействиям C-H в молекуле. В ^1H NOE спектре димера была четко разрешена NOE-корреляция между сигналом N-H и соседним протоном ароматического кольца при $\delta = 6.75$ (d, $J = 7.7$ Гц).

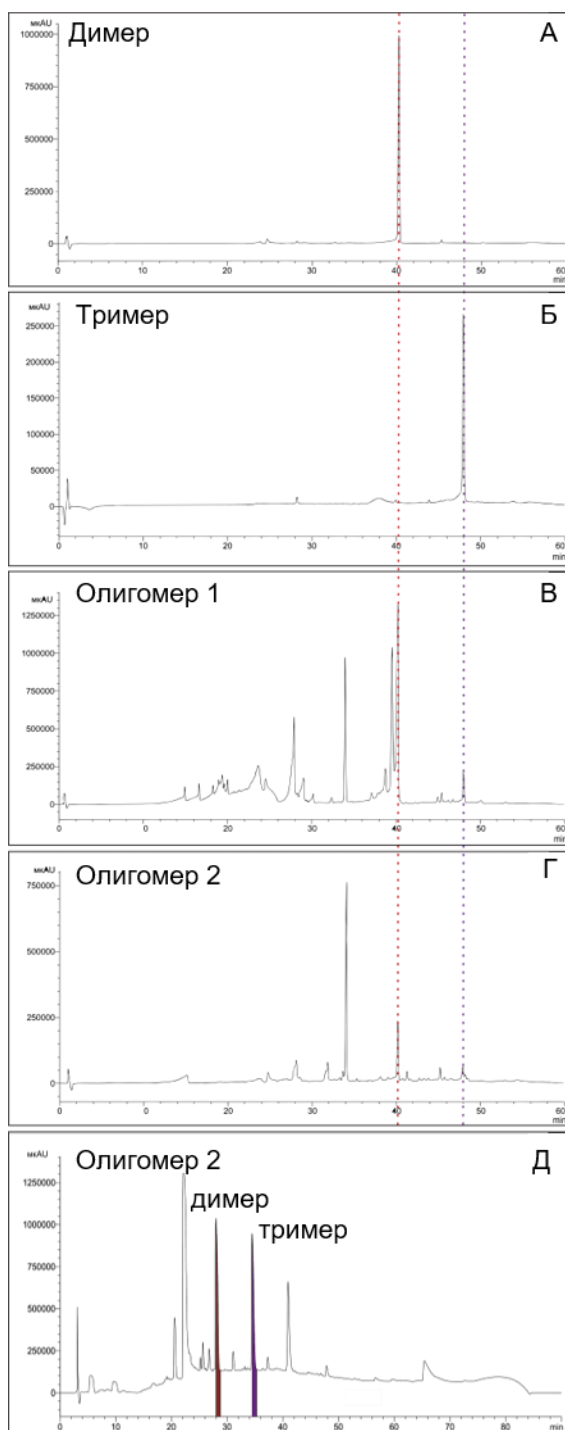


Рисунок 5. ВЭЖХ-хроматограммы очищенного димера (А), очищенного тримера (Б), олигомера 1 (В), олигомера 2 (Г), полученные на аналитической колонке с обращенной фазой. ВЭЖХ-хроматограмма олигомера 2, полученная на препаративной колонке с прямой фазой для выделения димера и тримера (Д).

Аналогичные двумерные ^1H - ^{13}C HSQC и одномерные NOE-спекты были зарегистрированы для тримера. Обнаруженные корреляции не противоречили предложенной структуре. Кроме того, спектр ^1H ЯМР тримера полностью соответствует приведенному в литературе спектру

тримера фенотиазина, синтезированного по реакции Бахвальда-Хартвига из бром производного РНТ [179].

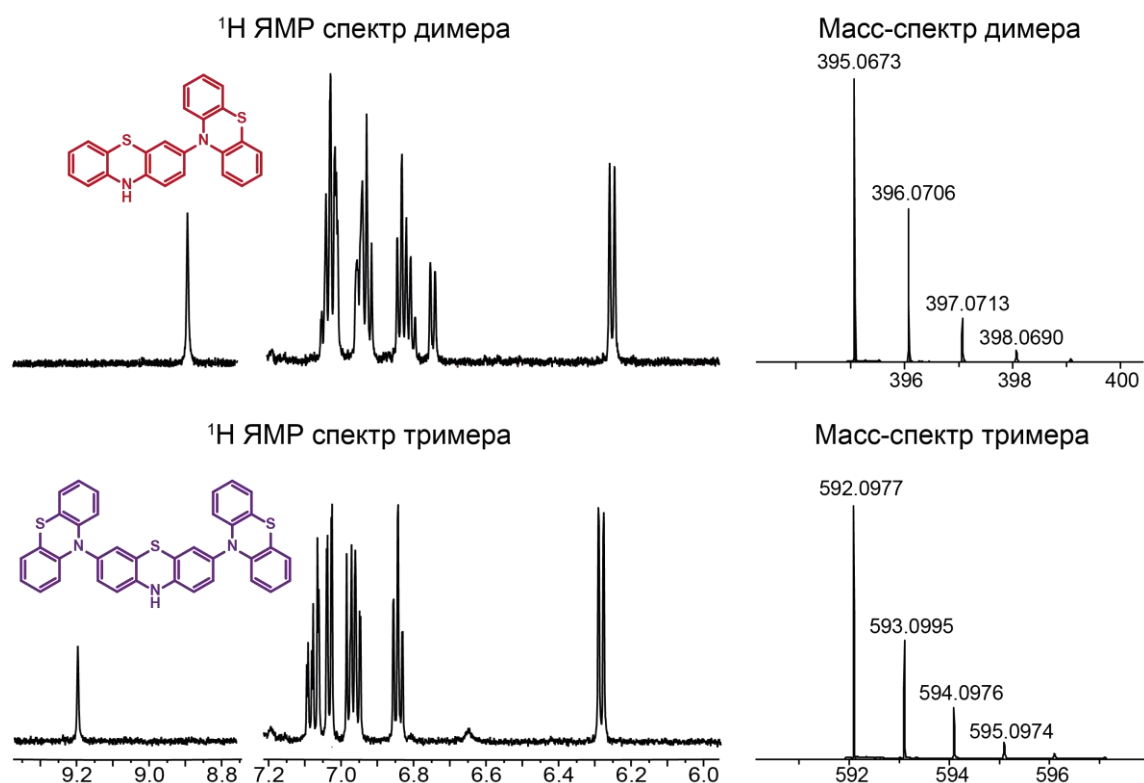


Рисунок 6. Спектры ^1H ЯМР для димера и тримера. Масс-спектры для димера и тримера.

На следующем этапе исследования олигомеры фенотиазина были синтезированы различными способами для дальнейшего изучения их фотофизических свойств и каталитической активности. Олигомер **1** (зеленый) и олигомер **2** (оранжевый) были получены в реакции окислительной олигомеризации, как описано выше (Схемы 57-58), а олигомеры **3** и **4** – в реакциях олигомеризации под действием УФ-облучения на воздухе в ДХМ и ДМАА, соответственно (Схемы 59-60). Цвета олигомеров фенотиазина представлены на Рисунке 7. Олигомер **3** был отфильтрован и высушен в виде зеленого твердого порошка, а олигомер **4** использовался в дальнейших исследованиях без выделения для того, чтобы получить максимально приближенные к реальной каталитической системе данные. В фотокаталитической реакции катализатор постоянно находится под облучением света и естественный состав образовавшегося «коктейля» фотокатализаторов не нарушается внешними манипуляциями.



Схема 59. Синтез олигомера **3**.

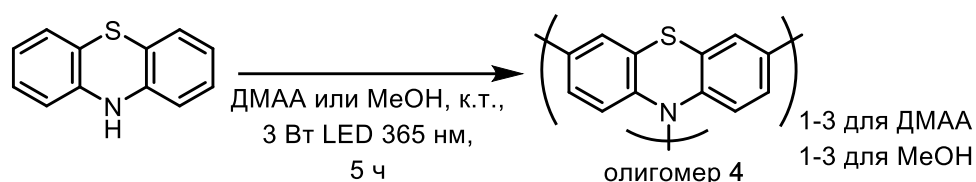


Схема 60. Синтез олигомера 4.

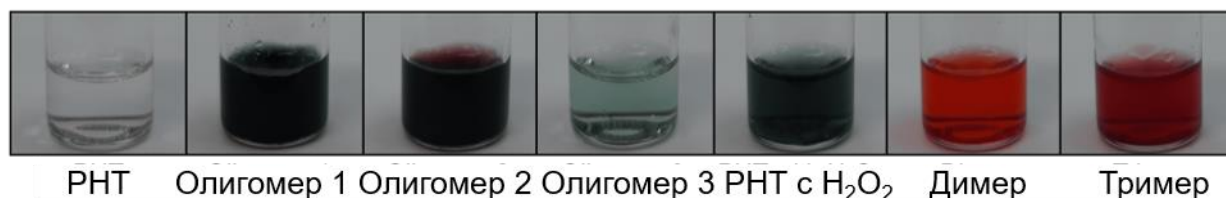


Рисунок 7. Фотографии растворов фенотиазина и его олигомеров в CH₃CN.

Процесс олигомеризации был исследован методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации ультравысокого разрешения (МАЛДИ-МС), который является подходящим инструментом для определения количества структурных единиц благодаря мягкой ионизации.[180] В спектрах МАЛДИ олигомеров **1** и **2** были зарегистрированы сигналы, соответствующие максимум пяти единицам **РНТ** (Таблица 1). В спектрах МАЛДИ олигомеров **3** и **4** не было сигналов, соответствующих пентамерам. Окисленные формы димера, тримера и других форм также были обнаружены в масс-спектрах для каждого олигомера.

Таблица 1. Список обнаруженных ионов, соответствующих олигомерным формам фенотиазина по данным МАЛДИ-МС. **РНТ** – фенотиазин.

Предполагаемый состав	Молекулярная формула	Рассчитанный m/z [M-H] ⁺	Экспериментальный m/z [M-H] ⁺	Δ , м.д.
олигомер 1				
(PHT) ₁	C ₁₂ H ₉ NS	199.04502	199.04535	1.7
(PHT) ₁ +O	C ₁₂ H ₉ NSO	215.03994	215.04028	1.6
(PHT) ₂ -3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂	395.06712	395.06699	0.3
(PHT) ₂ +O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O	411.06203	411.06436	5.7
(PHT) ₂ +2O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O ₂	427.05695	427.05953	6.0
(PHT) ₃ -5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃	592.09704	592.09678	0.4
(PHT) ₄ -7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄	789.12696	789.12625	0.9
(PHT) ₅ -9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅	986.15734	986.15688	0.5
олигомер 2				
(PHT) ₁	C ₁₂ H ₉ NS	199.04502	-	-
(PHT) ₁ +O	C ₁₂ H ₉ NSO	215.03994	-	-
(PHT) ₂ -3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂	395.06712	395.06748	0.9
(PHT) ₂ +O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O	411.06203	411.06237	0.9
(PHT) ₂ +2O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O ₂	427.05695	427.05735	0.9
(PHT) ₃ -5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃	592.09704	592.09782	1.3
(PHT) ₃ +O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O	608.09195	608.09271	1.3
(PHT) ₃ +2O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O ₂	624.08687	624.08769	1.3
(PHT) ₃ +3O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O ₃	640.08178	640.08256	1.2

(PHT) ₄ -7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄	789.12696	789.12894	2.5
(PHT) ₄ +O-7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄ O	805.12187	805.12346	2.0
(PHT) ₄ +2O-7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄ O ₂	821.11679	821.11859	2.2
(PHT) ₄ +3O-7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄ O ₃	837.11170	837.10893	3.3
(PHT) ₄ +4O-7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄ O ₄	853.10662	853.10358	3.6
(PHT) ₅ -9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅	986.15734	986.15993	2.6
(PHT) ₅ +O-9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅ O	1002.15179	1002.15431	2.5
(PHT) ₅ +2O-9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅ O ₂	1018.14671	1018.14524	1.4
(PHT) ₅ +3O-9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅ O ₃	1034.14162	1034.13917	2.4
(PHT) ₅ +4O-9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅ O ₄	1050.13654	1050.13607	0.5
(PHT) ₅ +5O-9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅ O ₅	1066.13145	1066.12934	2.0
олигомер 3				
(PHT) ₁	C ₁₂ H ₉ NS	199.04502	199.04515	0.7
(PHT) ₁ +O	C ₁₂ H ₉ NSO	215.03994	215.04000	0.3
(PHT) ₂ -3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂	395.06712	395.06775	1.6
(PHT) ₂ +O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O	411.06203	411.06285	2.0
(PHT) ₂ +2O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O ₂	427.05695	427.05764	1.6
(PHT) ₃ -5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃	592.09704	592.09865	2.7
(PHT) ₄ -7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄	789.12696	789.12959	3.3
(PHT) ₅ -9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅	986.15734	-	-
олигомер 4 (DMAA)				
(PHT) ₁	C ₁₂ H ₉ NS	199.04502	199.04503	0.1
(PHT) ₂ -3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂	395.06712	395.06673	1.0
(PHT) ₂ +O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O	411.06203	411.06204	0.1
(PHT) ₂ +2O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O ₂	427.05695	427.05645	1.2
(PHT) ₃ -5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃	592.09704	592.09706	0.1
(PHT) ₃ +O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O	608.09195	608.09244	0.8
(PHT) ₃ +2O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O ₂	624.08687	624.08735	0.8
(PHT) ₃ +3O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O ₃	640.08178	640.08278	1.6
(PHT) ₄ -7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄	789.12696	-	-
(PHT) ₅ -9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅	986.15734	-	-
олигомер 4 (MeOH)				
(PHT) ₁	C ₁₂ H ₉ NS	199.04502	199.04529	1.4
(PHT) ₂ -3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂	395.06712	395.06646	1.7
(PHT) ₂ +O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O	411.06203	411.06181	0.5
(PHT) ₂ +2O-3H	C ₂₄ H ₁₅ N ₂ S ₂ O ₂	427.05695	427.05624	1.7
(PHT) ₃ -5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃	592.09704	592.09708	0.7
(PHT) ₃ +O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O	608.09195	608.09220	0.4
(PHT) ₃ +2O-5H	C ₃₆ H ₂₂ N ₃ S ₃ O ₂	624.08687	624.08758	1.1
(PHT) ₄ -7H	C ₄₈ H ₂₉ N ₄ S ₄	789.12696	-	-
(PHT) ₅ -9H	C ₆₀ H ₃₆ N ₅ S ₅	986.15734	-	-

Количества димера и тримера были рассчитаны для всех олигомеров **1-4** с помощью количественного ВЭЖХ анализа (подробная методика представлена в экспериментальной части), представлены на **Рисунке 8**. Во всех случаях количество димера превышает количество тримера. По всей видимости, в случаях олигомеров **1** и **2**, полученных химическим синтезом, оксиды димера и тримера образуются в равных количествах с димером и тримером, поскольку

используются более сильные окислители по сравнению с кислородом воздуха в случае синтеза олигомеров **3** и **4**.

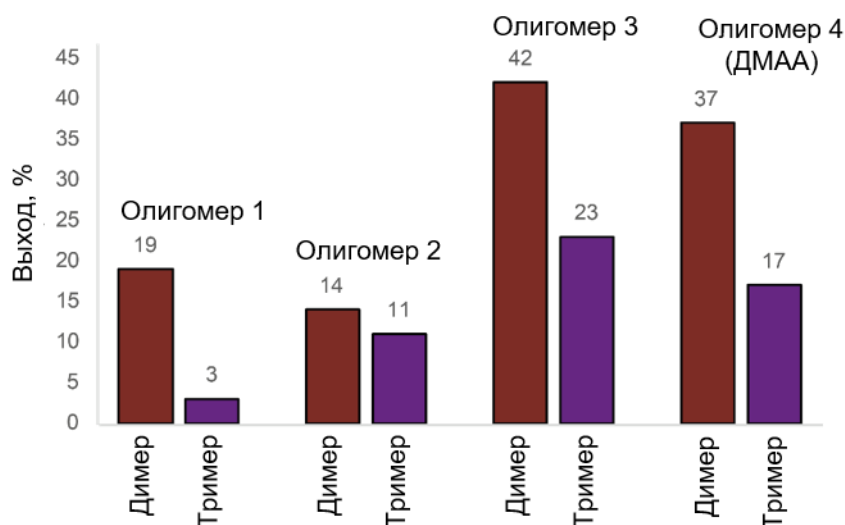


Рисунок 8. Соотношение димера и тримера в смесях олигомеров **1-4**, определенное с помощью количественного ВЭЖХ анализа.

Для всех синтезированных олигомеров и исходного фенотиазина были зарегистрированы спектры поглощения, что позволяет глубже понять отличия свойств олигомеров **РНТ** в различных условиях окисления. В спектрах **РНТ**, димера, тримера и олигомеров есть несколько интенсивных полос поглощения, разделенных на три области: 290-340 нм, 390-560 нм и 590-740 нм, как показано на **Рисунке 9**. Сравнивая спектры полученных соединений с исходным **РНТ**, было замечено появление новых максимумов поглощения. Олигомер **1**, синтезированный реакцией окислительной олигомеризации с нитратом серебра и йодом, имеет три области с максимумами при $\lambda_{\max} = 316$ нм, $\lambda_{\max} = 451$ нм и $\lambda_{\max} = 646$ нм, которые отличаются от λ_{\max} олигомера **2**. Максимум поглощения олигомера **2**, синтезированного реакцией окислительной олигомеризации с персульфатом аммония, значительно сместился в красную область. Этот результат согласуется с расширением π^* -системы, в результате чего наблюдается bathochromic shift [54].

Димер и тример имеют полосы поглощения, расположенные в диапазоне 290–665 нм с $\lambda_{\max} = 316$ и 522 нм и $\lambda_{\max} = 317$, 522 и 661 нм, соответственно. Спектры испускания с максимумами $\lambda_{\max} = 453$ (возбуждение 320 нм) и 621 нм (возбуждение 520 нм) для димера и $\lambda_{\max} = 459$ (возбуждение 320 нм) и 612 нм (возбуждение 520 нм) для тримера представлены на **Рисунках 10-11**. Энергия первого перехода в синглетное возбужденное состояние S_1 (E_{0-0}) димера была посчитана на основе данные спектров поглощения и испускания и составила приблизительно 2.12 эВ. Согласно закону ширины запрещенной зоны, уменьшение квантового выхода

люминесценции тримера при возбуждении красным светом является причиной того, что нам не удалось наблюдать пик испускания для тримера в красной области, и на основании этого посчитать E_{0-0} [181–183].

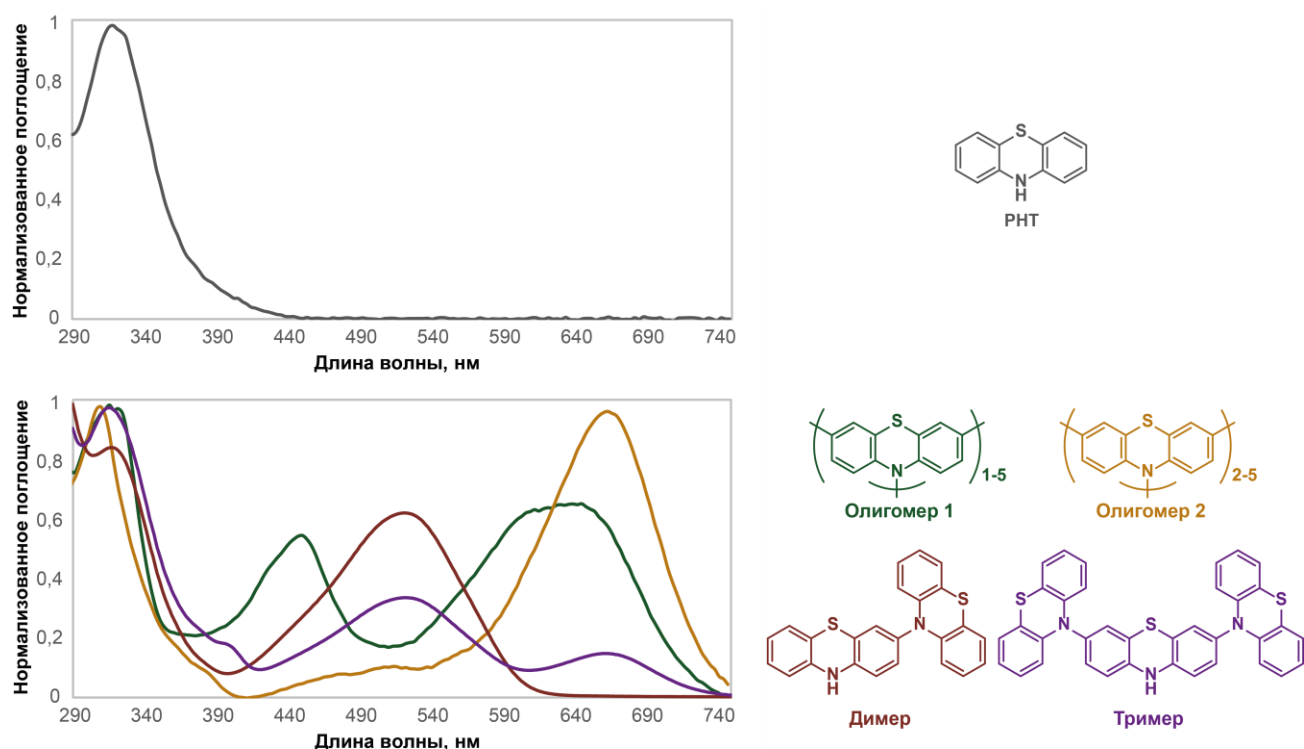


Рисунок 9. Спектры поглощения феноптиазина ($\lambda_{\text{max}} = 319$ нм), олигомера **1** ($\lambda_{\text{max}} = 316$ нм, 451 нм, 646 нм), олигомера **2** ($\lambda_{\text{max}} = 310$ нм, 664 нм), димера ($\lambda_{\text{max}} = 316$ нм, 522 нм) и тримера ($\lambda_{\text{max}} = 317$ нм, 522 нм, 661 нм) в CH_3CN . Концентрация: 5×10^{-4} М.

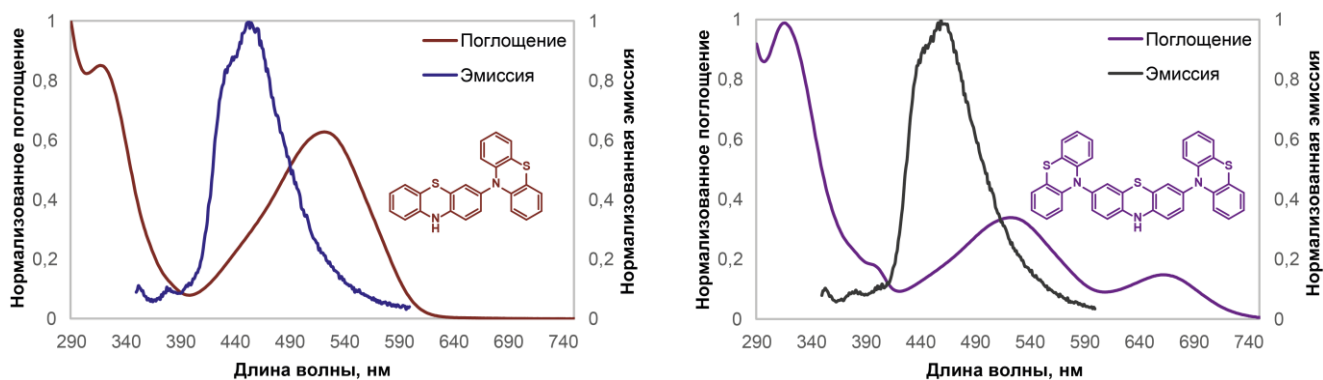


Рисунок 10. Спектры поглощения и испускания димера (слева) и тримера (справа) в CH_3CN . Концентрация: 5×10^{-4} М. Спектры испускания регистрировали при возбуждении на длине волны 320 нм. Концентрация: 5×10^{-5} М.

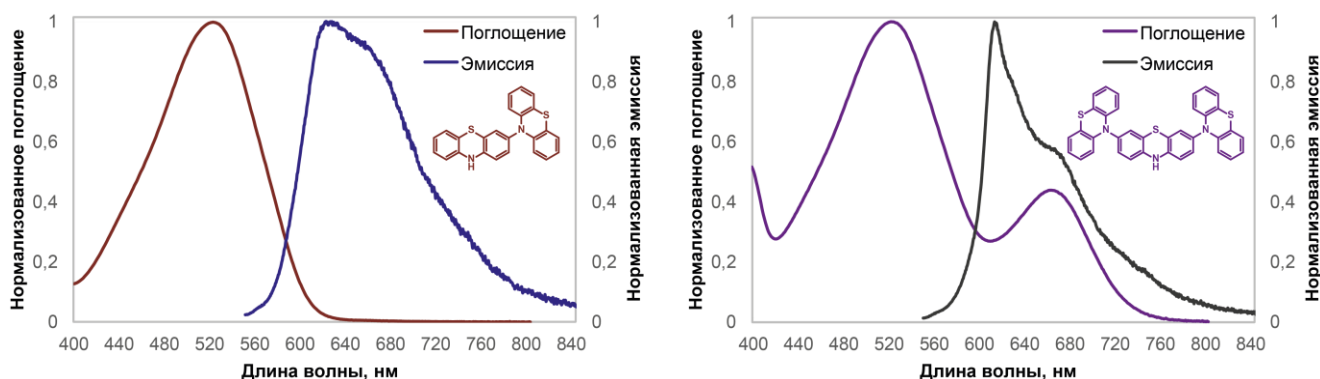


Рисунок 11. Спектры поглощения и испускания димера (слева) и тримера (справа) в CH_3CN . Концентрация: 5×10^{-4} М. Спектры испускания регистрировали при возбуждении на длине волны 520 нм. Концентрация: 1.7×10^{-4} М.

Электрохимические свойства димера и тримера были исследованы методом циклической вольтамперометрии (**Рисунки 12-13** и **Таблица 2**). Димер продемонстрировал обратимую волну окисления с потенциалом полуволны 0.45 В (относительно НКЭ), что указывает на то, что электронодонорный фенотиазиновый фрагмент снижает окислительный потенциал по сравнению с **РНТ**, у которого потенциал 0.76 В (относительно НКЭ) [184]. В результате димер легче окисляется, что согласуется с литературными данными [185]. Напротив, тример продемонстрировал необратимую волну окисления с окислительным потенциалом 0.90 В (относительно НКЭ). Этот сдвиг, вероятно, является результатом нарушения делокализации, характерной для скрученных молекулярных структур [54, 186].

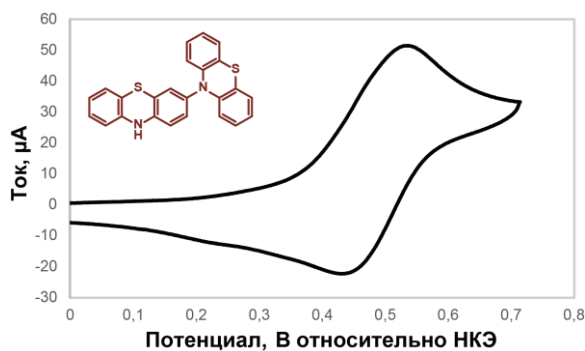


Рисунок 12. ЦВА-кривая окисления димера (концентрация: 1.2×10^{-3} М в CH_3CN). Условия эксперимента: рабочий электрод – стеклоуглерод; противоэлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

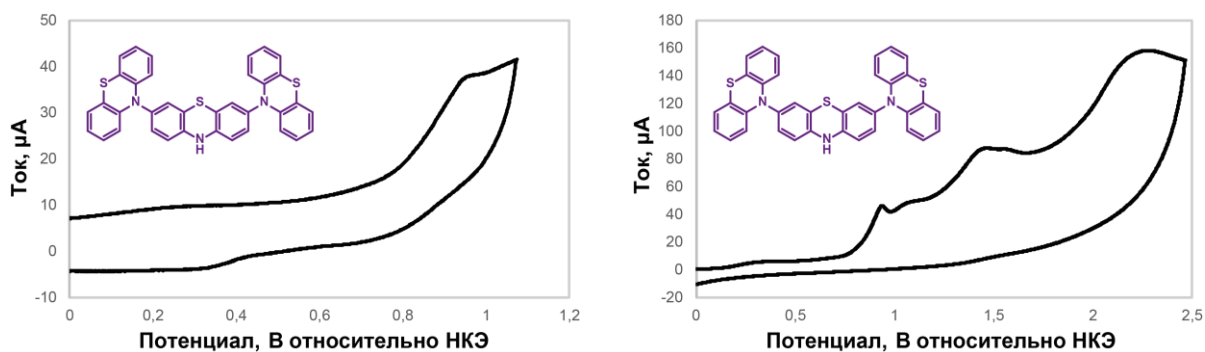


Рисунок 13. ЦВА-кривые окисления тримера (концентрация: 1.2×10^{-3} М в CH_3CN). Условия эксперимента: рабочий электрод – стеклоуглерод; противозлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

На основании электрохимических результатов и данных УФ-видимой спектроскопии, был рассчитан потенциал восстановления димера в возбужденном состоянии, который составил -1.67 В (относительно НКЭ), соответственно, димер имеет более низкую восстановительную способность, чем **РНТ** (-2.29 В относительно НКЭ). Таким образом, изменение условий олигомеризации фенотиазина позволяет эффективно настраивать оптические и окислительно-восстановительные свойства.

Таблица 2. Оптические и электрохимические свойства фенотиазина, димера и тримера в CH_3CN .

№	Соединение	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	E_{00} , эВ ^a	E^{ox} , В	$E(\text{PC}^{+\cdot}/\text{PC}^*)^e$, В
1.	Фенотиазин	319	457[184]	3.05[184]	+0.76 ^b [184]	-2.29
2.	Димер	316, 522	453, 621	2.12	+0.45 ^b	-1.67
3.	Тример	317, 522, 661	459, 612	<1.88	+0.90	>-0.98

^a $E_{00} = 1240 \text{ В} \times \text{нм} / \lambda$ (λ , нм – пересечение нормализованных спектров поглощения и испускания)

^b $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$.

^e $E(\text{PC}^{+\cdot}/\text{PC}^*) = E_{\text{p}}^{\text{ox}} - E_{00}$ (эВ приравнивается к В для элементарного заряда).

В рамках исследования превращений ФК было проведено сравнение спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исходного **РНТ**, олигомера **3** и реакционной смеси **РНТ** и бензиламина до облучения и после облучения УФ светодиодами (**Рисунок 14**). Интересно, что спектр ЭПР, полученный для олигомера **3** без облучения, указывает на наличие радикального соединения. В связи с этим можно предположить, что свойства олигомера **3** отличаются от исходного **РНТ**, что может влиять на каталитическую активность. Оптические и электрохимические свойства **РНТ** и олигомерных форм представлены в **Таблице 2**. Полученные результаты подчеркивают критическую роль структурных модификаций в модуляции оптических, окислительно-восстановительных и каталитических свойств.

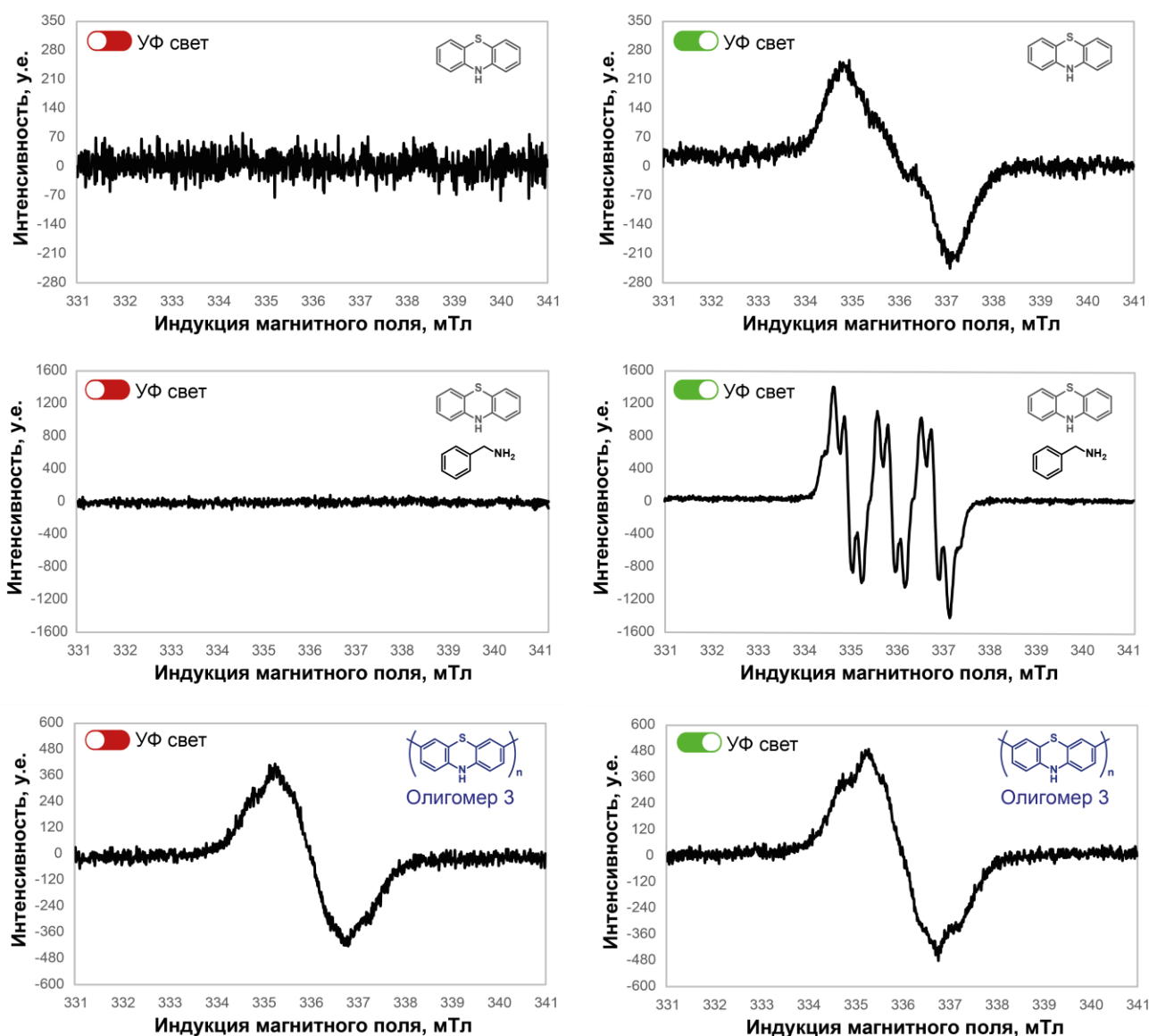


Рисунок 14. Спектры ЭПР фенотиазина, смеси фенотиазина с бензиламином (20 мкл) и олигомера **3** до (слева) и после облучения УФ-светом (365 нм) (справа).

С целью изучения каталитических свойств полученных олигомеров были использованы самодельные фотореакторы с различными длинами волн светодиодов (УФ – 365 нм, фиолетовые – 405 нм, синие – 450 нм, зеленые – 520 нм, красные – 650 нм). Фотографии светодиодов показаны на **Рисунке 15**, а их характеристики описаны в экспериментальной части.

В качестве модельной системы для оценки каталитической эффективности при разных условиях облучения использовали реакцию окислительного сочетания бензиламина (**Схема 61**, **Таблица 3**). На первом этапе были проведены контрольные эксперименты без света и катализатора, которые показали, что реакция протекает только при облучении и в присутствии катализатора.

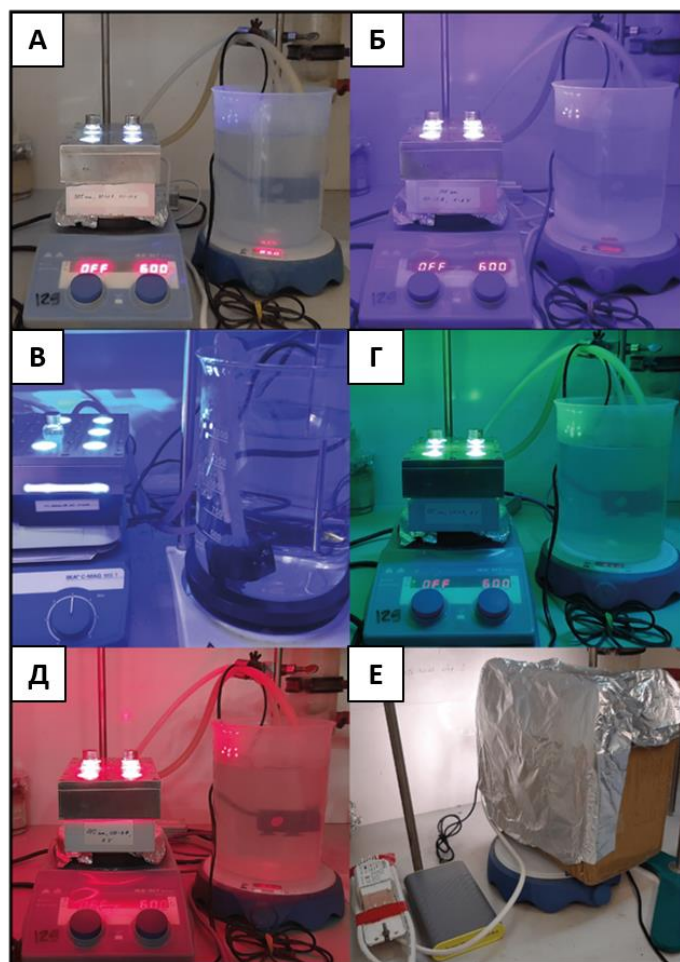


Рисунок 15. Фотореакторы с различными источниками света, использованные в работе: УФ 370 нм светодиоды (А), фиолетовые 405 нм светодиоды (Б), синие 440 нм светодиоды (В), зеленые 520 нм светодиоды (Г), красные 650 нм светодиоды (Д) и компактные люминесцентные лампы (Е).

На следующем этапе были проведены эксперименты по оптимизации реакции фотоокислительного сочетания бензиламина (**Таблица 4**). Наиболее подходящими светодиодами для проведения реакции с фенотиразином оказались источники с длинами волн 365 нм и 405 нм, что согласуется с данными поглощения с максимумом в УФ области. Использование компактной люминесцентной лампы (КЛЛ) видимого света оказалось малоэффективным. КЛЛ обладает широким спектром испускания от УФ до красного диапазона, а УФ-излучение преобразуется в видимый свет (400-600 нм) за счет люминофора, нанесенного на внутреннюю поверхность, поэтому реакционная смесь слабо поглощает свет от КЛЛ. Использование толуола, хлороформа, ДМСО и метанола в качестве растворителя привело к снижению выхода продукта, а в ДМАА реакция протекала с выходом 23%. При увеличении времени реакции до 18 часов выход продукта составил 55%, а при предварительном продувании реакционной смеси кислородом и проведении реакции с кислородным шариком удалось добиться выхода в 85%.

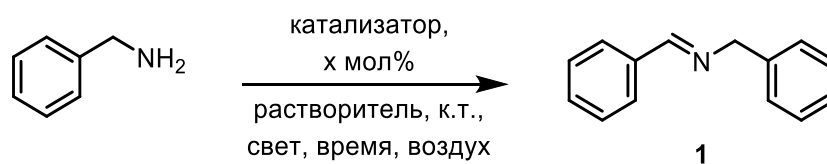


Схема 61. Модельная реакция фотоокислительного сочетания бензиламина.

Таблица 3. Контрольные эксперименты для реакции фотоокислительного сочетания бензиламина.^a

№	Катализатор	Свет	Время, ч	Растворитель	Выход ^b 1, %
1.	Фенотиазин	Без света	18	ДМФА	0
2.	Фенотиазин	Солнечный свет	18	ДМФА	0
3.	Без катализатора	365 нм	18	ДМФА	2

^aУсловия реакции: бензиламин (0.5 ммоль), катализатор (5 мол%, 0.025 ммоль), ДМФА (2 мл).

^bВыход продукта определяли методом ГХ-МС.

Таблица 4. Оптимизация реакции фотоокислительного сочетания бензиламина.^a

№	Катализатор (мол%)	Свет	Время, ч	Растворитель	Выход ^b 1, %
1.	Фенотиазин (5)	КЛЛ	18	ДМФА	10
2.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	ДМФА	19
3.	Фенотиазин (5)	405 нм	4	ДМФА	15
4.	Фенотиазин (5)	440 нм	4	ДМФА	11
5.	Фенотиазин (5)	520 нм	4	ДМФА	5
6.	Фенотиазин (5)	650 нм	4	ДМФА	5
7.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	1,4-диоксан	18
8.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	CH ₃ CN	16
9.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	Толуол	9
10.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	ТГФ	18
11.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	ДМАА	23
12.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	MeOH	2
13.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	CHCl ₃	0
14.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	ДМСО	9
15.	Фенотиазин (5)	365 нм	4	Этилацетат	16
16.	Фенотиазин (5)	365 нм	18	ДМАА	55
17.	Фенотиазин (5)	365 нм	18	ДМАА	85 ^c
18.	Фенотиазин (3)	365 нм	4	ДМФА	18
19.	Фенотиазин (2)	365 нм	4	ДМФА	17
20.	Фенотиазин (1)	365 нм	4	ДМФА	14

^aУсловия реакции: бензиламин (0.5 ммоль), фенотиазин (x мол%), растворитель (2 мл). ^bВыход продукта определяли методом ГХ-МС. ^cВ атмосфере O₂ (шарик с O₂).

Скрининг полученных олигомерных катализаторов и реакционных условий окислительного сочетания бензиламина показал, что использование КЛЛ оказалось малоэффективным для всех рассмотренных ФК (**Таблица 5**). Хотя олигомеры **1** и **2** обладают полосами поглощения в видимой области, широкий профиль поглощения, отсутствие линзы с фокусировкой и принципиально другая конструкция фотореактора, в котором большое количество света рассеивается, послужили причиной низкой эффективности процесса. При использовании 365 нм светодиодов в качестве источников света все ФК, кроме олигомера **2**, продемонстрировали близкую активность с выходами продукта **1** от 23% до 34%. Различия между олигомерами стали более выраженными при облучении 405 нм и 440 нм светодиодами: наибольшие выходы были достигнуты при использовании димера и тримера (57% и 48%, соответственно). При облучении зеленым светом (520 нм) тример проявил отличную активность с выходом 43% за 4 ч, в то время как фенотиазин позволил получить продукт с выходом лишь 5%. Одна из причин различий в каталитической активности – отличия в характеристиках поглощения олигомеров по сравнению с **РНТ**. Кроме того, димер и его оксид (также выделенный с помощью ВЭЖХ) демонстрируют близкие каталитические показатели: выходы имина составили 22% и 24%, соответственно, что указывает на возможный вклад обеих форм в суммарную активность; в неокислительных условиях различия могли бы проявиться сильнее, как было показано в литературе [187].

Предварительное облучение **РНТ** 365 нм светодиодами в присутствии окислителей или без них (подробная методика описана в экспериментальной части для олигомеров **3** и **4**) привело к формированию «коктейля» фотокатализаторов, состоящем, в основном, из димера, тримера и их оксидов. В полученную смесь добавили бензиламин и проводили реакцию уже при облучении светодиодами с длиной волны 520 нм. Примечательно, что такая активация позволила существенно улучшить эффективность каталитической системы по сравнению с исходным **РНТ**, повышая выход имина **1** до 18% (по сравнению с 5% для **РНТ**) и демонстрируя преимущества превращений фотокатализатора для расширения спектра эффективного света. Даже при облучении красным светом (650 нм) реакция шла в присутствии олигомеров **1** и **2**, давая 16% и 12% выход продукта **1**, соответственно, хотя исходный фенотиазин оказался непригодным для проведения реакции в этих условиях. Таким образом, все изученные формы олигомеров обладают каталитической активностью в модельной реакции.

Таблица 5. Подбор катализаторов для реакции фотоокислительного сочетания бензиламина.^a

№	Катализатор	Свет	Время, ч	Выход ^b 1 , %
1.	Фенотиазин	КЛЛ	18	12
2.	Олигомер 1	КЛЛ	18	16
3.	Олигомер 2	КЛЛ	18	14

4.	Олигомер 3	КЛЛ	18	13
5.	Фенотиазин	365 нм	4	23
6.	Олигомер 1	365 нм	4	32
7.	Олигомер 2	365 нм	4	16
8.	Олигомер 3	365 нм	4	29
9.	Димер	365 нм	4	34
10.	Тример	365 нм	4	32
11.	Фенотиазин	405 нм	4	12
12.	Олигомер 1	405 нм	4	33
13.	Олигомер 2	405 нм	4	16
14.	Олигомер 3	405 нм	4	19
15.	Димер	405 нм	4	57
16.	Тример	405 нм	4	48
17.	Фенотиазин	440 нм	4	11
18.	Олигомер 1	440 нм	4	25
19.	Олигомер 2	440 нм	4	18
20.	Олигомер 3	440 нм	4	13
21.	Фенотиазин	520 нм	4	5
22.	Фенотиазин с H ₂ O ₂	520 нм	4	5
23.	Олигомер 4	520 нм	4	12
24.	Облученный с O ₂ олигомер 4	520 нм	4	17
25.	Облученный с H ₂ O ₂ олигомер 4	520 нм	4	17
26.	Облученный с персульфатом аммония олигомер 4	520 нм	4	18
27.	Олигомер 1	520 нм	4	13
28.	Олигомер 2	520 нм	4	27
29.	Олигомер 3	520 нм	4	7
30.	Димер	520 нм	4	22
31.	Оксид димера	520 нм	4	24
32.	Тример	520 нм	4	43
33.	Фенотиазин	650 нм	4	2
34.	Олигомер 1	650 нм	4	16
35.	Олигомер 2	650 нм	4	12
36.	Олигомер 3	650 нм	4	6

^aУсловия реакции: бензиламин (0.5 ммоль), катализатор (5 мол%, 0.025 ммоль), ДМАА (2 мл).

Условия реакции для димера и тримера были следующими: бензиламин (0.1 ммоль), катализатор (5 мол%, 0.005 ммоль) и ДМАА (2 мл). ^bВыход продукта определяли методом ГХ-МС.

Таблица 6. Оптимальные условия для реакции фотоокислительного сочетания бензиламина.^a

№	Катализатор	Свет	Время, ч	Выход ^b 1, %
1.	Фенотиазин	365 нм	18	85
2.	Олигомер 1	365 нм	18	99

3.	Олигомер 2	365 нм	18	99
4.	Олигомер 3	365 нм	18	95
5.	Олигомер 4	365 нм	18	99
6.	Димер	365 нм	18	99
7.	Тример	365 нм	18	99
8.	Олигомер 1	405 нм	18	99
9.	Олигомер 1	440 нм	18	99
10.	Фенотиазин	520 нм	26	6
11.	Олигомер 2	520 нм	26	96
12.	Олигомер 4	520 нм	26	70
13.	Димер	520 нм	26	99
14.	Тример	520 нм	26	99
15.	Олигомер 1	650 нм	36	99
16.	Олигомер 2	650 нм	36	83
17.	Тример	650 нм	36	99

^aУсловия реакции: бензиламин (0.5 ммоль), катализатор (5 мол%, 0.025 ммоль), ДМАА (2 мл), кислород. Условия реакции для димера и тримера были следующими: бензиламин (0.1 ммоль), катализатор (5 мол%, 0.005 ммоль), ДМАА (2 мл) и кислород. ^bВыход продукта определяли методом ГХ-МС.

Каталитическая активность полученных фотокатализаторов была также оценена при увеличенных временах реакции (18 ч) и в присутствии кислорода, т.е. в условиях, в которых удалось добиться выхода в 85% для фенотиазина и при облучении 365 нм светодиодами (**Таблица 6**). Олигомер **1** эффективно работает во всем диапазоне длин волн 365–650 нм, обеспечивая 99% выхода продукта. Олигомер **2** эффективно катализирует реакцию при облучении 365 нм и 520 нм. В случае димера наилучшие результаты наблюдались при облучении 365 и 520 нм, а для тримера – при облучении 365, 520 и 650 нм с выходами имина до 99%, что согласуется с данными спектров поглощения. Олигомер **4**, который был получен предварительным облучением фенотиазина при 365 нм, превосходит **РНТ** при 520 нм (70% против 6%). Эти данные показывают, что активация **РНТ** расширяет его применимость как фотокатализатора в видимой области.

При использовании олигомера **2** в фотоокислительном гетеросочетании бензиламина и бутиламина (**Схема 62**) при облучении зеленым (520 нм) и красным (650 нм) светом выходы целевого продукта **2** составили 78% и 61%, соответственно (**Таблица 7**). Активация **РНТ** УФ-светом с образованием олигомера **4** заметно увеличила его каталитическую активность. Проведение реакции с олигомером **4** позволило добиться 35% выхода продукта при облучении зеленым и 22% при облучении красным светом, в то время как исходный **РНТ** был практически

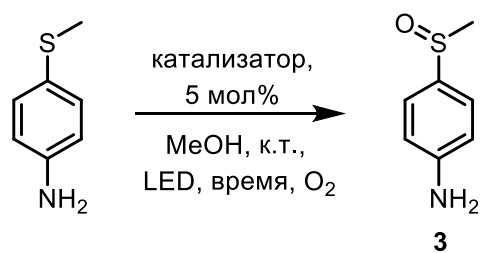


Схема 63. Модельная реакция окисления сульфидов.

Таблица 8. Подбор катализаторов для реакции окисления сульфидов.^a

№	Катализатор	Свет	Время, ч	Выход ^б 3, %
1.	-	Без света	24	0
2.	-	520 нм	24	4
3.	Фенотиазин	520 нм	24	5
4.	Олигомер 2	520 нм	24	60
5.	Олигомер 4	520 нм	24	36
6.	Фенотиазин	650 нм	48	2
7.	Олигомер 2	650 нм	48	52
8.	Олигомер 4	650 нм	48	30
9.	Тример	650 нм	48	57

^aУсловия реакции: 4-(метилтио)анилин (0.25 ммоль), катализатор (5 мол%, 0.0125 ммоль), MeOH (2 мл), кислород. Условия реакции для тримера: 4-(метилтио)анилин (0.1 ммоль), катализатор (5 мол%, 0.005 ммоль), MeOH (2 мл) и кислород. ^бВыход продукта определяли методом ЯМР ¹H с использованием 1,4-динитробензола в качестве стандарта.

Различные олигомерные производные фенотиазина эффективно катализируют окислительное сочетание аминов и окисление сульфидов при широком диапазоне длин волн. Продукты **1-3** были выделены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (выходы 58-94%, методики представлены в экспериментальной части). Фотокаталитические системы на основе фенотиазина имеют «коктейльную» природу, что необходимо учитывать для выявления факторов, определяющих эффективность фотокатализатора.

Чтобы глубже понять механизм превращения фенотиазина под действием УФ света, был проведен масс-спектрометрический мониторинг в режиме *operando* (подробная методика описана в экспериментальной части). Для этого растворы фенотиазина с радикальной ловушкой ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) в ДМАА и метаноле (как в условиях реакций фотоокислительного сочетания аминов и окисления сульфидов) были приготовлены и помещены в пробирку Шленка, из которой по капилляру реакционная смесь подавалась в ионизационную камеру масс-спектрометра под давлением кислорода. Пробирка устанавливалась над светодиодом с длиной волны 365 нм. Вначале регистрировали масс-спектры в режиме положительных ионов при выключенном светодиоде, а затем продолжили регистрацию, включив его.

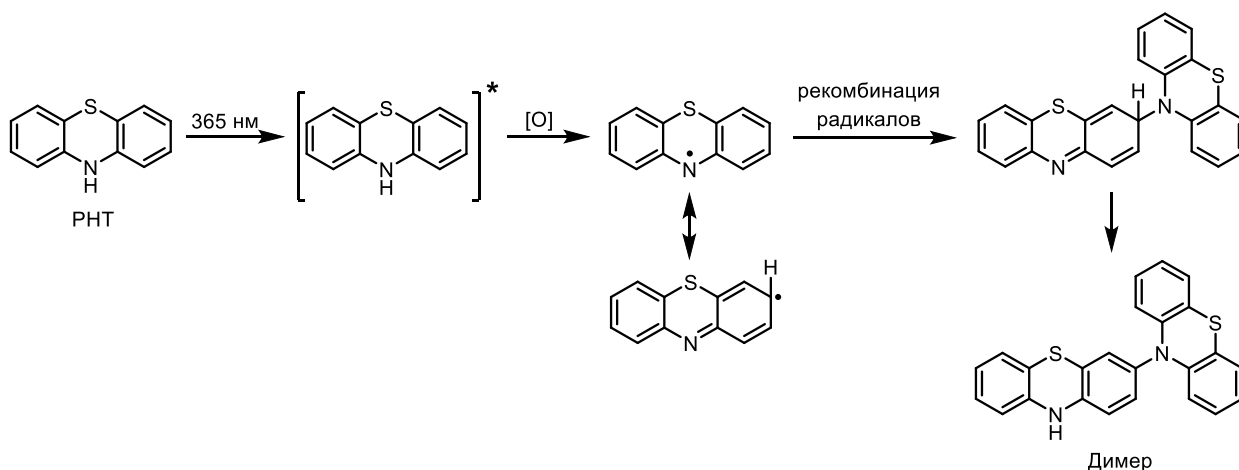


Схема 64. Предполагаемый механизм окислительной олигомеризации фенотиазина (**РНТ**).

При облучении пробирки Шленка с раствором фенотиазина и ТЕМРО в ДМАА или метаноле были обнаружены интермедиаты с m/z 355.18 и m/z 371.17, соответствующие предполагаемым аддуктам фенотиазина с ТЕМРО и оксида фенотиазина с ТЕМРО, которые показаны на **Рисунках 16-17**. В отсутствие света эти ионы не наблюдались, что доказывает ключевую роль света в образовании реакционноспособных интермедиатов. На основании полученных данных нами был предложен механизм окислительной олигомеризации фенотиазина под действием УФ облучения (**Схема 64**).

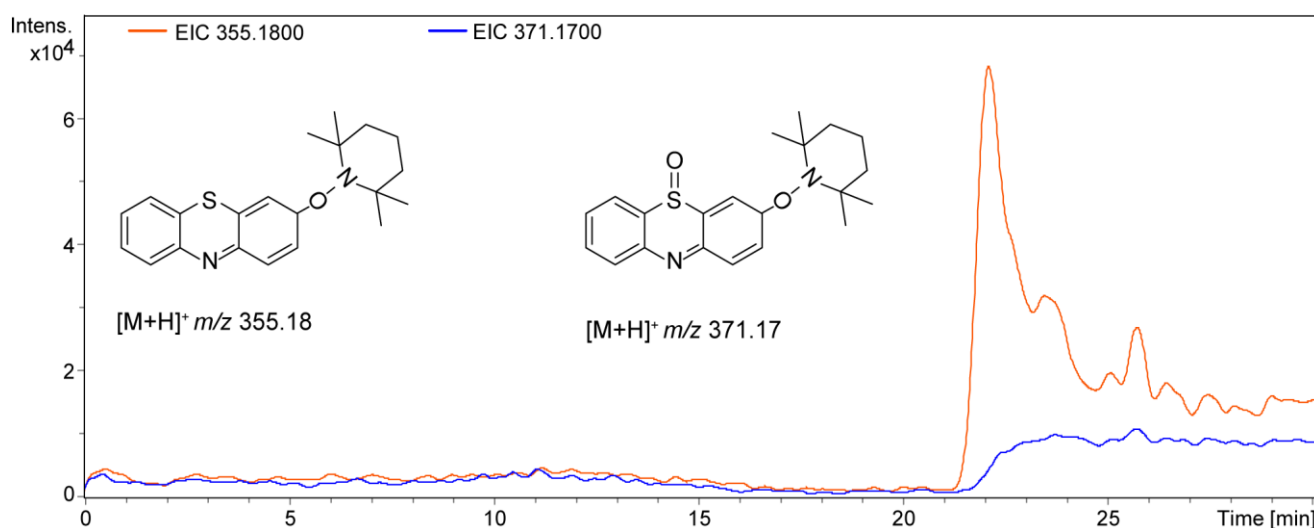


Рисунок 16. Хроматограммы по выделенному иону для предполагаемых аддуктов фенотиазина с ТЕМРО в ДМАА, m/z 355.18 (оранжевый) и m/z 371.17 (синий).

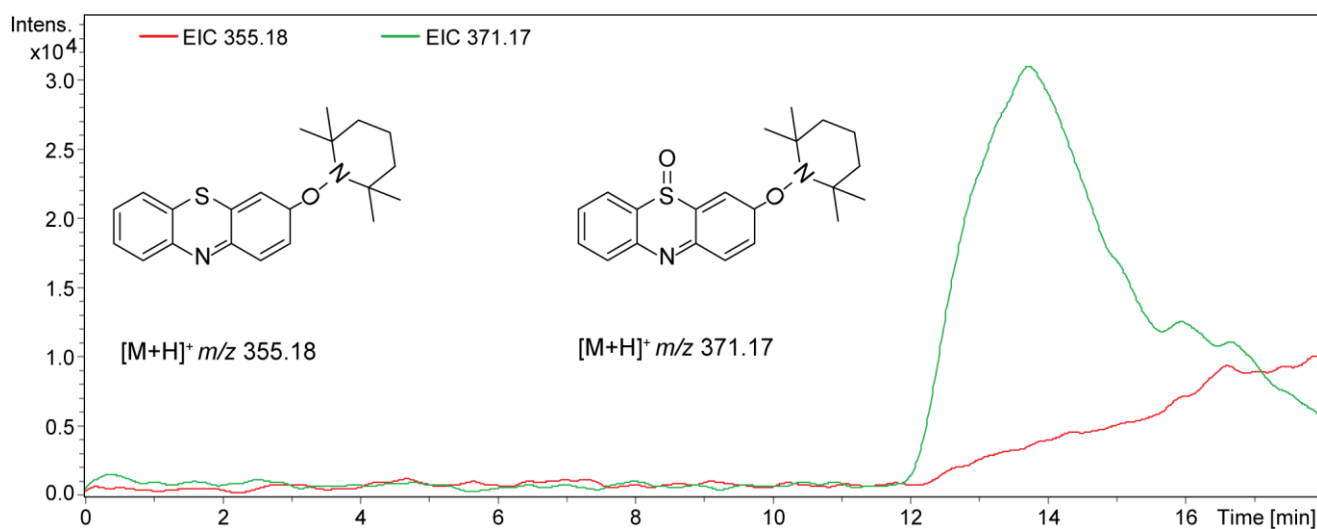


Рисунок 17. Хроматограммы по выделенному иону для предполагаемых аддуктов феноптиазина с ТЕМРО в MeOH, m/z 355.18 (красный) и m/z 371.17 (зеленый).

Основным результатом данного исследования является расширение представлений о механизме работы органических фотокатализаторов. В работе было показано, что превращения фотокатализаторов под действием света могут привести не к потере эффективности, а, наоборот, к улучшению каталитических свойств и расширению практического применения. На примере феноптиазина, было обнаружено, что под действием света происходит продуктивная трансформация с образованием «коктейля» фотокатализаторов – димеров, тримеров, олигомеров и их оксидов. Образование олигомеров, подтвержденное данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, не приводит к деградации, а представляет собой ключевой механизм, лежащий в основе улучшенной каталитической активности системы в реакциях фотоокислительного сочетания аминов и окисления сульфидов. «Коктейль» фотокатализаторов обладает совершенно иными фотофизическими и окислительно-восстановительными свойствами по сравнению с исходным РНТ, что позволяет проводить фотохимические реакции при облучении различными источниками света – от УФ до красного диапазона спектра.

Подобное поведение может быть характерно для широкого круга органических фотокатализаторов, которые, как известно, подвержены фотодеградации. Вместо того чтобы бороться с нестабильностью, перспективной стратегией становится целенаправленная разработка фотокатализаторов, способных к контролируемым трансформациям в активные формы, что открывает путь к созданию нового поколения адаптивных каталитических систем. Таким образом, превращения ФК под действием света позволяют системе эффективно использовать энергию фотонов, что значительно повышает универсальность, экологичность и эффективность фотохимической реакции.

2.2 Фотоактивные комплексы Pd/NHC с фенотиазиновым фрагментом

Следующим логичным шагом нашего исследования стало изучение влияния фенотиазинового фрагмента на свойства других фотокаталитических систем. Как было отмечено в литературном обзоре, металлофоторедокс катализ, объединяющий преимущества фоторедокс и металлокомплексного катализа, обладает уникальной реакционной способностью и огромным синтетическим потенциалом для получения функциональных материалов и лекарств, а также их модификации на поздних стадиях. Поэтому было решено разработать новый однокомпонентный фотокатализатор на основе фенотиазина и комплекса переходного металла. В качестве металла для такого катализатора был выбран палладий. Катализаторы на его основе открывают доступ к конструированию различных химических связей, однако большинство реакций с ними требуют повышенных температур. В свою очередь, разработка металлофоторедокс катализатора на основе палладия позволила бы проводить реакции при комнатной температуре, что значительно снижает затраты на энергию и повышает экономичность процесса. Кроме того, реакционная способность палладия при облучении недостаточно изучена в литературе, что дает большое пространство для исследований [188–192].

Нашей задачей стало придание фотоактивных свойств широко зарекомендовавшей себя каталитической системе на основе Pd/NHC комплексов. Для этого был целенаправленно синтезирован ряд новых комплексов палладия, в которых классический Pd/NHC фрагмент ковалентно связан с фотоактивным фенотиазиновым фрагментом в одной структуре (**Схема 65**). С целью всесторонней оценки влияния строения на свойства в этих структурах были протарированы объемные заместители при имидазоле, лиганды при палладии, заместители при фенотиазине. Отдельное внимание было уделено способу связывания фотоактивного фрагмента с металлокомплексом – либо через гибкий метиленовый мостик, либо через жесткое бензольное кольцо, что может существенно влиять на процессы переноса энергии и электрона.

Предварительные эксперименты показали, что некоторые из новых Pd/NHC комплексов имеют многообещающую активность в ряде модельных химических превращений, что расширяет потенциал их применения. Однако комплексное изучение всех полученных соединений, включая оптические и электрохимические исследования, подбор различных модельных реакций, анализ каталитической активности и установление различных возможных механизмов реакций, представляет собой масштабную задачу, выходящую далеко за рамки данной диссертационной работы. В связи с этим для углубленного изучения были отобраны комплексы **Pd-1Б** и **Pd-2Б**, которые проявили наилучшую каталитическую активность в модельной фотохимической реакции амидирования, что делает их наиболее подходящими кандидатами для первичных исследований нового класса фотоактивных Pd/NHC комплексов.

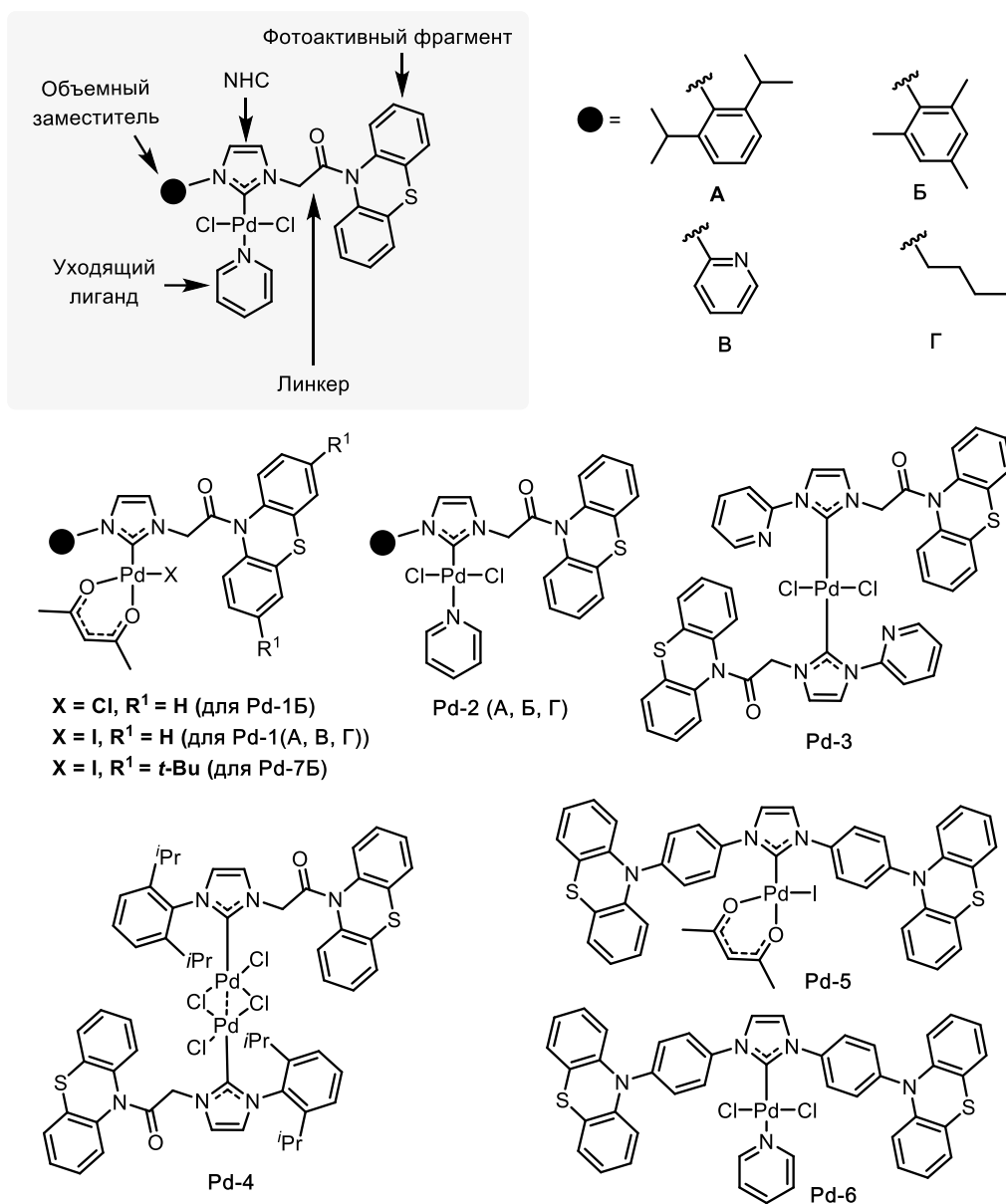


Схема 65. Структуры новых фотоактивных Pd/NHC комплексов.

На первом этапе из фенойтиазина было синтезировано производное **4** по реакции ацилирования с хлорацетилхлоридом, а из мезитиламина **5** – производное имидазола **6** по реакции конденсации с глиоксалем (Схема 66). Затем была проведена реакция алкилирования с соединением **6**, и новое соединение **7** было получено с выходом 88%. Соль **7** в процессе реакции выпадала с осадок, что значительно упрощало процедуру, и выделение целевого продукта заключалось в фильтрации с последующей промывкой и сушкой. Наконец, полученный пролиганд NHC **7** давал целевые фотоактивные комплексы Pd/NHC при смешивании с источниками палладия. При использовании ацетилацетоната палладия в качестве источника металла комплекс **Pd-1Б** был синтезирован с выходом 75%, а при использовании комбинации хлорида палладия, карбоната калия и пиридина комплекс **Pd-2Б** – с выходом 85%. Структура комплекса **Pd-1Б** была подтверждена рентгеноструктурным анализом (Рисунок 18).

Примечательно, что предложенные методики не требовали дорогостоящих прекурсоров и сложных условий проведения процесса, что делает их доступными для большинства синтетических лабораторий.

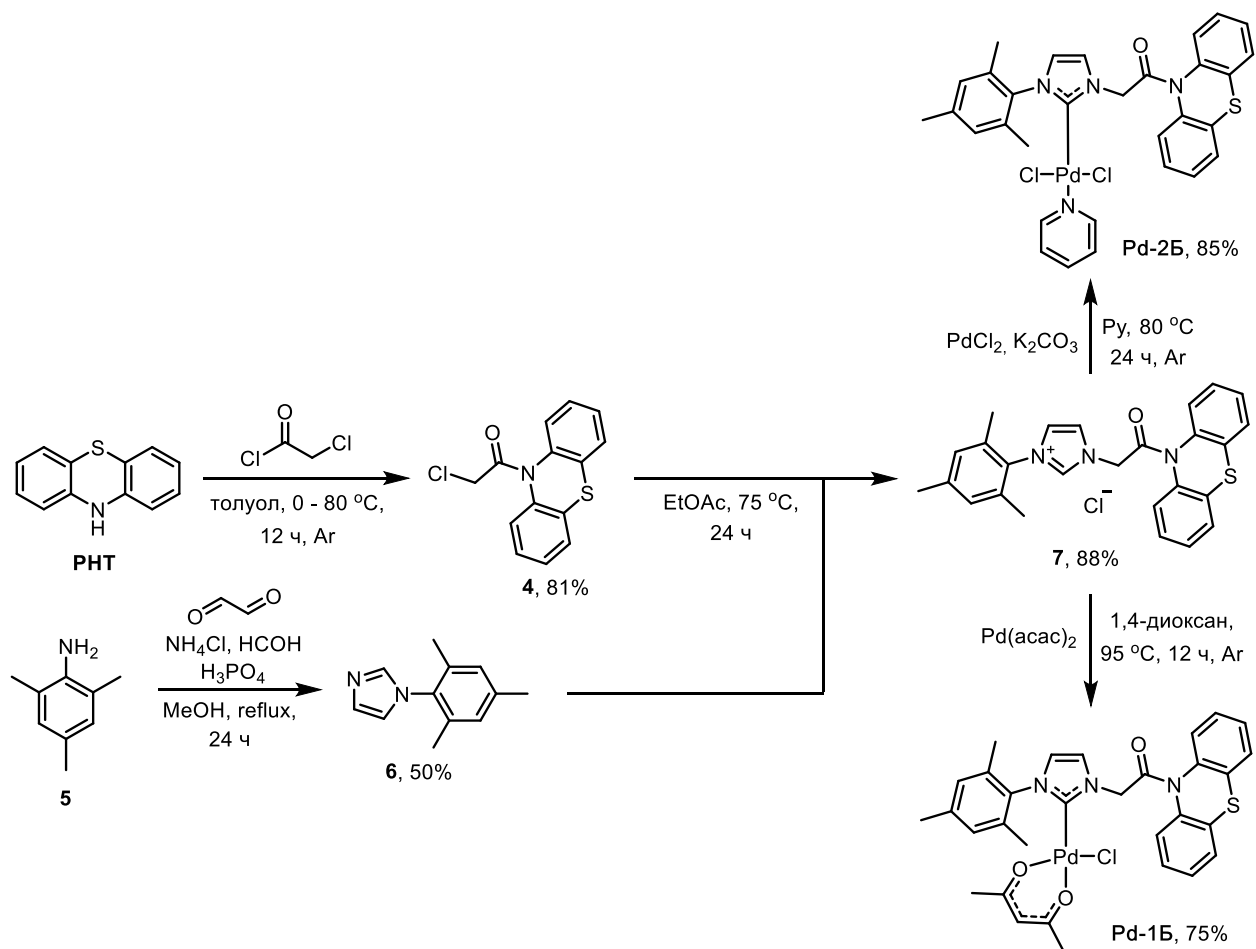


Схема 66. Общая схема синтеза комплексов **Pd-1Б** и **Pd-2Б**.

На следующем этапе нами были изучены фотофизические характеристики комплексов **Pd-1Б** и **Pd-2Б** (Рисунки 19-21, Таблица 9). В растворе MeCN оба комплекса сильно поглощают свет в диапазоне 200-360 нм; низкоэнергетические полосы максимумов расположены при 330 нм для комплекса **Pd-1Б** и при 324 нм для комплекса **Pd-2Б** (Рисунки 19-20). Максимальные молярные коэффициенты экстинкции (ϵ) для этих полос составляют $5460 \text{ M} \times \text{см}^{-1}$ (комплекс **Pd-1Б**) и $2770 \text{ M} \times \text{см}^{-1}$ (комплекс **Pd-2Б**), что свидетельствует о меньшей вероятности перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (основное и первое возбужденное синглетное состояние) для комплекса **Pd-2Б**, что может отразиться на его каталитической активности. Это согласуется с расчетными значениями силы осциллятора (f), которые отличаются примерно на порядок.

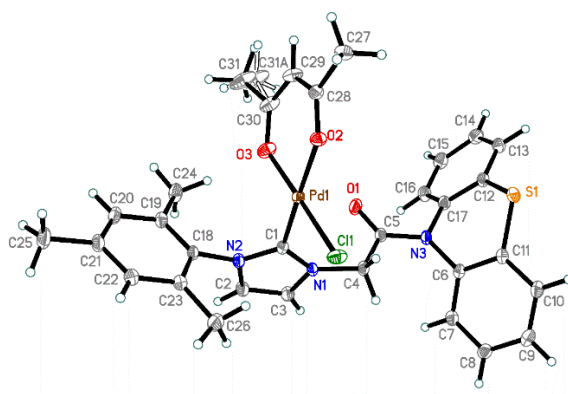


Рисунок 18. Структура соединения **Pd-1Б**, полученная методом рентгеноструктурного анализа.

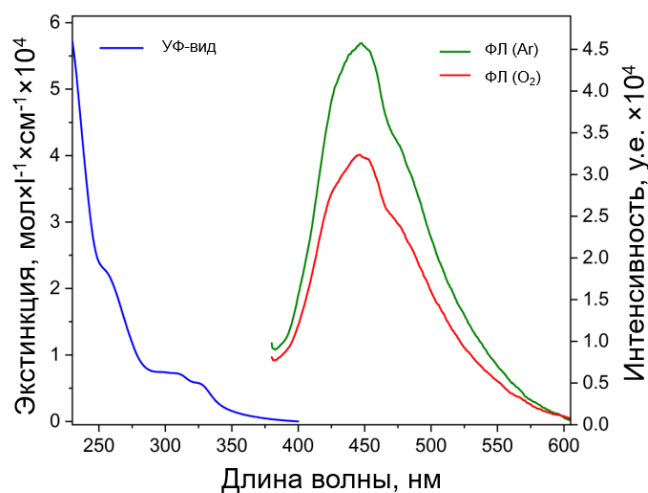


Рисунок 19. Спектры поглощения и испускания (фотолюминесценция, ФЛ) для комплекса **Pd-1Б** при возбуждении излучением с длиной волны 320 нм.

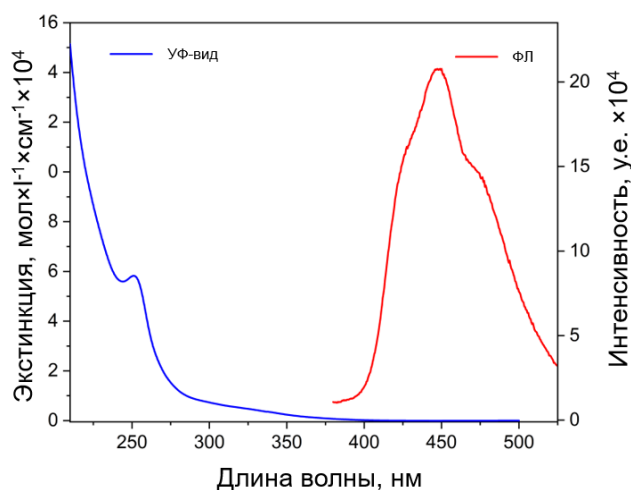


Рисунок 20. Спектры поглощения и испускания (фотолюминесценция, ФЛ) для комплекса **Pd-2Б** при возбуждении излучением с длиной волны 320 нм.

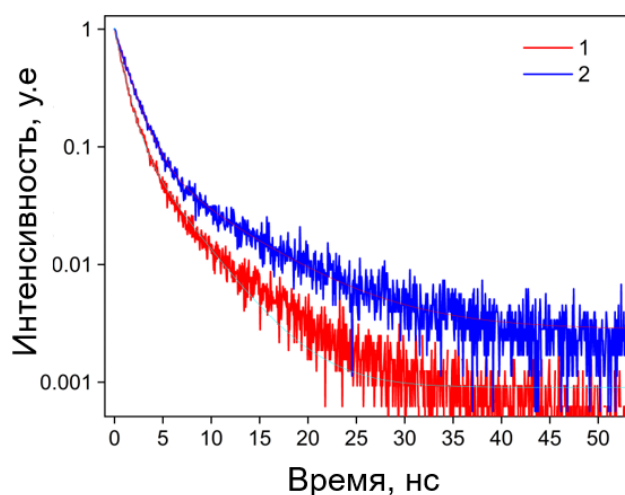


Рисунок 21. Затухание люминесценции, зарегистрированное при возбуждении излучением с длиной волны 340 нм для комплекса **Pd-2Б** (1) и комплекса **Pd-1Б** (2).

Интенсивность испускания у обоих соединений слабая, с центром около 450 нм; полная ширина пика на полувысоте (FWHM) составляет 91 нм для комплекса **Pd-1Б** и 75 нм для комплекса **Pd-2Б**. В бескислородном растворе (продувка Ar) интенсивность испускания возрастает примерно на 30%, что указывает на фосфоресцентную природу сигнала. Большие значения стоксовых сдвигов – 7900 см^{-1} и 8590 см^{-1} – также подтверждают этот вывод. Соединения демонстрируют биэкспоненциальные затухания люминесценции со временем жизни в наносекундном диапазоне (**Рисунок 21**): быстрая компонента ($\sim 1.0\text{-}1.5$ нс) может соответствовать флуоресценции, тогда как вторая компонента имеет время жизни 7.5 нс для комплекса **Pd-1Б** и 4.0 нс для комплекса **Pd-2Б** и, вероятно, связана с релаксацией триплетного состояния (фосфоресценция). Быстрая фосфоресценция может быть связана с безызлучательной многоступенчатой релаксацией, обусловленной нежесткой структурой молекулы.

Таблица 9. Фотофизические параметры соединений **Pd-1Б** и **Pd-2Б**: длина волны максимума поглощения для низкоэнергетической полосы (λ_{abs}), максимальная молярная экстинкция для этой полосы (ϵ), сила осциллятора (f), длина волны максимума эмиссии (λ_{em}), стоксов сдвиг ($\Delta\nu$), времена жизни люминесценции с соответствующими амплитудами (A_i) и среднее время жизни (τ_{ave}).

Соединение	λ_{abs} (нм)	$\epsilon \times 10^3$ ($\text{мол} \times \text{л}^{-1} \times \text{см}^{-1}$)	f	λ_{em} (нм)	$\Delta\nu$ (см^{-1})	τ_1 (нс)	τ_2 (нс)	A_1	A_2	τ_{ave} (нс)
Pd-1Б	330	5460	0.57	447	7930	1.5	7.5	0.9	0.1	2.1
Pd-2Б	324	2770	0.07	449	8590	1.0	4.0	0.88	0.15	1.4

На следующем этапе была исследована каталитическая активность полученных Pd/NHC комплексов в реакции между аминами и альдегидами, приводящей к образованию амидной связи – одной из ключевых трансформаций в органическом синтезе при получении природных соединений и фармацевтических препаратов [193–198]. В качестве модельных субстратов реакции фотоокислительного амидирования были выбраны 4-хлорбензальдегид (**8**) и пирролидин (**9**) (Таблица 10). В контрольных экспериментах без катализатора выходы продукта **10** составили всего 5-6%. При проведении реакции в отсутствие облучения амид **10** не образовывался, что указывает на ключевую роль света в изучаемом процессе. При проведении реакции в среде аргона целевой продукт не был обнаружен. Это согласуется с ключевой ролью кислорода в каталитическом цикле реакции. Также реакция не протекала в случае добавки дибутилгидрокситолуола (ВНТ) в качестве ловушки радикалов. Выход продукта составил всего 15% при добавлении часто используемой ловушки радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТЕМРО), что указывает на реализацию радикального механизма. Использование структурно схожего катализатора на основе Pd/NHC (IMesPd(acac)Cl), не обладающего фотоактивными свойствами, не дало значимых результатов, и выход снизился до 5%, что подчеркивает необходимость фотоактивной молекулы в разработке изучаемых катализаторов. Также было обнаружено, что ацетат палладия неактивен в реакции при облучении 10 Вт 395 нм светодиодами. Далее была изучена каталитическая активность РНТ и его комбинации с ацетилацетонатом палладия, что привело к выходам продукта **10** в 27% и 20%, соответственно. Снижение выхода свидетельствует о более низкой каталитической активности фенотиазина в изучаемой реакции по сравнению с фотоактивными комплексами Pd/NHC. Кроме того, использование пролиганда **7** и его смеси с ацетилацетонатом палладия не привело к образованию целевого продукта, что подчеркивает важность разработки однокомпонентного комплекса.

Таблица 10. Контрольные эксперименты для реакции амидирования.^a

№	Катализатор	Свет	Добавка	Время, ч	Растворитель	Выход ^b , %
1.	Pd-1Б	Без света	Нет	12	ДМФА	0
2.	Pd-1Б	Солнечный свет	Нет	12	ДМФА	0
3.	Pd-1Б	3 Вт, 365 нм	Среда Ar	12	ДМФА	0
4.	Pd-1Б	3 Вт, 365 нм	2 экв. ВНТ ^e	12	ДМФА	0
5.	Pd-1Б	3 Вт, 365 нм	2 экв. ТЕМРО ^e	12	ДМФА	15
6.	Pd-1Б	3 Вт, 365 нм	Ar	12	ДМФА	0
7.	Без катализатора	10 Вт, 395 нм	Нет	12	ДМФА	6
8.	Без катализатора	3 Вт, 365 нм	Нет	12	ДМФА	5
9.	IMesPd(acac)Cl	10 Вт, 395 нм	Нет	12	ДМФА	5
10.	Pd(OAc) ₂	10 Вт, 395 нм	Нет	12	ДМФА	0

11.	Фенотиазин	10 Вт, 395 нм	Нет	24	ДМФА	16
12.	Фенотиазин	3 Вт, 365 нм	Нет	12	ДМФА	27
13.	Фенотиазин	26 Вт КЛЛ	Нет	24	ДМФА	8
14.	Фенотиазин, Pd(acac) ₂ ^д	10 Вт, 395 нм	Нет	24	ДМФА	13
15.	Фенотиазин, Pd(acac) ₂ ^д	3 Вт, 365 нм	Нет	12	ДМФА	20
16.	Фенотиазин, Pd(acac) ₂ ^д	26 Вт КЛЛ	Нет	24	ДМФА	5
17.	Пролиганд 7	3 Вт, 365 нм	2 экв. Cs ₂ CO ₃	12	ДМФА	0
18.	Пролиганд 7 , Pd(acac) ₂ ^е	3 Вт, 365 нм	2 экв. Cs ₂ CO ₃	12	ДМФА	0

^аУсловия реакции: 4-хлорбензальдегид (0.1 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.3 ммоль), катализатор (0.005 ммоль), ДМФА (2 мл), воздух. ^бВыход продукта определяли методом ГХ-МС. ^вВНГ = бутилированный гидрокситолуол, радикальная ловушка. ^гТЕМРО = (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил, радикальная ловушка. ^дФенотиазин (0.005 ммоль), Pd(acac)₂ (0.005 ммоль). ^еПролиганд **7** (0.005 ммоль), Pd(acac)₂ (0.005 ммоль).

При использовании в качестве источника света КЛЛ мощностью 26 Вт выход продукта составил 38%, а время реакции 48 часов (Таблица 11). При облучении реакционной смеси светодиодами мощностью 10 Вт и 20 Вт с длиной волны 395 нм в течение 12 часов выходы составили 56% и 72%, соответственно. Этот результат согласуется с данными поглощения комплексов **Pd-1Б** и **Pd-2Б**. Оптимизация загрузки катализатора показала наилучшие результаты при 5 мол.%. Использование полярных растворителей позволяет получить большие выходы, поскольку они обладают лучшей сольватирующей способностью, что, вероятно, увеличивает стабильность активной формы катализатора. При проведении реакции в толуоле выход продукта составил всего 27%. При замене толуола ацетонитрилом выход оставался низким, несмотря на средние полярные свойства растворителя. Использование 1,4-диоксана совместно с ТГФ увеличило выход до 62% и 74% соответственно. Комплекс **Pd-2Б** был активен в реакции фотоокислительного амидирования, но выход продукта снизился до 73%, что отлично согласуется с фотофизическими данными. После скрининга условий реакции было обнаружено, что использование комплекса **Pd-1Б** и облучение УФ светодиодами (365 нм) мощностью 3 Вт в течение 12 ч в ДМФА позволяет достичь выхода продукта 93%.

Таблица 11. Оптимизация условий реакции амидирования.^а

№	Катализатор, (мол%)	Свет	Время, ч	Растворитель	Выход ^б , %
1.	Pd-1Б (5)	26 Вт CFL	12	ДМФА	15
2.	Pd-1Б (5)	26 Вт CFL	48	ДМФА	38
3.	Pd-1Б (5)	10 Вт, 395 нм	4	ДМФА	15

4.	Pd-1Б (5)	10 Вт, 395 нм	8	ДМФА	46
5.	Pd-1Б (5)	10 Вт, 395 нм	12	ДМФА	56
6.	Pd-1Б (5)	10 Вт, 395 нм	24	ДМФА	68 (65 ^б)
7.	Pd-1Б (5)	20 Вт, 395 нм	8	ДМФА	49
8.	Pd-1Б (5)	20 Вт, 395 нм	12	ДМФА	72
9.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	8	ДМФА	70
10.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	12	ДМФА	93 (90^б)
11.	Pd-2Б (5)	3 Вт, 365 нм	12	ДМФА	73
12.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	12	ТГФ	74
13.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	12	1,4-диоксан	62
14.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	12	CH ₃ CN	33
15.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	12	Толуол	27
16.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	12	DMA	81
17.	Pd-1Б (5)	3 Вт, 365 нм	14	ДМФА	93
18.	Pd-1Б (3)	3 Вт, 365 нм	12	ДМФА	73
19.	Pd-1Б (2)	3 Вт, 365 нм	12	ДМФА	51
20.	Pd-1Б (1)	3 Вт, 365 нм	12	ДМФА	43
21.	Pd-1Б (0.5)	3 Вт, 365 нм	12	ДМФА	41

^аУсловия реакции: 4-хлорбензальдегид (0.1 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.3 ммоль), катализатор (5мол%, 0.005 ммоль), растворитель (2 мл). ^бВыход продукта определяли методом ГХ-МС.

^вВыход выделенного продукта. Условия реакции: 4-хлорбензальдегид (0.5 ммоль), пирролидин (3 экв., 1.5 ммоль), катализатор (5мол%, 0.025 ммоль), ДМФА (2 мл).

Для определения границ применимости оптимизированной методики и оценки эффективности разработанного металлофоторедокс катализатора, реакция фотоокислительного амидирования была проведена на расширенном наборе субстратов, включая ароматические альдегиды и циклические амины (**Рисунок 22**).

Ароматические альдегиды с электронно-акцепторными заместителями реагировали с наибольшими выходами (до 92%), тогда как для донорно-замещенных альдегидов наблюдалось снижение выхода до 26%; для мета-замещенного донорного альдегида выход был средним (46%) (**Рисунок 22**). Наличие галогена в ароматическом ядре оказывало значительное влияние на протекание реакции: хлорзамещенный альдегид реагировал с выходом продукта 90%, тогда как бром- и иод-замещенные альдегиды не реагировали. Вероятно, это обусловлено побочными процессами активации связи С-галоген в присутствии палладия, поскольку ArBr и ArI более реакционноспособны, чем ArCl [199]. Ароматические альдегиды с расширенной π-системой (например, антрацен-9-карбальдегид и 4-(фенилэтинил)бензальдегид) при взаимодействии с пирролидином давали амиды **25** и **27** с выходами 77% и 74%, соответственно. Было обнаружено, что гетероциклические ароматические альдегиды подходят для образования продуктов с высокими выходами (77–87%). Реакция с производным акридина является синтетически важным

процессом, поскольку он служит прекурсором для синтеза различных красителей и флуоресцентных сенсоров [200–202].

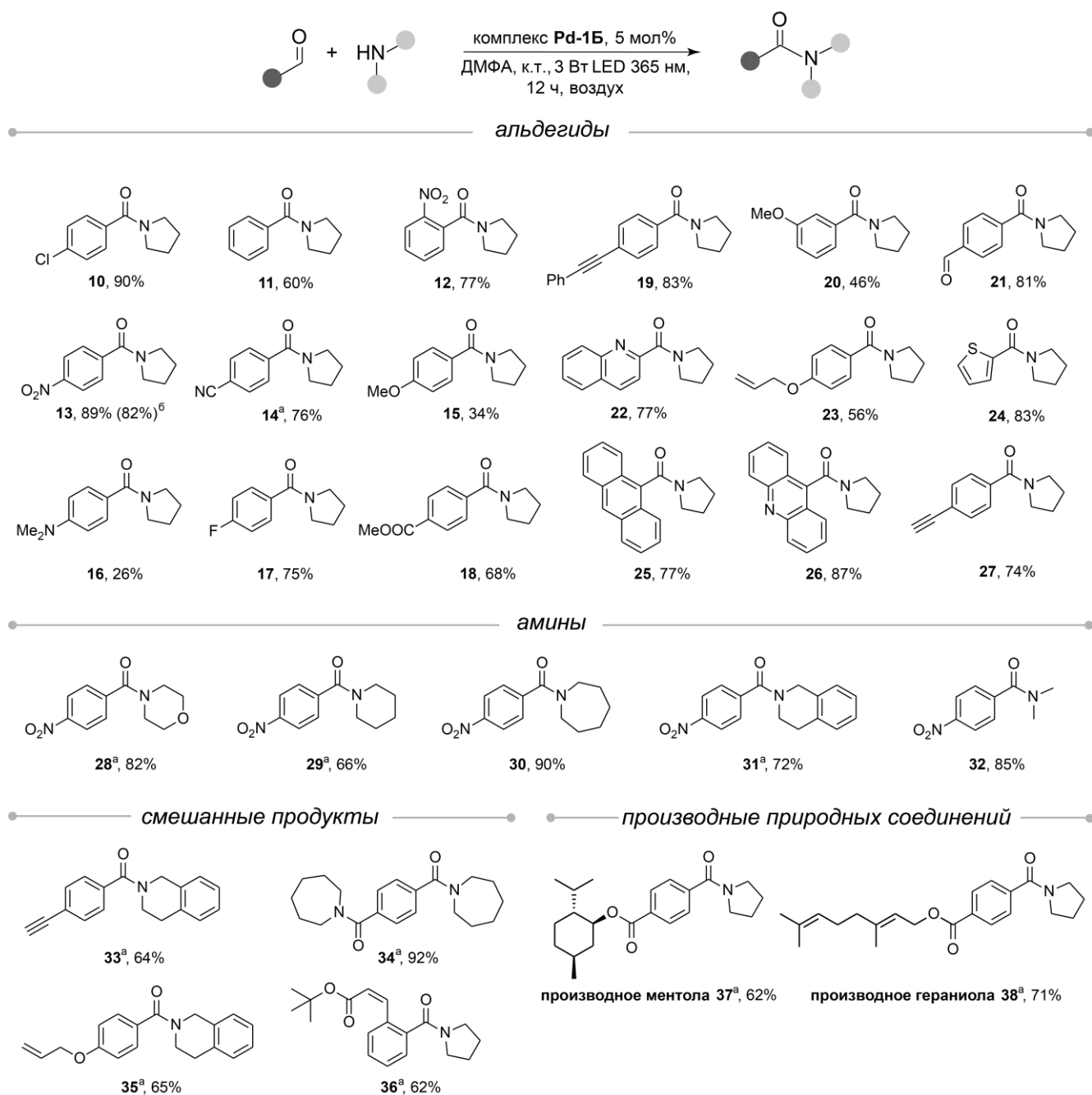


Рисунок 22. Область применения реакции фотоокислительного амидирования. Представлены выходы выделенных продуктов. ^aИспользовался кислородный шарик. ^bВыход для реакции с загрузкой 5 ммоль альдегида.

Предложенная методика подходит для различных вторичных аминов. В некоторых случаях высокие выходы достигались только в присутствии кислорода, поскольку амины были склонны вступать в побочную реакцию восстановительного аминирования с альдегидом. Циклические амины с разным размером цикла реагировали с образованием целевого продукта с высокими выходами (66–90%). Использование ациклического амина, такого как диметиламин, давало

выход продукта 85%. Первичные амины не вступали в реакцию амидирования из-за образования основания Шиффа. Реакция между различными альдегидами и амидами привела к образованию смешанных амидов (**33–36**) с высокими выходами (62–92%). Интересно, что селективность реакции с терефталевым альдегидом может контролироваться кислородом. На воздухе реакция протекает по одной формильной группе (продукт **21**), тогда как в атмосфере кислорода – сразу по двум группам (продукт **34**).

На следующем этапе была проведена модификация природных соединений: эфиры ментола и гераниола с 4-формилбензойной кислотой (методики получения приведены в экспериментальной части). Затем эти производные были использованы в стандартных условиях фотоокислительного амидирования с пирролидином в присутствии кислорода (**Рисунок 22**, соединения **37–38**). В результате были получены амиды с хорошими выходами: 62% (производное ментола) и 71% (производное гераниола). Также была проверена масштабируемость реакции. Методика синтеза с загрузкой альдегида 5 ммоль для соединения **13** была реализована с высоким выходом выделенного продукта (0.9 г, 82%). Таким образом, разработанные фотоактивные Pd/NHC-комплексы применимы для синтеза широкого ряда амидов (29 примеров), включая строительные блоки для органического синтеза, красители и природные производные, что значительно расширяет их практическое применение.

Механизм реакции был тщательно изучен с использованием таких методов анализа, как масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением, УФ-видимая спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия ЯМР и расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT). Мониторинг захваченных радикалов в ходе реакции амидирования с помощью офлайн и онлайн МС мониторинга помог идентифицировать ключевые промежуточные продукты реакции [203].

Реакционную смесь с 4-хлорбензальдегидом (**8**), пирролидином (**9**), IMesPd(acac)Cl и TEMPO в ДМФА облучали (365 нм) в течение 1 часа, аликвоту отбирали в начале реакции и через 1 час облучения и анализировали методом масс-спектрометрии высокого разрешения (**Схема 67**). В результате такого офлайн МС мониторинга, не обнаружено никаких палладиевых аддуктов с TEMPO, что означает, что немодифицированный фенотиозином комплекс IMesPd(acac)Cl не генерирует радикальные частицы с палладием.

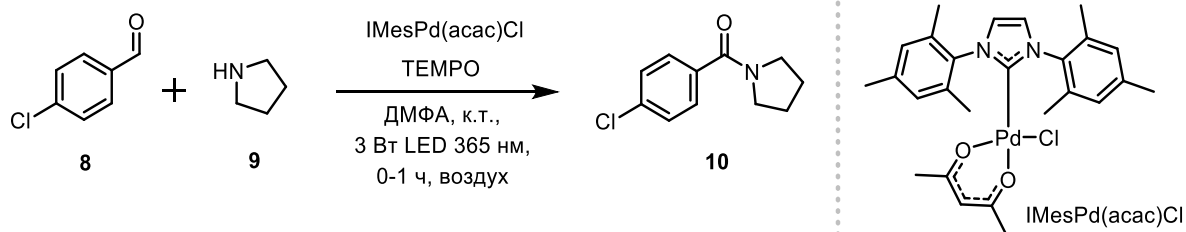


Схема 67. Модельная реакция для офлайн МС мониторинга с IMesPd(acac)Cl.

Можно предположить, что палладиевые радикальные частицы образуются в результате взаимодействия со свободными радикалами, получающимися в ходе реакции. Однако контрольный эксперимент с H_2O_2 в качестве источника радикалов и анализ результатов масс-спектрометрического мониторинга показали, что и в этом случае палладиевые радикальные частицы не образуются (**Схема 68**).

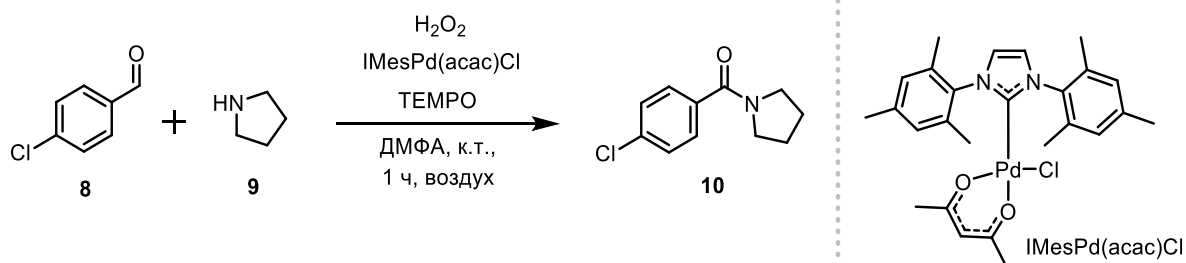


Схема 68. Модельная реакция для офлайн МС мониторинга с IMesPd(acac)Cl и H_2O_2 .

При использовании смеси IMesPd(acac)Cl и РНТ в качестве каталитической системы для модельной реакции наблюдалось образование палладиевых радикальных частиц (**Схема 69**). Посредством масс-спектрометрического мониторинга было обнаружено образование аддуктов Pd(I) и Pd(III) с радикальной ловушкой TEMPO, что указывает на ключевую роль феноптиазина в формировании и стабилизации радикальных частиц палладия (**Рисунки 23-26**).

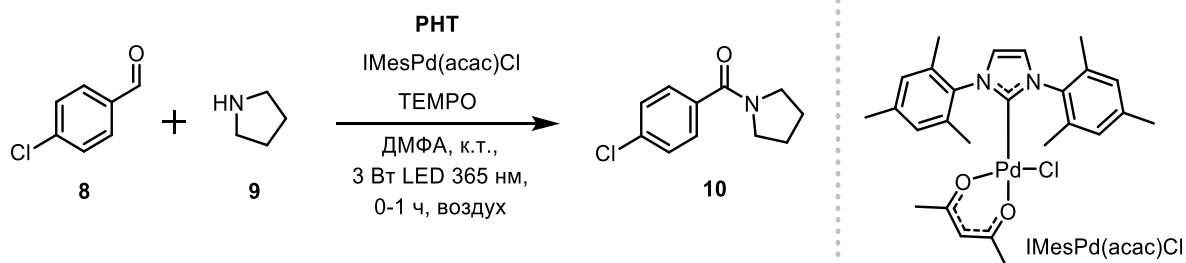


Схема 69. Модельная реакция для офлайн МС мониторинга с IMesPd(acac)Cl и феноптиазином (РНТ).

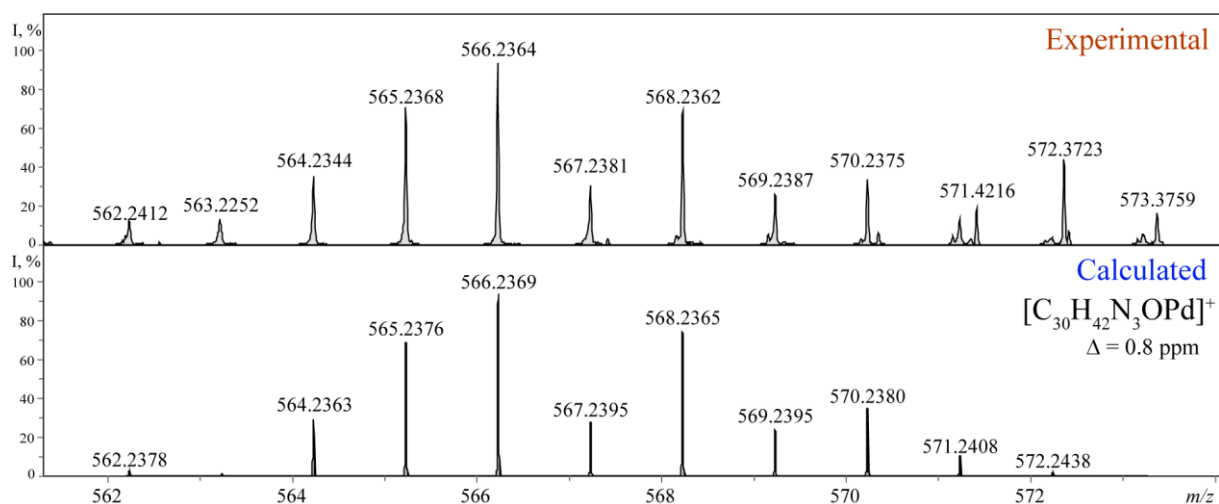


Рисунок 23. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата [IMesPd+TEMPO] из реакционной смеси модельной реакции (Схема 69); экспериментальный пик $m/z = 566.2364$ Да, рассчитанный для $C_{30}H_{42}N_3OPd = 566.2369$ Да, $\Delta = 0.8$ м.д.

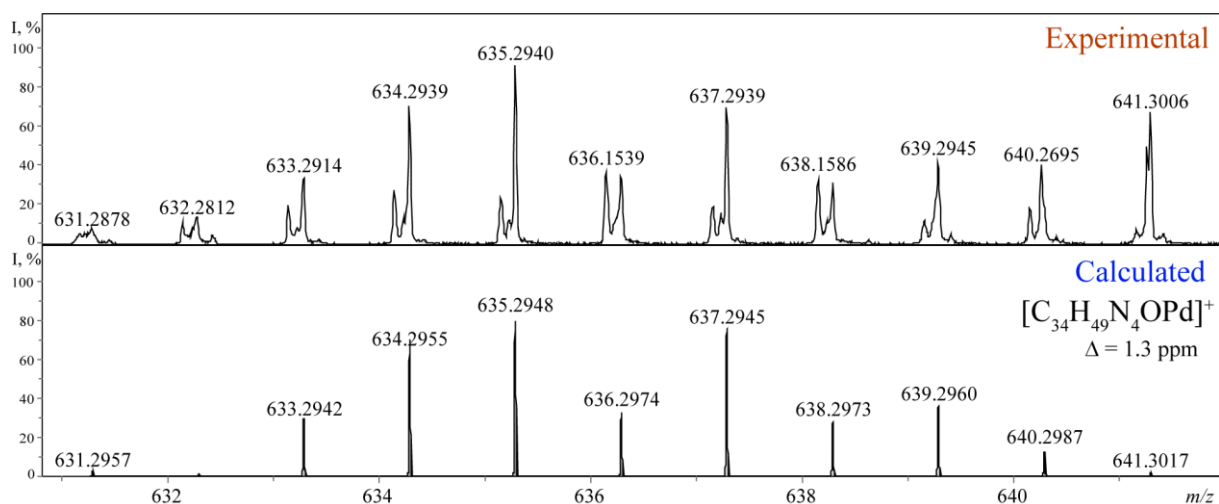


Рисунок 24. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата [IMesPd+пирролидин+TEMPO] из реакционной смеси модельной реакции (Схема 69); экспериментальный пик $m/z = 635.2940$ Да, рассчитанный для $C_{34}H_{49}N_4OPd = 635.2948$ Да, $\Delta = 1.3$ м.д.

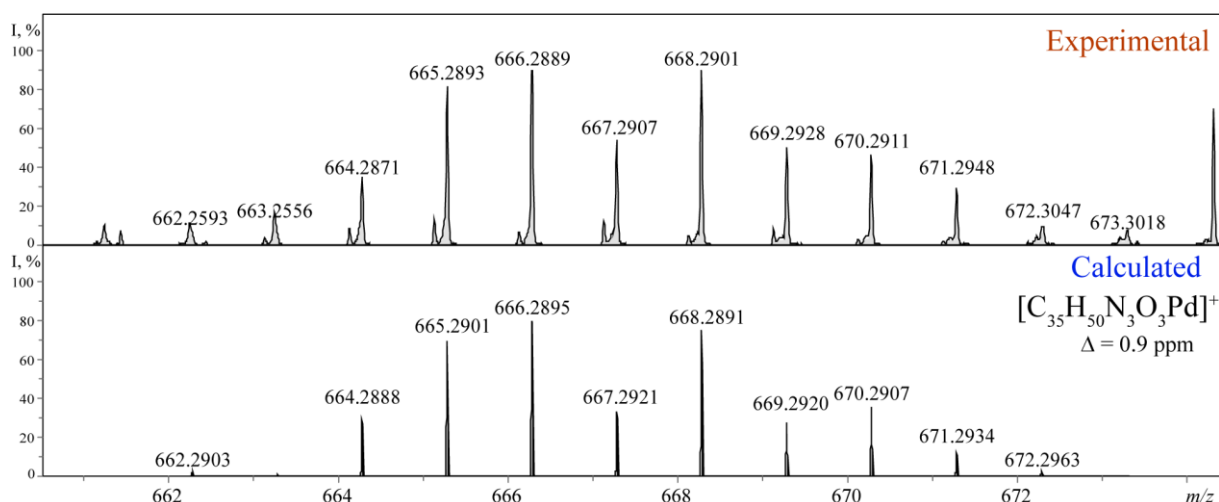


Рисунок 25. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата [IMesPd(асас)+TEMPO] из реакционной смеси модельной реакции (Схема 69); экспериментальный пик $m/z = 666.2889$ Да, рассчитанный для $C_{35}H_{50}N_3O_3Pd = 666.2895$ Да, $\Delta = 0.9$ м.д.

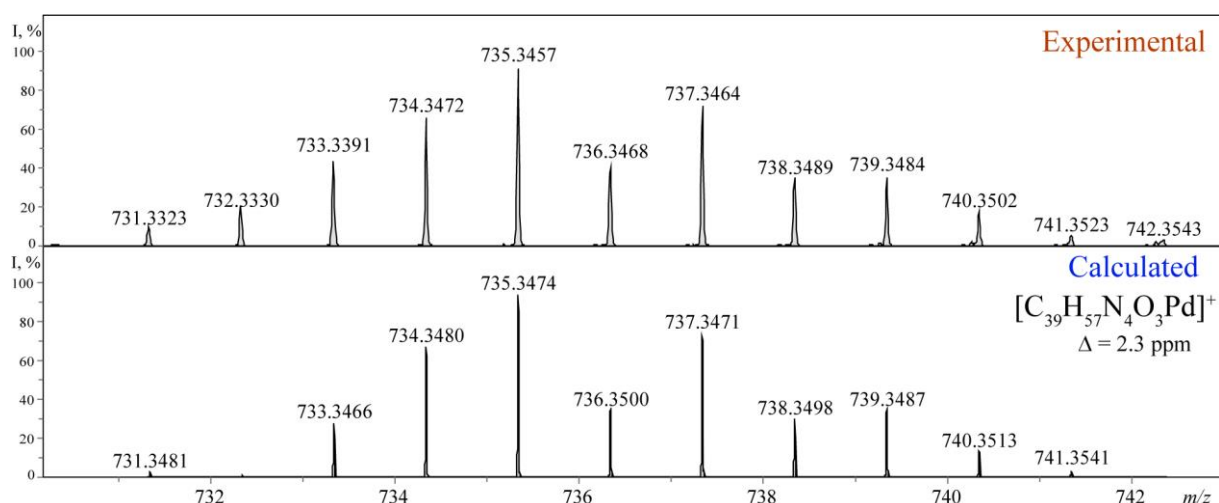


Рисунок 26. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата [IMesPd(асас)+пирролидин+TEMPO] из реакционной смеси модельной реакции (Схема 69); экспериментальный пик $m/z = 735.3457$ Да, рассчитанный для $C_{39}H_{57}N_4O_3Pd = 735.3474$ Да, $\Delta = 2.3$ м.д.

На следующем этапе работы были проведены контрольные реакции амидирования с фенотиразином и со смесью **РНТ** и IMesPd(асас)Cl в качестве катализатора (Схема 70). Выход продукта 10 составил 25% для фенотиазина и 17% для смеси в стандартных условиях реакции, однако для комплекса **Pd-1Б** выход составлял 93%. Можно предположить, что генерация радикальных палладиевых частиц в случае дуальной системы менее эффективна, чем в случае комплекса **Pd-1Б**, в связи с чем каталитическая активность комплекса значительно выше, чем смеси фенотиазина и нефотоактивного комплекса IMesPd(асас)Cl.

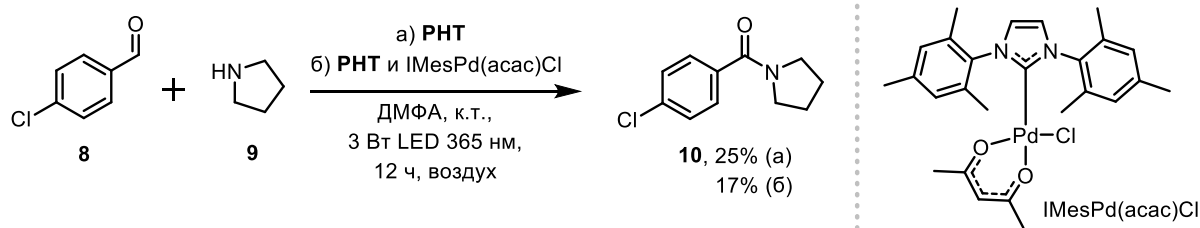


Схема 70. Контрольные реакции, катализируемые фенойтиазином и смесью PHT и IMesPd(acac)Cl.

На следующем этапе катализатор **Pd-1Б** был ингибирован с помощью CS₂ (**Схема 71**, **Таблица 12**). Эксперимент с деактивацией используется для определения природы активных частиц катализатора и различия между гомогенным и гетерогенным механизмами в катализе переходных металлов [204, 205]. Неселективные ингибиторы, такие как CS₂, способны прочно связываться с активными центрами различных типов катализаторов. Метод основан на предположении, что наночастицы содержат на поверхности лишь часть атомов активного металла, тогда как для полной деактивации молекулярного комплекса требуется как минимум стехиометрическое количество CS₂.

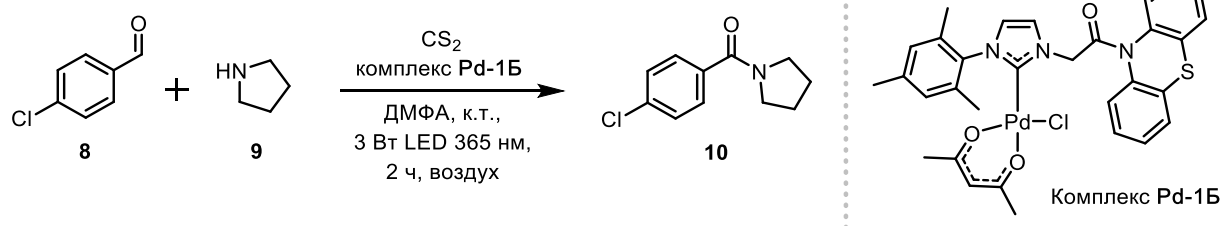


Схема 71. Контрольная реакция с CS₂.

Таблица 12. Результаты контрольного эксперимента с CS₂.^а

№	CS ₂ , (экв.) ^б	Свет	Время, ч	Растворитель	Выход ^в , %
1.	1	3 Вт, 365 нм	2	DMФА	0
2.	0	3 Вт, 365 нм	2	DMФА	17

^аУсловия реакции: 4-хлорбензальдегид (0.1 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.3 ммоль), катализатор (5мол%, 0.005 ммоль), DMФА (2 мл). ^бЭквивалент ингибитора относительно количества катализатора. ^вВыход продукта определяли методом ГХ-МС.

В нашем случае для определения роли палладия необходимо было полностью деактивировать его посредством отравления дисульфидом углерода. Для полной деактивации молекулярных комплексов палладия и предотвращения любых взаимодействий субстратов с

палладием требуется стехиометрическое количество ингибитора. В результате 1 эквивалент CS₂ (моль CS₂ на моль Pd катализатора) полностью подавил реакцию, что указывает на то, что каталитический цикл включает присоединение субстратов к металлическому центру.

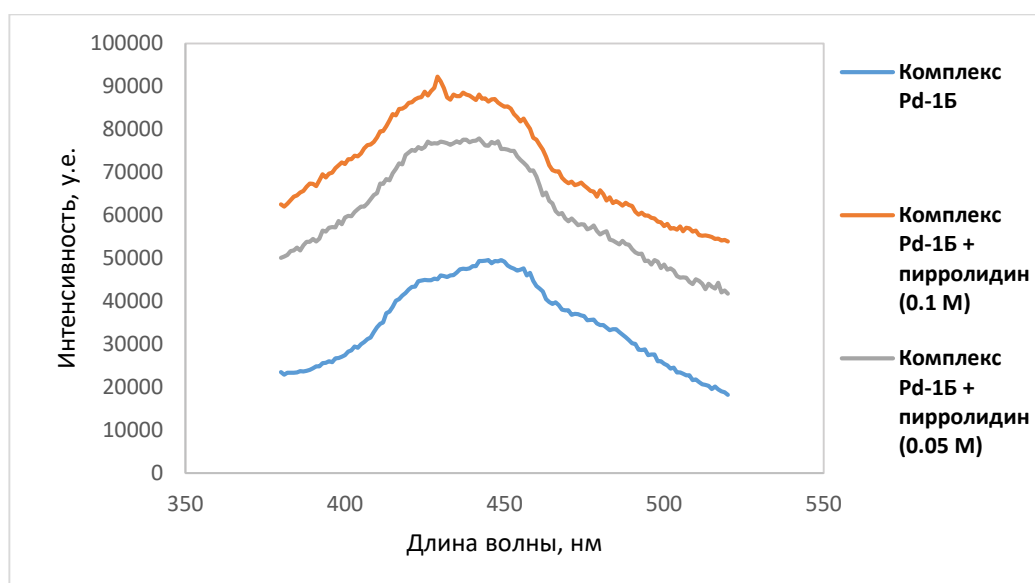


Рисунок 27. Изменение люминесценции комплекса **Pd-1B** при добавлении пирролидина.

На следующем этапе работы был проведен офлайн масс-спектрометрический мониторинг для реакции амидирования в присутствии комплекса **Pd-1B** (подробная методика представлена в экспериментальной части). В процессе мониторинга было замечено, что пик исходной формы комплекса **Pd-1B** с m/z 630.1048 начинает плавно исчезать и полностью исчезает через 2 часа УФ-облучения (365 нм). В то время как пик, соответствующий комплексу **Pd-1B** с пирролидином с m/z 701.1785 сохраняется на протяжении всего времени масс-спектрометрического мониторинга (5 часов УФ-облучения (365 нм)). Дополнительно были зарегистрированы спектры испускания для комплекса **Pd-1B** при добавлении пирролидина (**Рисунок 27**). Из полученных данных видно, что люминесценция растет при добавлении пирролидина, что свидетельствует о других фотофизических свойствах образовавшегося комплекса с пирролидином. На основании этих экспериментов, можно предположить, что исходный комплекс **Pd-1B** переходит в соединение с пирролидином, и каталитический цикл начинается с него.

Чтобы глубже понять механизм реакции амидирования с использованием фотоактивных Pd/NHC комплексов был проведен онлайн МС мониторинг (подробная методика описана в экспериментальной части). Для этого был приготовлен раствор реакционной смеси с соединениями **8**, **9**, комплексом **Pd-1B** и радикальной ловушкой ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) в ДМФА и помещены в пробирку Шленка, из которой по капилляру реакционная смесь подавалась в ионизационную камеру масс-спектрометра под давлением кислорода (**Схема 72**). Пробирка устанавливалась над светодиодом с длиной волны

365 нм. Вначале регистрировали масс-спектр в режиме положительных ионов при выключенном светодиоде, а затем продолжили регистрацию, включив его (**Рисунок 28**).

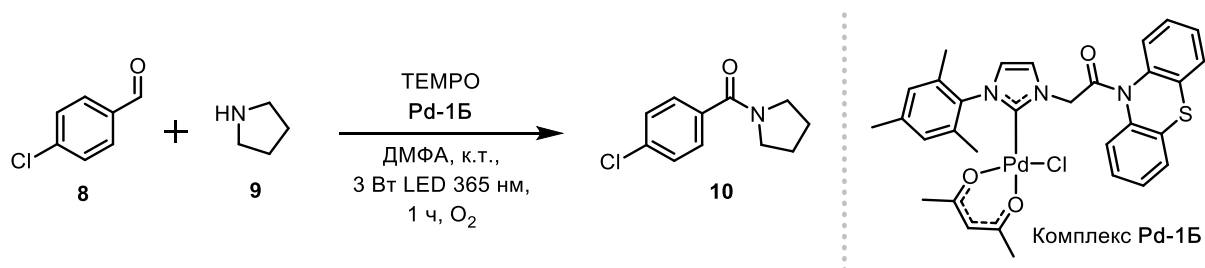


Схема 72. Реакция для онлайн МС мониторинга с комплексом Pd-1Б.

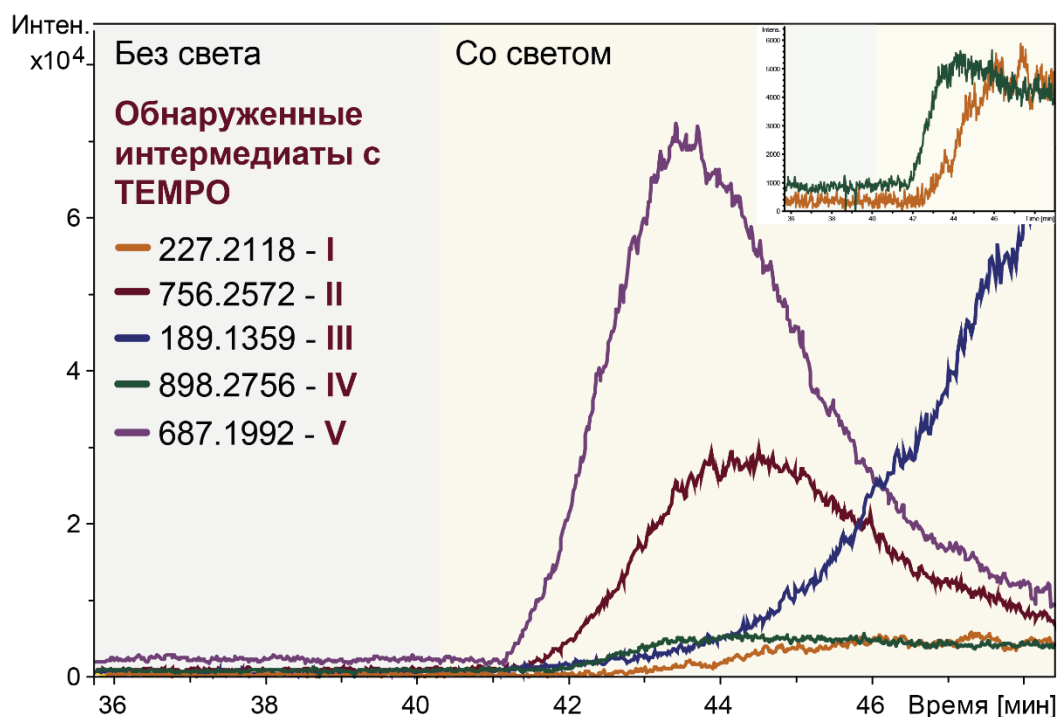


Рисунок 28. Хроматограммы по выделенным ионам, соответствующим детектируемым аддуктам интермедиатов с TEMPO, в режимах с выключенным и включенным светом.

Присутствие интермедиата с m/z 701.1785, отнесенного к иону $[(\text{NHC})\text{Pd}(\text{асас})(\mathbf{9})]^+$, было обнаружено до облучения реакционной смеси. После начала облучения были детектированы молекулярные ионы, соответствующие захваченным TEMPO комплексам палладия с m/z 687.1992 ($[(\text{NHC})\text{Pd}+\text{TEMPO}]^+$), 756.2572 ($[(\text{NHC})\text{Pd}(\mathbf{9})+\text{TEMPO}]^+$) и 898.2756 ($[(\text{NHC})\text{Pd}(\mathbf{8})(\mathbf{9})+\text{TEMPO}]^+$). Кроме того, были обнаружены аддукты органических радикалов с m/z 189.1359 ($[\text{O}_2+\text{TEMPO}]^+$) и 227.2118 ($[\mathbf{9}+\text{TEMPO}]^+$). При выключенном свете эти ионы не были зарегистрированы, что доказывает ключевую роль света. Хроматограммы по выделенным ионам, соответствующим детектируемым интермедиатам, представлены на **Рисунке 28**. Масс-

спектры обнаруженных ионов представлены на **Рисунках 29-35**, а вероятные структуры – в предполагаемом механизме реакции (**Рисунок 44**).

В результате этого эксперимента были идентифицированы аддукты радикальных интермедиатов реакции, образующихся при облучении с радикальной ловушкой ТЕМРО. Среди них наиболее примечательным оказалось улавливание Pd(I) и Pd(III) ионов, нехарактерных для классических Pd-катализируемых реакций. Было сделано предположение, что они могут быть важными фоторедокс-активными частицами, на которых реализуется каталитический цикл.

Масс-спектрометрический мониторинг также показал, что свободный фенотиазин в ходе реакции не образуется, что исключает фотокаталитический цикл с его участием. Более того, в каталитической системе наблюдается довольно большое количество палладиевых частиц, легко детектируемых по характерному изотопному распределению палладия. Некоторые из них претерпевают динамические превращения, появляясь или исчезая в спектрах при включении и выключении света.

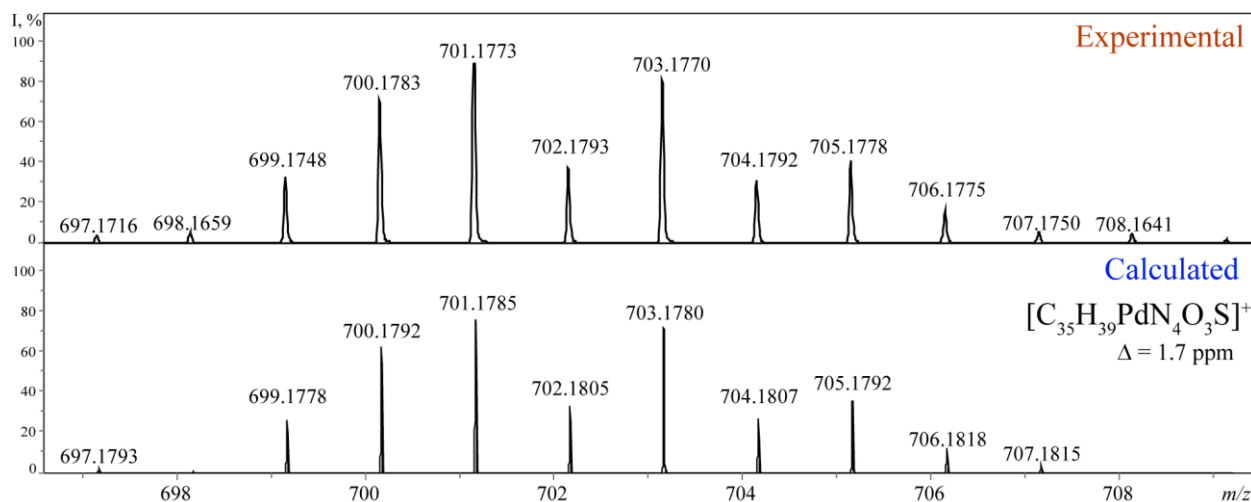


Рисунок 29. Экспериментальный и теоретический масс-спектры комплекса **Pd-1Б** с пирролидином из реакционной смеси модельной реакции амидирования; основной экспериментальный пик m/z 701.1773 Да, рассчитанный для $C_{35}H_{39}PdN_4O_3S = 701.1785$ Да, $\Delta = 1.7$ м.д.

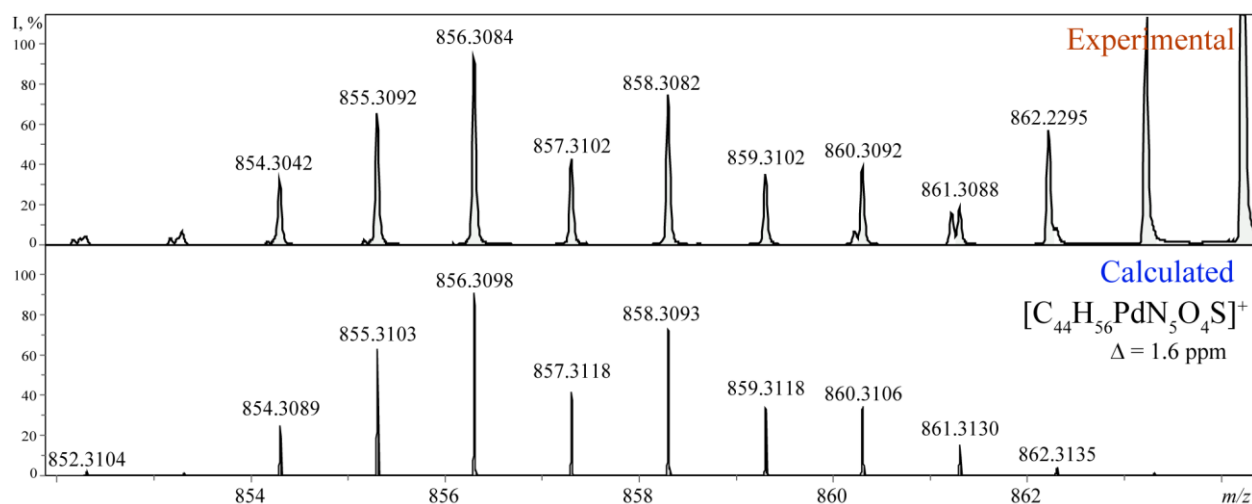


Рисунок 30. Экспериментальный и теоретический масс-спектры комплекса **Pd-1Б** с пирролидином и ТЕМРО из реакционной смеси модельной реакции амидирования; основной экспериментальный пик $m/z = 856.3084$ Да, рассчитанный для $C_{44}H_{56}PdN_5O_4S = 856.3098$ Да, $\Delta = 1.6$ м.д.

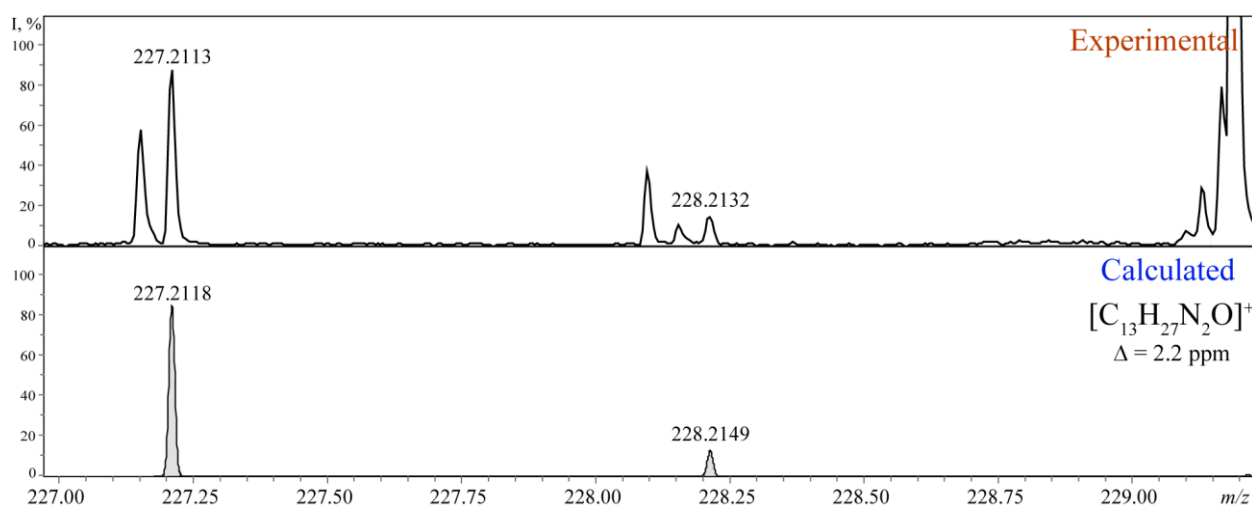


Рисунок 31. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата **I** из реакционной смеси модельной реакции амидирования; основной экспериментальный пик $m/z = 227.2113$ Да, рассчитанный для $C_{13}H_{27}N_2O = 227.2118$ Да, $\Delta = 2.2$ м.д.

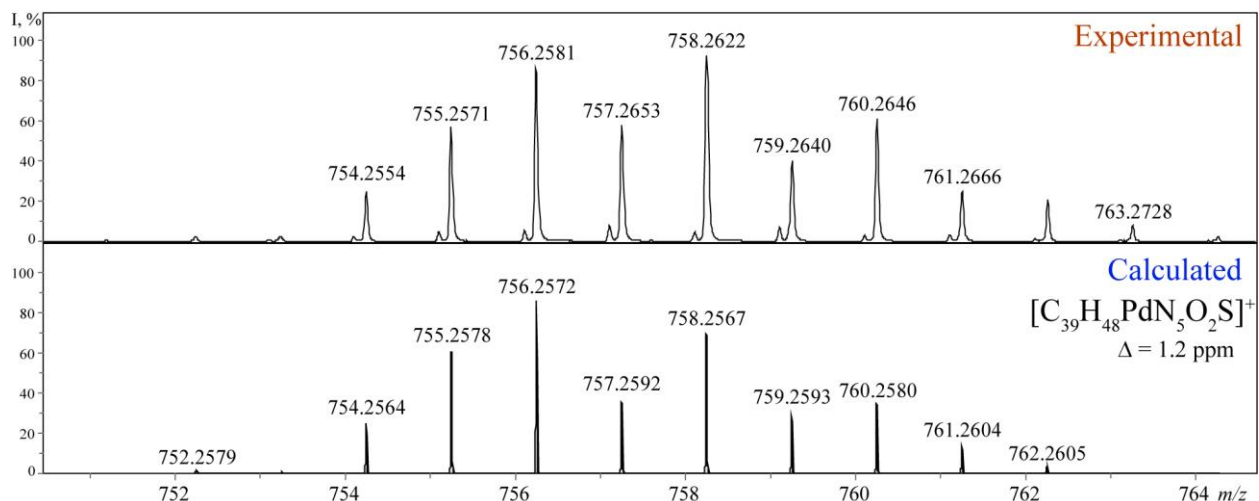


Рисунок 32. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата **II** из реакционной смеси модельной реакции амидирования; основной экспериментальный пик $m/z = 756.2581$ Да, рассчитанный для $C_{39}H_{48}PdN_5O_2S = 756.2572$ Да, $\Delta = 1.2$ м.д.

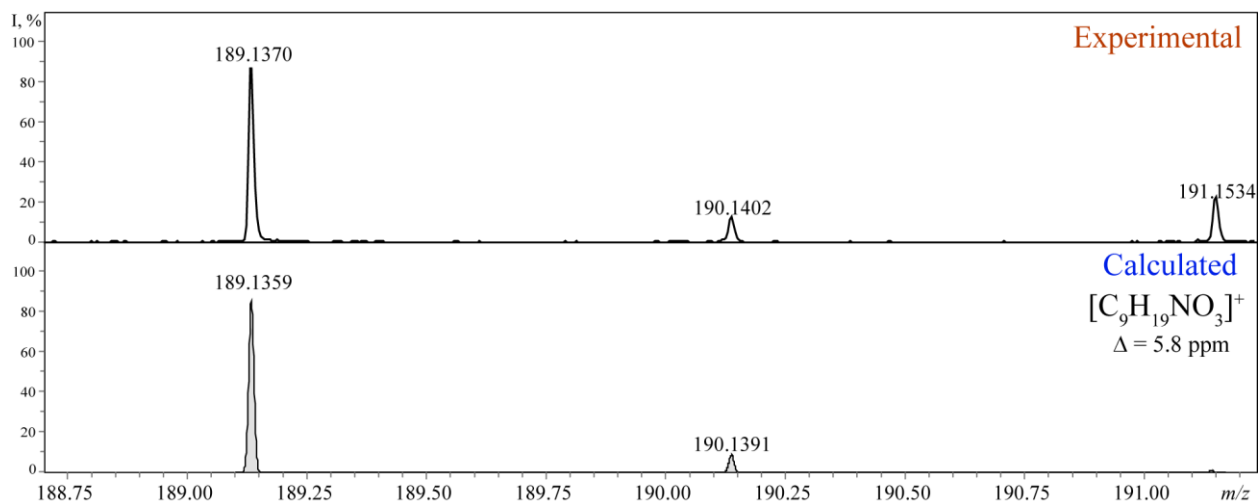


Рисунок 33. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата **III** из реакционной смеси модельной реакции амидирования; основной экспериментальный пик $m/z = 189.1370$ Да, рассчитанный для $C_9H_{19}NO_3 = 189.1359$ Да, $\Delta = 5.8$ м.д.

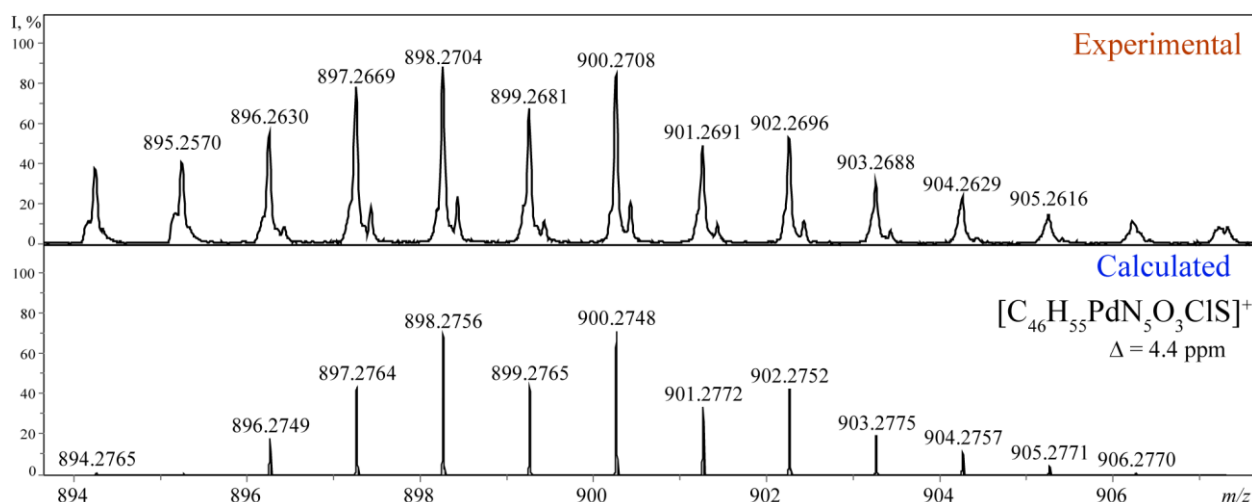


Рисунок 34. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата **IV** из реакционной смеси модельной реакции амидирования; основной экспериментальный пик $m/z = 900.2708$ Да, рассчитанный для $C_{46}H_{55}PdN_5O_3ClS = 900.2748$ Да, $\Delta = 4.4$ м.д.

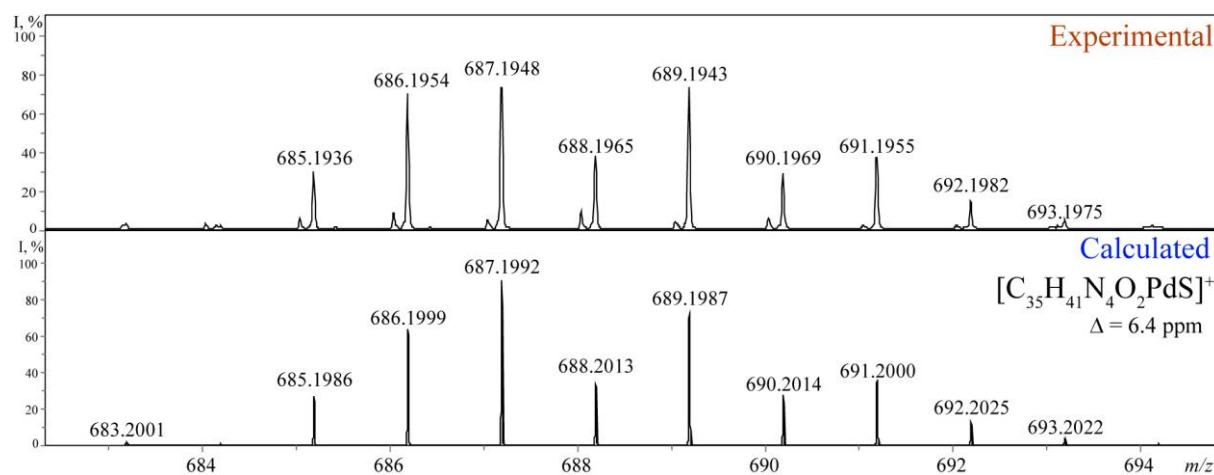


Рисунок 35. Экспериментальный и теоретический масс-спектры интермедиата **V** из реакционной смеси модельной реакции амидирования; экспериментальный пик $m/z = 687.1948$ Да, рассчитан для $C_{35}H_{41}N_4O_2PdS = 687.1992$ Да, $\Delta = 6.4$ м.д.

На следующем этапе работы был проведен цикловольтамперометрический анализ (ЦВА) комплекса **Pd-1Б** в условиях, приближенных к реакционным (подробности описаны в экспериментальной части). С этой целью электрохимическая установка была оснащена 365 нм светодиодом, как показано на **Рисунке 36**. В результате измерений были обнаружены окислительно-восстановительные превращения катализатора и субстратов, которые согласуются с данными онлайн МС мониторинга. В анодной части наблюдались два события: квазиобратимая волна одноэлектронного окисления фрагмента **РНТ** в ННС-лиганде, и обратимая пара при более высоком потенциале – Pd(II)/Pd(III) процесс (**Рисунок 37**). Это указывает на участие как органического хромофора, так и металлического центра в фоторедокс процессах. В катодной

части были зарегистрированы два последовательных одноэлектронных восстановления при -1.12 В и -1.90 В, соответствующие Pd(II)→Pd(I) и Pd(I)→Pd(0) переходам (**Рисунок 38**). Полный диапазон 780 мВ отражает сильное σ -дониорование РНТ-ННС-лиганда, стабилизирующее низковалентный палладий и облегчающее одноэлектронную химию при сравнительно низких потенциалах.



Рисунок 36. Фотография электрохимической установки для проведения экспериментов при УФ (365 нм) облучении.

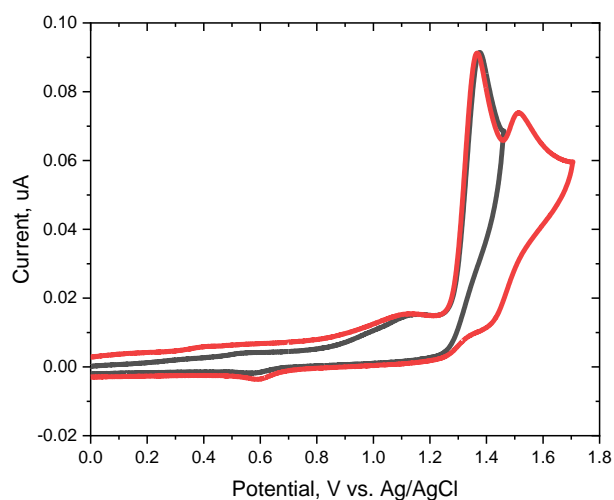


Рисунок 37. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) окисления комплекса **Pd-1B** (концентрация: 5×10^{-3} М в CH_3CN). Условия эксперимента: фоновый электролит: 0.1 М ТВАТФВ; рабочий электрод – стеклоуглерод; противоэлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

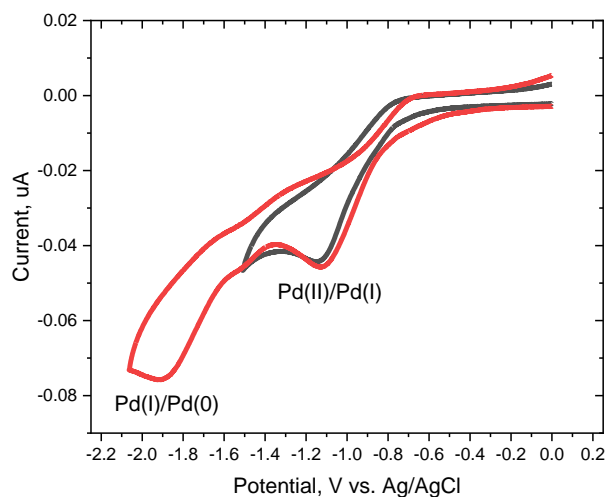


Рисунок 38. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) восстановления комплекса **Pd-1Б** (концентрация: 5×10^{-3} М в CH_3CN). Условия эксперимента: фоновый электролит: 0.1 М ТВАТФВ; рабочий электрод – стеклоуглерод; противоэлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

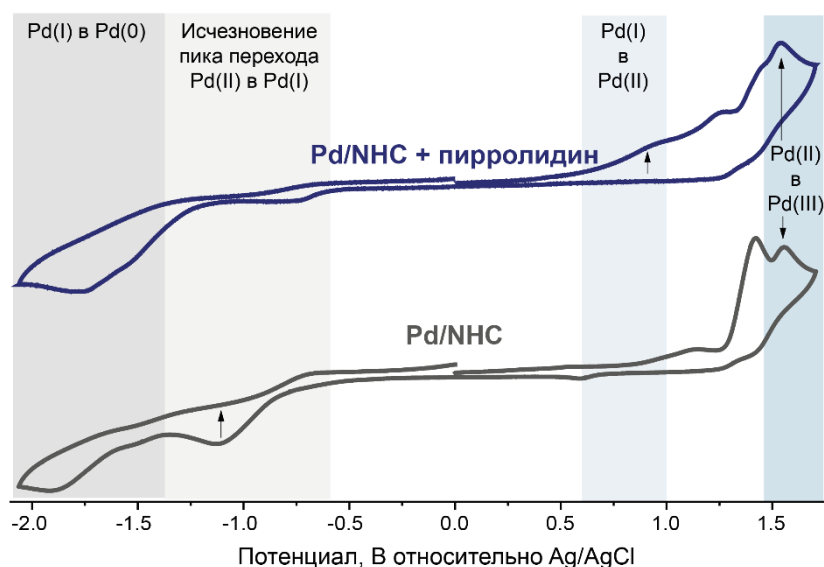


Рисунок 39. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) для комплекса **Pd-1Б** в различных условиях (концентрация: 5×10^{-3} М в CH_3CN). Условия эксперимента: фоновый электролит: 0.1 М ТВАТФВ; рабочий электрод – стеклоуглерод; противоэлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

Добавление одного эквивалента пирролидина (**9**) приводит к резкому изменению формы вольтамперограммы (**Рисунок 39**). Волна Pd(II)/Pd(I) практически исчезает, а остаточный ток подавляется примерно на 80%. Такое поведение является признаком быстрой, контролируемой

диффузией химической стадии, которая расходует электрогенерированный Pd(I) даже во время развертки потенциала.

На **Рисунке 40** представлен циклический вольтамперометрический отклик, зарегистрированный после барботирования O₂ раствора комплекса **Pd-1Б**, модифицированного пирролидином, в течение 5 мин. В анодной области снова видны две особенности, аналогичные наблюдавшимся для Pd(II): квазиобратимое окисление при E_p = 1.36 В (фрагмент **РНТ**) и обратимая волна, соответствующая Pd(II)/Pd(III). Исчезновение этих окислительных волн в присутствии пирролидина указывает, что электрогенерированные Pd(I), образующиеся *in situ*, количественно окисляются молекулярным O₂ до Pd(II). Полное восстановление волны **РНТ** подтверждает восстановление фотоактивного каркаса и одну из стадий предлагаемого цикла (**Рисунок 44**), где промежуточный Pd(I) окисляется растворенным O₂ с регенерацией исходного Pd(II).

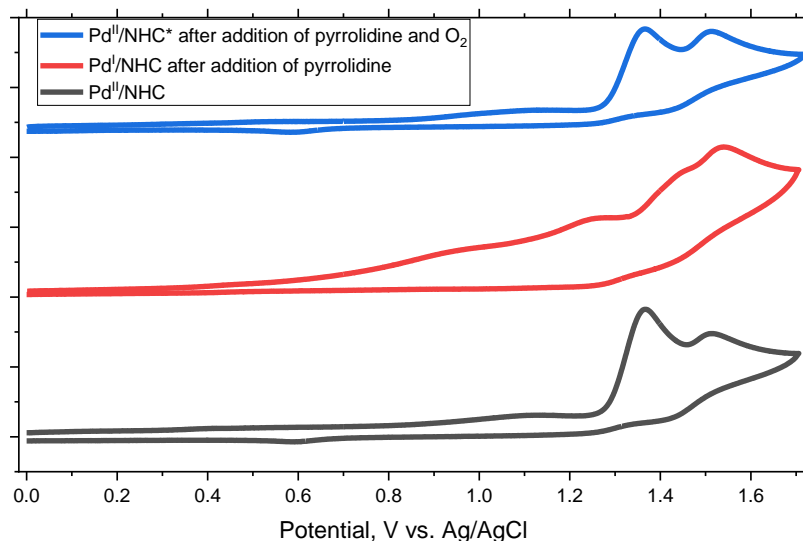


Рисунок 40. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) окисления комплекса **Pd-1Б** в различных условиях (концентрация: 5×10^{-3} М в CH₃CN). Условия эксперимента: фоновый электролит: 0.1 М ТВАТФВ; рабочий электрод – стеклоуглерод; противэлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

На следующем этапе было исследовано взаимодействие 4-хлорбенальдегида (**8**) с катализатором. Добавление 1 экв. **8** к раствору исходного комплекса не приводило к видимым изменениям в окислительной волне при 1.36 В, подтверждая, что альдегид не связывается с Pd(II) в основном состоянии и не присоединяется к нему окислительным путем. Затем была изучена последовательность добавления Pd/NHC → пирролидин (**9**) → O₂, которая восстанавливает анодный профиль Pd(II) (**Рисунок 41**). Немедленное добавление **8** в этих условиях привело к

выраженному затуханию обоих окислительных пиков: сигнал, центрированный на **РНТ**, потерял 35% своей высоты, а волна Pd(II)/Pd(III) схлопнулась почти до базовой линии (**Рисунок 41**, условия II). На катодном сканировании, записанном сразу после добавления альдегида, появляются три хорошо разрешенных пика восстановления (**Рисунок 42**). Наложение этих пиков на дифференциальные импульсные вольтамперограммы (DPV) комплексов показывает почти идеальное совпадение с сигнатурой Pd(III). Последний, критический контроль включал кратковременное облучение УФ-светом (365 нм) реакционной смеси с **8**, **9**, комплексом **Pd-1Б** и кислородом. В этих условиях (**Рисунок 41**, условия III) параметры анодной вольтамперограммы возвращаются обратно к профилю Pd(II): как токи **РНТ**, так и токи Pd(II)/Pd(III) снова появляются с полной их исходной интенсивностью.

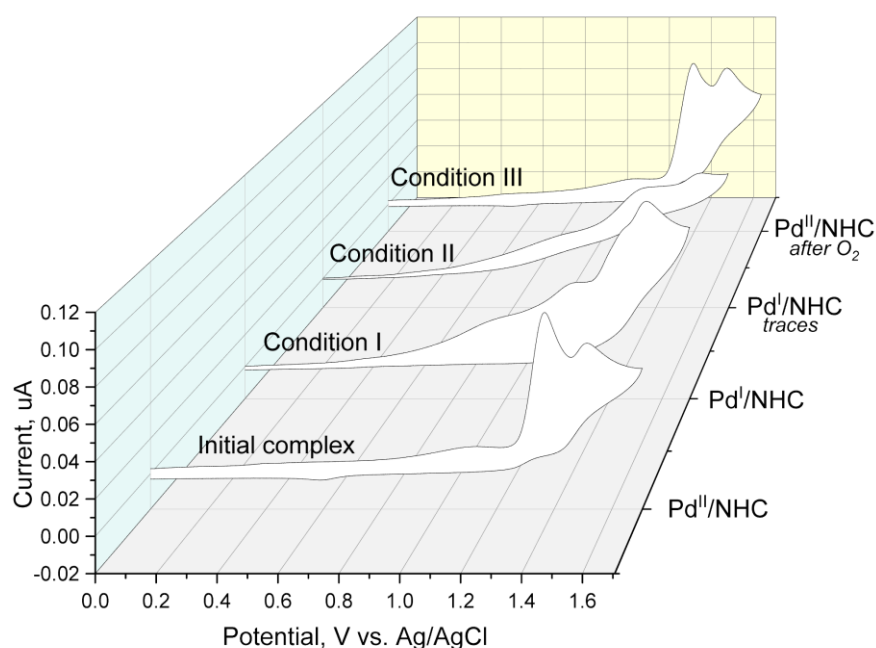


Рисунок 41. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) окисления комплекса **Pd-1Б** в различных условиях (концентрация: 5×10^{-3} М в CH₃CN). Условия эксперимента: фоновый электролит: 0.1 М ТВАТФВ; рабочий электрод – стеклоуглерод; противоэлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость сканирования – 100 мВ/с. Условие I: комплекс **Pd-1Б** с пирролидином (1 экв.). Условие II: комплекс **Pd-1Б** с пирролидином (1 экв.) и 4-хлорбензальдегидом (1 экв.). Условие III: комплекс **Pd-1Б** с пирролидином (1 экв.) и 4-хлорбензальдегидом (1 экв.) после продувки O₂ и УФ-облучения (365 нм).

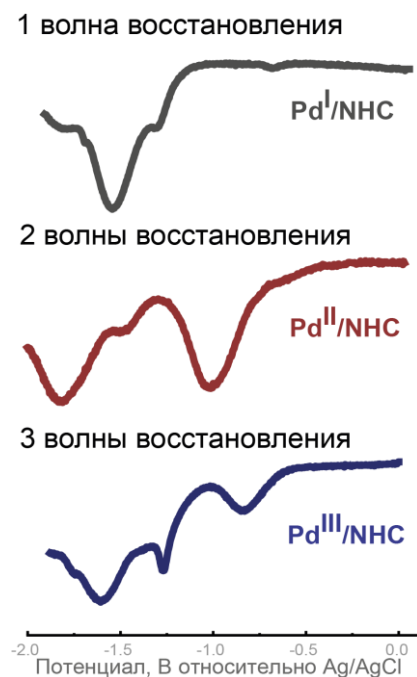


Рисунок 42. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы (DPVs) восстановления комплекса **Pd-1Б** ($\text{Pd}^{\text{II}}/\text{NHC}$) в различных условиях: после добавления **9** ($\text{Pd}^{\text{I}}/\text{NHC}$) и после добавления **8** и **9** ($\text{Pd}^{\text{III}}/\text{NHC}$) (концентрация: 5×10^{-3} М в CH_3CN). Условия эксперимента: фоновый электролит: 0.1 М ТВАТФВ; рабочий электрод – стеклоуглерод; противоэлектрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; скорость сканирования – 100 мВ/с.

Электронное строение интермедиатов реакции амидирования было исследовано с помощью квантово-химического моделирования (**Схема 73**). Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT и TD-DFT) в приближении UM06/6-31+G(d,p)&Def2TZVP (Pd). Учет влияния растворителя (ацетонитрил) проводился в рамках модели поляризуемого континуума.

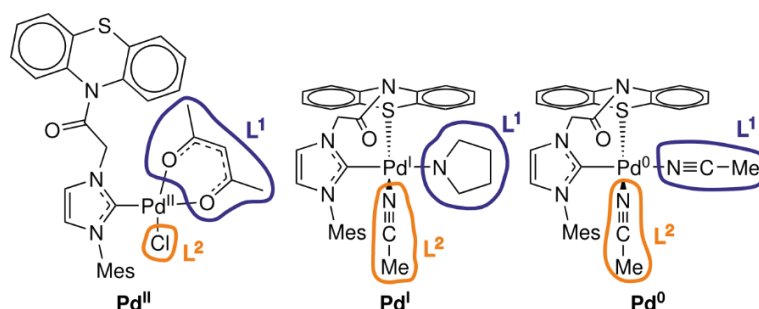


Схема 73. Структуры модельных комплексов.

В рамках теоретического исследования были рассмотрены комплексы Pd(0), Pd(I) и Pd(II) в различных электронных состояниях: основное состояние нейтрального комплекса (**Рисунок 43**, первый столбец), синглетное возбужденное состояние с переносом заряда между атомом металла и РНТ фрагментом (**Рисунок 43**, второй столбец), триплетное возбужденное состояние (**Рисунок**

43, третий столбец), а также катионные (Рисунок 43, четвертый столбец) и анионные (Рисунок 43, пятый столбец) формы комплексов. Для всех соединений было рассчитано распределение зарядов и спиновой плотности (Таблица 13).

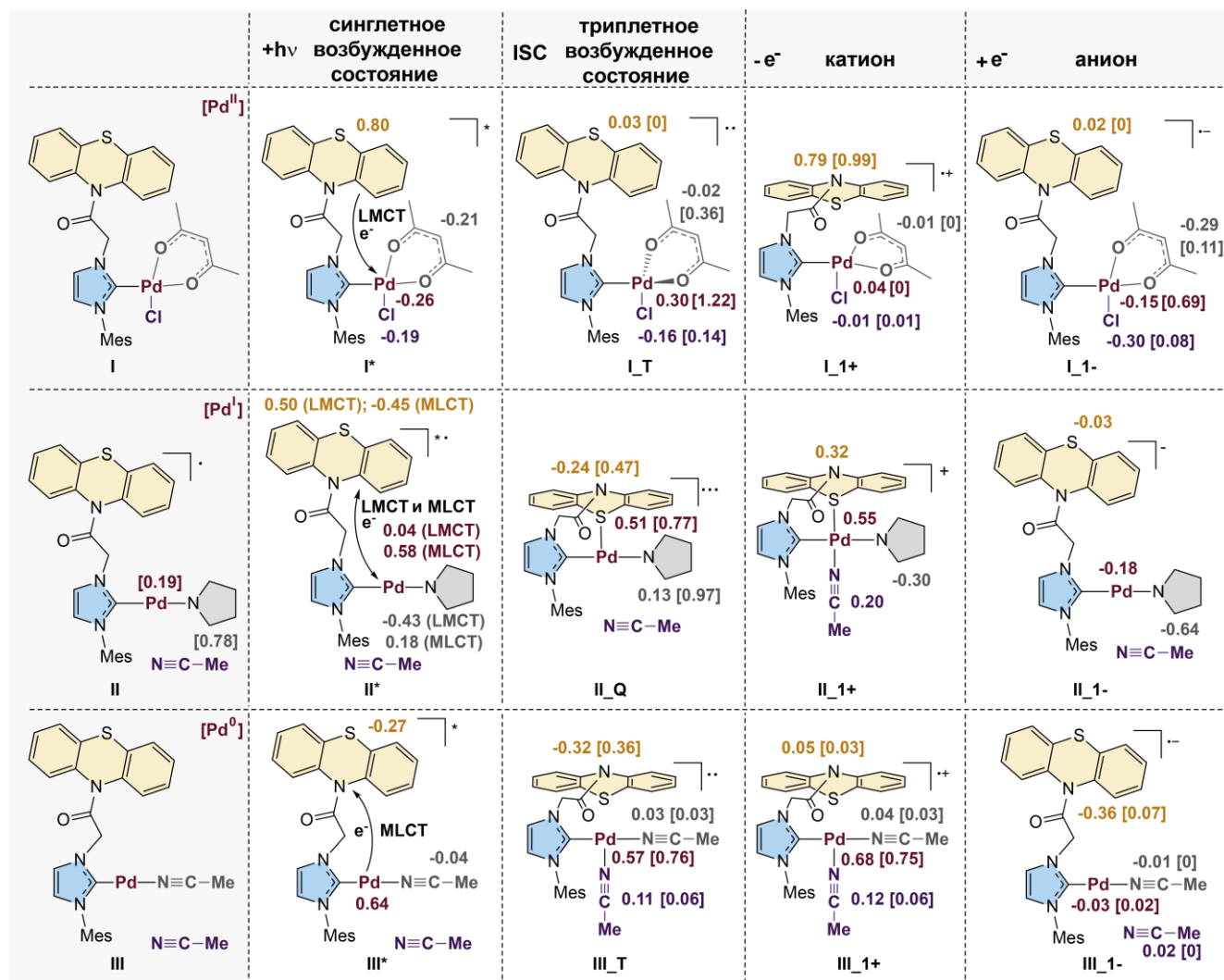


Рисунок 43. Разность зарядов структурных фрагментов комплекса Pd и соединения **I** (**II** или **III**): $\Delta q(I_{1-}) = q(I_{1-}) - q(I)$. Значения спиновой заселенности для соединений с неспаренными электронами приведены в квадратных скобках. Абсолютные значения зарядов приведены в **Таблице 13**.

При возбуждении комплекса **I** до **I*** (расчетная $\lambda_{\max} = 356.1$ нм против измеренной 330 нм) происходит перенос заряда от фрагмента **РНТ** к атому палладия и анионным лигандам (изменение зарядов: **РНТ** +0.80; Pd -0.26; асас -0.21; Cl -0.19), т. е. реализуется процесс переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT). При возбуждении дублетного комплекса **II** (**Рисунок 43**), может происходить как перенос заряда от металла к лиганду (MLCT) (расчетная $\lambda_{\max} = 415.0$ нм, $f = 0.0034$; **РНТ** -0.50), так и LMCT (расчетная $\lambda_{\max} = 399.8$ нм, $f = 0.0089$; **РНТ** +0.45), оба поглощения смещены в красную область относительно соединения **I**. Для комплекса с нулевой степенью окисления металла **III** проявляется только MLCT ($\lambda = 413.5$ нм) с увеличением заряда

на атоме Pd на +0.64 и уменьшением заряда на **РНТ** фрагменте на -0.24. Таким образом, направление переноса заряда зависит от степени окисления палладия.

Синглетные возбужденные состояния могут претерпевать интеркомбинационную конверсию с переходом в триплетную форму. В комплексе **I_T** с двумя неспаренными электронами, в котором один электрон находится на Pd, а другой делокализован по палладию и лигандам, расстояния Pd-лиганд увеличиваются на 0.08-0.14 Å (**Таблица 14**), а заряд на металле увеличивается с 0.46 до 0.76. Переходы к более высоким мультиплетностям (**II→II_Q**, **III→III_T**) сопровождаются небольшим переносом заряда Pd→**РНТ** (Pd +0.51-0.57; **РНТ** -0.24-0.32).

Фотовозбужденные комплексы могут окисляться до катионных форм **I_1+**, **II_1+**, **III_1+**. В комплексе **I_1+** положительный заряд и неспаренный электрон локализируются на **РНТ**, что согласуется с данными ЦВА: окисление **РНТ** предшествует окислению атома палладия. В **II_1+** положительный заряд распределяется следующим образом: Pd +0.55, **РНТ** +0.32. В **III_1+** заряд в основном сосредоточен на атоме палладия. Комплекс **II_1+** является четырехкоординационным и содержит связь Pd-S. Отрицательный заряд в комплексах **I_1-** и **II_1-** локализуется на анионных лигандах, тогда как в **III_1-** он преимущественно локализуется на ННС лиганде.

Таблица 13. Заряды и спиновые заселенности структурных фрагментов комплексов Pd/ННС (см. **Схему 73** для идентификации лигандов L^1 и L^2).

	Заряды [спиновые заселенности]				
	Pd	ННС	РНТ	L^1	L^2
I	0.46	0.52	-0.08	-0.47	-0.51
I*(LMCT)	0.20	0.46	0.72	-0.68	-0.70
I_T	0.76 [1.22]	0.45 [0.28]	-0.05 [0]	-0.49 [0.36]	-0.67 [0.14]
I_1+	0.50 [0]	1.07 [0.99]	0.71 [0.99]	-0.48 [0]	-0.52 [0.01]
I_1-	0.31 [0.69]	0.26 [0.12]	-0.06 [0]	-0.76 [0.11]	-0.81 [0.08]
II	-0.26 [0.19]	0.32 [0.02]	-0.02 [0.01]	-0.03 [0.78]	-0.01 [0]
II*(MLCT)	0.32 [-0.48]	-0.48 [0.59]	-0.47 [0.24]	0.15 [0.90]	0.01 [-0.01]
II*(LMCT)	-0.22	0.22	0.48	-0.46	-0.02
II_Q	0.25 [0.77]	-0.38 [1.24]	-0.26 [0.47]	0.10 [0.97]	0.03 [0]
II_1+	0.33	0.80	0.30	-0.33	0.19
II_1-	-0.44	0.15	-0.05	-0.67	-0.04
III	-0.32	0.25	-0.04	0.08	-0.01
III*(MLCT)	0.32	-0.36	-0.31	0.04	0
III_T	0.25 [0.76]	-0.46 [1.15]	-0.36 [0.36]	0.11 [0.03]	0.10 [0.06]
III_1+	0.34 [0.75]	0.43 [0.13]	0.01 [0.03]	0.12 [0.03]	0.11 [0.06]
III_1-	-0.35 [0.02]	-0.73 [0.98]	-0.40[0.07]	0.07 [0]	0.01 [0]

Таблица 14. Выбранные межатомные расстояния (Å) комплексов Pd/NHC (см. **Схему 73** для идентификации L¹ и L²).

	Межатомное расстояние			
	Pd-NHC	Pd-S	Pd-L ¹	Pd-L ²
I	1.98	4.86	2.04, 2.07	2.36
I_T	2.12	4.56	2.12, 2.18	2.48
I_1+	1.99	4.38	2.04, 2.07	2.35
I_1-	2.03	4.58	2.20, 2.36	2.74
II	2.04	3.77	2.01	4.58
II_Q	2.05	2.72	2.05	3.57
II_1+	2.08	2.40	2.04	2.10
II_1-	1.99	3.89	2.07	4.49
III	2.01	3.78	2.04	4.48
III_T	2.05	3.11	2.13	2.35
III_1+	2.05	3.35	2.13	2.26
III_1-	2.03	6.06	2.03	4.03

Предполагаемый механизм реакции амидирования представлен на **Рисунке 44**. Каталитический цикл начинается с замены хлорида на пирролидин. Комплекс с пирролидином (m/z 701.1785) был обнаружен в ходе онлайн масс-спектрометрического мониторинга, в то время как исходный комплекс был практически полностью израсходован примерно за 2 часа. Кроме того, фотолюминесценция комплекса изменялась при добавлении пирролидина (**Рисунок 27**). Затем фотовозбужденный комплекс палладия претерпевает одноэлектронный перенос (SET) с пирролидином, образуя N-центрированный радикал (**Рисунок 44**, интермедиат **I**) и парамагнитный комплекс Pd(I) (**Рисунок 44**, интермедиат **II**). Этот переход наблюдался в ЦВА эксперименте для комплекса **Pd-1Б** при добавлении пирролидина. Исчезновение волны восстановления при переходе Pd(II) в Pd(I) надежно указывает на образование формы Pd(I) (**Рисунок 39**). Кроме того, в масс-спектре был обнаружен сигнал, соответствующий аддукту пирролидина с ТЕМРО (**Рисунок 28**, интермедиат **I**). Последующий перенос электрона приводит к образованию анион-радикала кислорода, который захватывается радикальной ловушкой и детектируется методом масс-спектрометрии (**Рисунок 44**, интермедиат **III**). В подтверждение этому электрохимический эксперимент показал, что комплекс Pd(I) возвращается в Pd(II) при барботировании смеси кислородом (**Рисунок 41**, условия **III**). Этот процесс сопровождается образованием связи Pd-S между металлом и фенотиозиновым фрагментом. Согласно расчетам, NHC лиганд способен координироваться с атомом металла в цис-бидентатном состоянии в комплексах Pd(II). В результате одноэлектронного окисления межатомное расстояние Pd-S сокращается с 3.74 до 2.43 Å. Положительный заряд локализован преимущественно на атоме палладия и в меньшей степени на фенотиозиновом фрагменте.

Таким образом, в данной работе была продемонстрирована иная роль фенотиазина в фотокаталитических системах. Путем разработки однокомпонентных металлофоторедокс катализаторов, объединяющих Pd/NHC комплексы с фотоактивным фенотиозином в одной молекуле, и изучения механизма реакции с их участием, было обнаружено, что **РНТ** способствует генерации и стабилизации радикальных интермедиатов палладия. Активные промежуточные продукты реакции – Pd(I) и Pd(III) – были зарегистрированы в каталитических условиях с помощью онлайн МС мониторинга и электрохимических экспериментов. Стоит подчеркнуть, что эти методы впервые были применены для изучения фотоиндуцированного палладиевого катализа. Расчеты показали, что в катионной форме возможен поворот фенотиозинового фрагмента, что обеспечивает связь между металлом и **РНТ**, и способствует эффективному внутримолекулярному переносу заряда. Полученные экспериментальные данные демонстрируют совместную роль органического хромофора и палладия в редокс-процессах, что делает возможной металл-лигандную кооперацию при облучении.

Данная разработка делает доступной фотоиндуцированную химию палладия, расширяя канонический цикл Pd(0)/Pd(II), и позволяет проводить фотохимические трансформации с участием Pd/NHC комплексов, что ранее было трудной задачей. На примере реакции фотоокислительного амидирования было показано, что такой однокомпонентный катализатор превосходит по каталитической активности смесь отдельных компонентов (**РНТ** или пролиганд), обеспечивая высокие выходы продуктов, в том числе для производных лекарственных препаратов, и толерантность к чувствительными функциональным группам. Разработанный подход создает основу для рационального дизайна следующих поколений однокомпонентных металлофоторедокс катализаторов. Кроме того, ожидается, что уникальные характеристики этих катализаторов обеспечат высокую эффективность во множестве других фотохимических превращений.

2.3 Мониторинг состояния фотореакторов с помощью визуального индикатора на основе фенотиазина

В ходе диссертационного исследования было замечено, что фотохимические реакции чувствительны к используемым источникам света. Они требуют стабильного и равномерного света, поскольку неодинаковое излучение ведет к расхождению выходов продуктов реакции, затрудняя интерпретацию результатов и ухудшая воспроизводимость. Наиболее актуальна эта проблема для конструкции, используемой для наших экспериментов и представленной на **Рисунке 45** (тип 1): один светодиод (LED) на один реакционный сосуд. Нами было обнаружено, что светодиоды с одинаковой электрической мощностью могут приводить к различным выходам

продуктов одной и той же фотохимической реакции ввиду отличий в оптической мощности. Также отличалась производительность совершенно новых светодиодов и уже проработавших определенное время (постаревших) в химической лаборатории несмотря на то, что срок их службы еще не вышел (**Рисунок 46**).

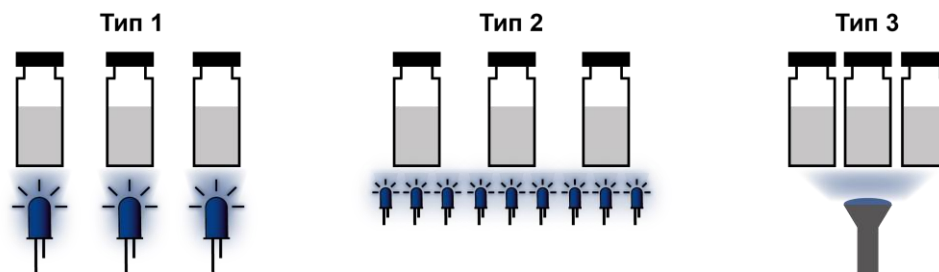


Рисунок 45. Типичные конфигурации светодиодов (LEDs) и реакционных сосудов в фотореакторах.

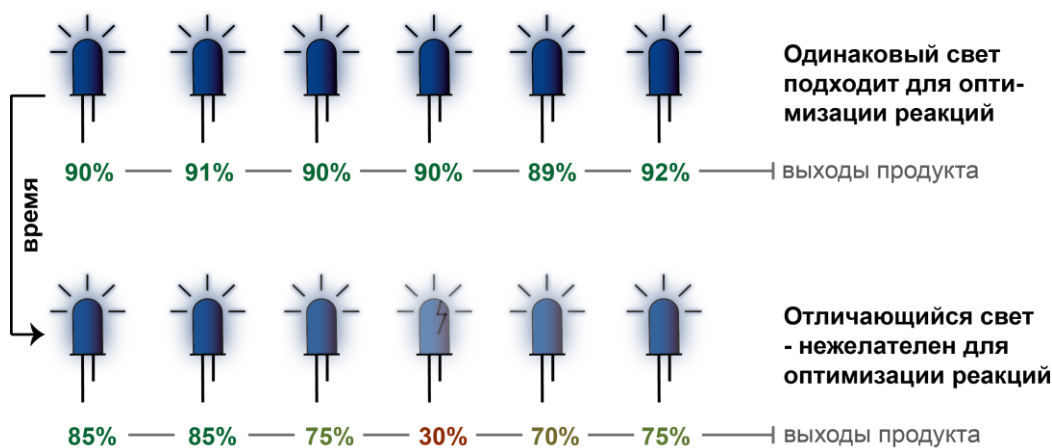


Рисунок 46. Изменение выхода реакции в новых и старых реакторах, иллюстрирующие различия в производительности разных светодиодов.

В свою очередь, управляемые фотохромные системы с высокой контрастностью могут значительно сэкономить время исследователей при визуальном распознавании светодиодов, различающихся по оптической мощности или состарившихся. Красители, изменяющие цвет под действием УФ-излучения, являются отличными кандидатами для этой цели.

Как было описано в разделе **2.1**, трансформация бесцветного фенотиазина под действием УФ света приводила к образованию окрашенных олигомерных продуктов. Этот факт был взят за основу для разработки нового быстрого и удобного метода для обнаружения различий в УФ светодиодах (**Рисунок 47**). Соотношение продуктов олигомеризации и, следовательно, цвет растворов варьируются в зависимости от оптической мощности светодиода. Кроме того, **РНТ** является недорогим исходным веществом, доступным для многих исследовательских

лабораторий, что повышает применимость предлагаемого метода, который был назван визуальным индикатором оптической мощности на основе фотохромизма фенотиазина (**РНТ**).

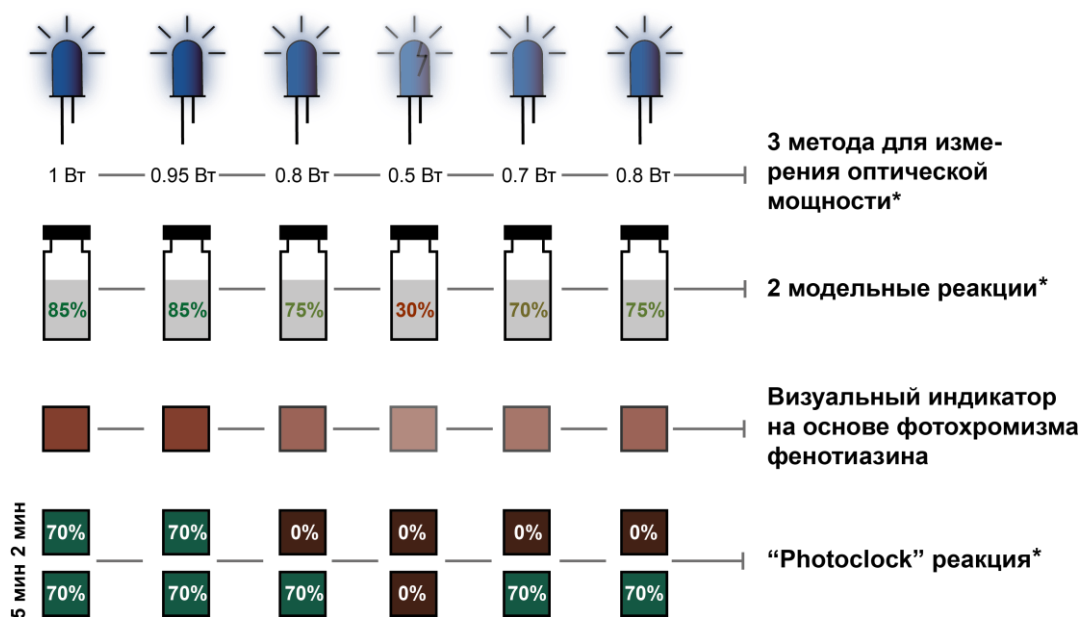


Рисунок 47. Физические и химические методы, использованные в данной работе для оценки и сравнения оптической мощности и однородности светодиодов. *Измерения оптической мощности, модельные реакции и “Photoclock” реакция выходят за рамки данного диссертационного исследования.

Сначала был приготовлен раствор **РНТ** в ДМАА и помещен в виалы, которые затем перемещались в УФ-фотореакторы (УФ-1, УФ-2, УФ-3 и УФ-синий, где УФ-1 проработал более 2 лет или 3000-5000 часов, УФ-2 – около 400-800 часов, УФ-3 и УФ-синий – менее 10 часов). Особенности их конструкций и способ стабилизации температуры как еще одного фактора, влияющего на воспроизводимость реакции, описаны в разделе **3.3** экспериментальной части. Затем цвет растворов был сфотографирован до облучения и после облучения за определенное время. Изменение цвета зависело как от времени облучения (**Рисунок 48А**), так и от оптической мощности светодиодов (**Рисунок 48Б**). Соответствующие спектры поглощения УФ-видимого диапазона из тех же растворов, что и на **Рисунке 48А**, демонстрируют плавные изменения интенсивности (**Рисунок 49**). Наиболее выраженные изменения наблюдаются в области 280–315 нм с максимумом около ~300 нм, где поглощение увеличивается в течение начального периода облучения, а затем уменьшается при более длительном времени. Кроме того, постепенные изменения интенсивности наблюдаются в диапазоне 315–530 нм, причем наибольшие изменения происходят около ~340 и ~390 нм. Эти изменения отражают непрерывную эволюцию поглощающих частиц под воздействием облучения, а не образование отдельных фотопродуктов.

В результате тестирования фотореактора УФ-3 этим методом нами не обнаружено видимых различий в цвете растворов после 2 минут облучения (**Рисунок 48Б**). Аналогичным образом был протестирован фотореактор УФ-2. В этом случае цвет растворов РНТ оказался неоднородным, что указывает на разную степень деградации различных светодиодов (**Рисунок 48Б**). Кроме того, насыщенность цвета растворов была менее выраженной по сравнению с наблюдаемой в новом фотореакторе, что дополнительно свидетельствует о деградации светодиодов в целом.

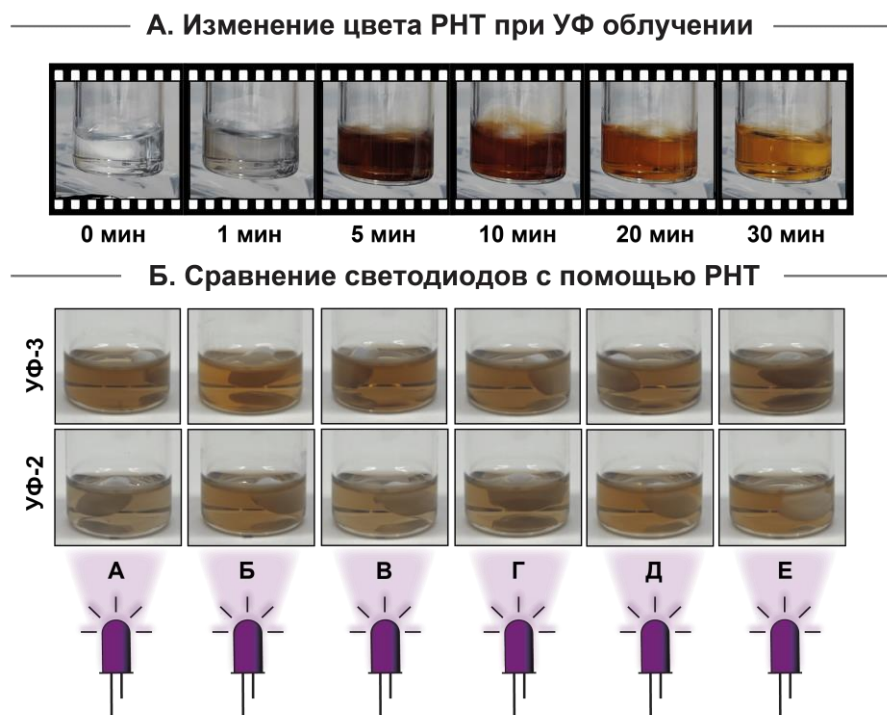


Рисунок 48. Изменение цвета раствора фенотиазина в зависимости от времени облучения (**А**). Сравнение фотореакторов УФ-2 и УФ-3 с помощью визуального индикатора оптической мощности на основе фенотиазина, представлены фотографии после 2 мин облучения (**Б**).

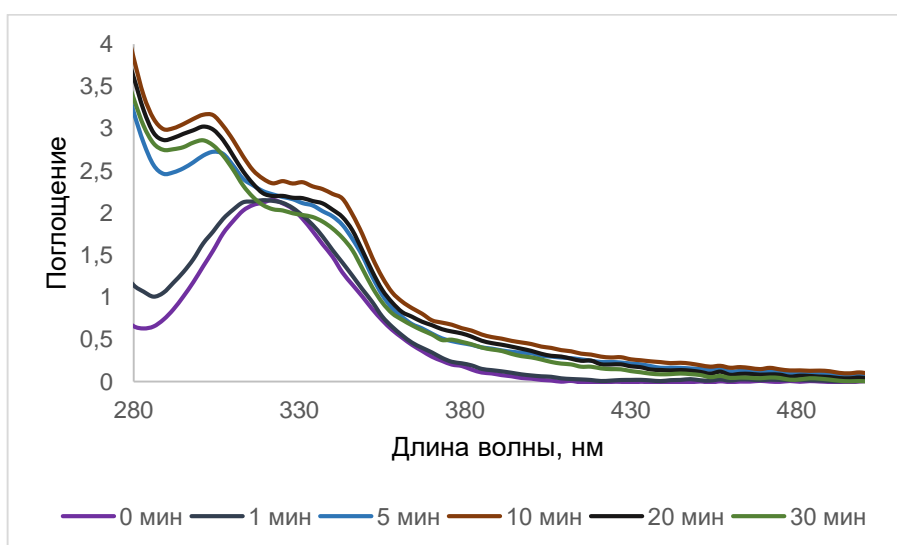


Рисунок 49. Изменение спектров поглощения фенотиазина при УФ облучении.

На следующем этапе был протестирован фотореактор УФ-1 с помощью визуального индикатора оптической мощности на основе **РНТ**. Более интенсивная окраска растворов наблюдалась на светодиодах А и В, что указывает на более высокую оптическую мощность этих светодиодов по сравнению со светодиодами Б, Г и Д (**Рисунок 50**). Эти светодиоды деградировали с разной скоростью, что отразилось на цвете растворов фенотиазина. Однако цвет раствора за 30 минут облучения на УФ-1 фотореакторе сильно отличался от аналогично облученного образца на УФ-3 фотореакторе. Наиболее близкого оттенка цвета, как на УФ-3 фотореакторе через 30 минут облучения, удалось достигнуть только через 9.5 часов облучения на самом старом фотореакторе УФ-1, что говорит об изначальных сильных различиях в оптической мощности этих фотореакторов.

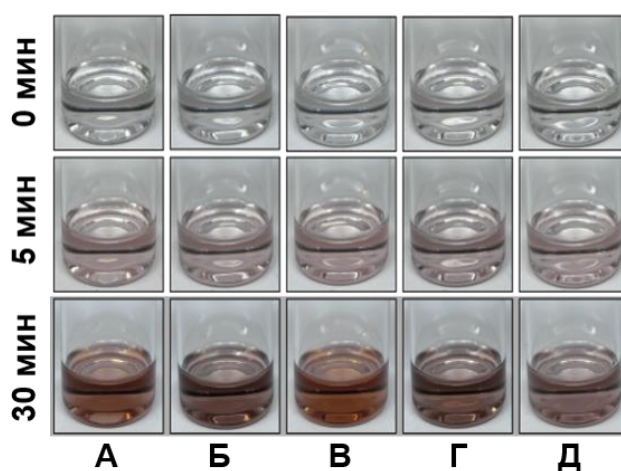


Рисунок 50. Изменение цвета раствора фенотиазина в фотореакторе УФ-1.

Далее был проведен контрольный эксперимент, используя как самый старый (УФ-1), так и новый (УФ-3) фотореакторы. Их настроили на одинаковую электрическую мощность 3 Вт и зарегистрировали изменения цвета растворов **РНТ** по истечении заданного времени. Фотографии растворов при облучении в течение 1, 5, 10, 20 и 30 минут представлены на **Рисунке 51**. Полные временные интервалы представлены в экспериментальной части. Действительно, скорость реакции олигомеризации фенотиазина в самом старом фотореакторе значительно ниже, чем в новом.

Кроме того, были исследованы длины волн, подходящие для визуализации различий в светодиодах, используя **РНТ** и УФ-синий фотореактор. Диапазоны длин волн от 365 до 410 нм оказались наиболее подходящими с точки зрения удобства применения (**Рисунок 52**), поскольку наблюдалось существенное изменение окраски в пределах 2 часов эксперимента.

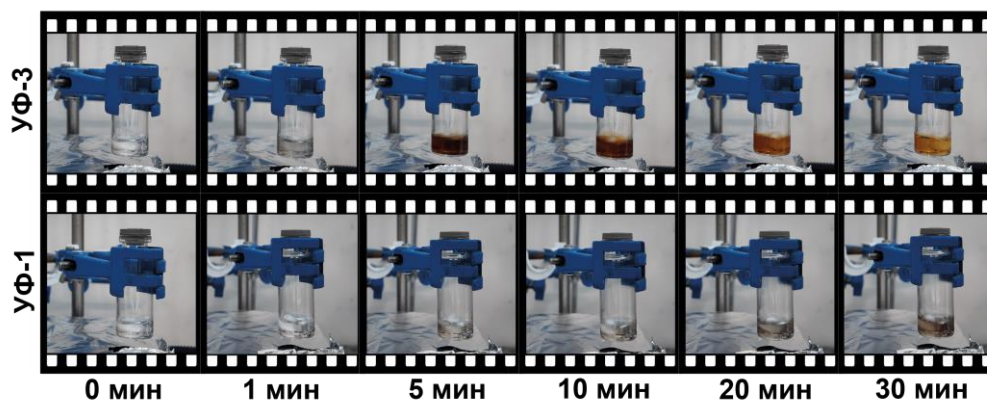


Рисунок 51. Сравнение скорости олигомеризации фенотиазина при использовании фотореакторов УФ-3 и УФ-1.

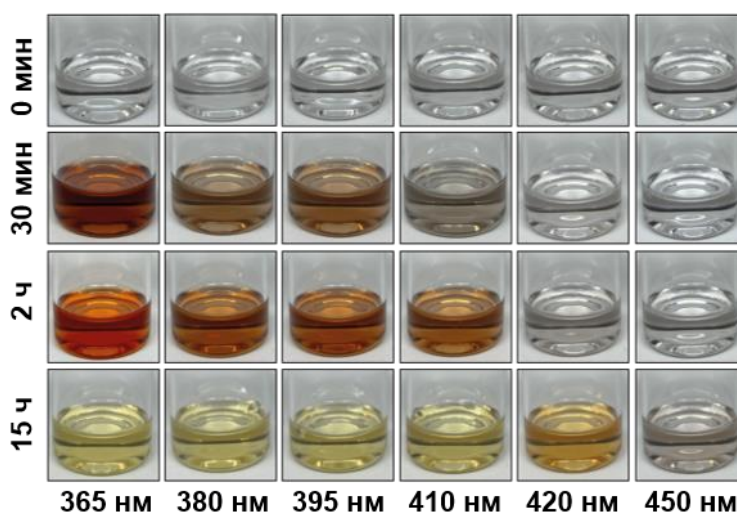


Рисунок 52. Изменение окраски фенотиазина при облучении светодиодами с различными длинами волн (365-450 нм, фотореактор УФ-синий).

Таким образом, фенотиазин является многогранной молекулой, имеющей применение как в фотохимических реакциях, так и в мониторинге состояния светодиодов. Визуальный индикатор оптической мощности на основе фенотиазина может быть использован для обнаружения не только старых светодиодов в одном фотореакторе, но и светодиодов с различной оптической мощностью в разных фотореакторах при одинаковой электрической мощности, что делает его удобным для сравнения фотореакторов между лабораториями. Кроме того, регулярный контроль светодиодов с помощью данного метода способствует повышению воспроизводимости фотохимических реакций.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводились в посуде, высушенной при 120 °С в сушильном шкафу. Фотохимические реакции проводились в виалах фирмы-производителя ROTILAB. Для проведения реакций использовались химические реагенты из коммерческих источников (Merck, Sigma-Aldrich, ABCR и Alfa-Aesar). Растворители очищались с помощью перегонки в соответствии с известными методиками очистки: толуол и 1,4-диоксан были перегнаны над натрием, диэтиловый эфир, дихлорметан и тетрагидрофуран были перегнаны над гидридом кальция, пиридин был перегнан над гидроксидом калия, метанол был перегнан над смесью магния с йодом, этилацетат и петролейный эфир были перегнаны над молекулярными ситами 4Å.

Тонкослойная хроматография была осуществлена с использованием пластин с флуоресцирующим покрытием Merck TLC Silica 60 F254, визуализация пятен на пластинах проводилась с использованием ультрафиолетовой лампы с длиной волны 254 нм. Для проведения колоночной хроматографии использовался силикагель Roth Kieselgel 60 (0.04-0.063 мм). В случае чувствительных к кислотам соединений использовалась добавка триэтиламина к элюенту.

Регистрация одномерных и двумерных спектров **ЯМР** проводилась в коммерчески доступных дейтерированных растворителях (DMCO-*d*₆, CDCl₃, ацетон-*d*₆, C₆D₆) на приборах Bruker AVANCE 600 (600, 150 МГц для ¹H и ¹³C, соответственно), Bruker AVANCE 500 (500, 125 МГц для ¹H и ¹³C, соответственно), Bruker Avance III 400 (400, 100 МГц для ¹H и ¹³C, соответственно), Bruker AVANCE II 300 и Bruker Fourier 300HD (300, 75.5 МГц для ¹H и ¹³C, соответственно). Все измерения производились при комнатной температуре, если не указано иное. Обработка ЯМР спектров проводилась с использованием программного обеспечения MestReNova v14.2.1-27684, TopSpin 3.5 или TopSpin 4.0. Мультиплетность указывалась следующим образом: уш. с. (уширенный синглет), с (синглет), д (дублет), т (триплет), к (квартет), м (мультиплет), дд (дублет дублетов), дт (дублет триплетов), дк (дублет квартетов). Константы спин-спинового взаимодействия *J* приведены в герцах (Гц). Химические сдвиги приведены в м.д. по шкале δ относительно ТМС с использованием сигнала растворителя в качестве внутреннего стандарта. Определение выхода продуктов по ЯМР осуществлялось с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

Масс-спектры высокого разрешения (МСВР) были зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker maXis Q-TOF с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Диапазон сканирования масс – *m/z* 100-1500 Да, калибровка – внешняя или внутренняя с использованием калибровочной смеси (ESI Low Concentration Tuning Mix, Agilent Technologies). Измерения проводились в режиме регистрации положительных или отрицательных ионов. Использовался прямой шприцевой ввод растворов веществ в ацетонитриле, метаноле или ДМФА со скоростью

потока 3 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (давление – 1 бар, скорость потока – 4 л/мин, температура интерфейса – 200 °С). Обработка спектров производилась с использованием программного пакета Bruker Data Analysis 4.0 и Bruker Data Analysis 5.1.

Масс-спектры сверхвысокого разрешения (МССВР) были зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker solariX XR с ионизацией электрораспылением или матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Диапазон сканирования масс – m/z 150-1500 Да, количество сканов 64, количество точек 4М. Калибровка – внутренняя с использованием раствора трифторацетата натрия (0.1 мг/мл в смеси ацетонитрил:вода в отношении 1:1). Измерения проводились в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Использовался прямой шприцевой ввод для растворов веществ в ацетонитриле со скоростью потока 2 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (давление – 1 бар, скорость потока – 4 л/мин, температура интерфейса – 200 °С). Все измерения методом МАЛДИ-МС регистрировались в режиме регистрации положительных ионов с использованием стальной мишени МТР 384 (матрица транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрил (DCTB)), диапазон сканирования m/z 150–3000). Обработка спектров производилась с использованием программного пакета Bruker Data Analysis 5.1.

Подготовка образцов для измерений методом МАЛДИ-МС проводилась следующим образом: образец объёмом 20 мкл (10 мкг/мл в ТГФ) смешивали с 20 мкл насыщенного раствора матрицы DCTB (транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрил) в ТГФ с помощью пипетки, помещали на шлифованную стальную мишень МТР 384 и давали высохнуть при комнатной температуре.

Газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ-МС) проводилась с использованием прибора Agilent 7890А, оснащенного масс-селективным детектором Agilent 5977А (электронная ионизация, 70 эВ) и колонкой HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), с использованием гелия в качестве газа-носителя при скорости потока 1.0 мл/мин. Перед анализом все образцы растворяли в ацетонитриле (Merck, класс «ВЭЖХ»). Выходы продуктов реакции определяли по интенсивности пика продукта с помощью соответствующего калибровочного графика.

Высокоэффективную аналитическую жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) проводили на хроматографе Agilent 1200, оснащённом аналитической колонкой Zorbax SB-C18 (2.1 × 50.0 мм); размер частиц неподвижной фазы – 1.8 мкм, подвижная фаза – ацетонитрил – 0.1% муравьиная кислота в соотношении 9:1, элюирование – изократическое, скорость потока – 0.25 мл/мин, температура – 25 °С, объем вводимой пробы – 0.01 мкл. Анализируемую смесь растворяли в ацетонитриле (Merck, класс «ВЭЖХ»). **Хроматографический полупрепаративный анализ** и выделение продуктов олигомеризации проводили с помощью системы УВЭЖХ «Shimadzu» DGU-20Asr, LC-20AB, SIL-20AC и CTO-20A, оснащённой

колонкой Zorbax Eclipse XDB-C18 (4.6 мм × 250 мм, 5 мкм) и AkzoNobel Kromasil 100-5-NH₂ (10 × 250 мм) с соответствующей защитной колонкой, подключенной к матричным детекторам SPDМ20А, СВМ-20А и FRC-10А. Анализ данных осуществляли с помощью программного обеспечения Lab Solution 8.0.

Спектры в УФ-видимой области при комнатной температуре регистрировали на спектрофотометре Agilent Cary 60 UV-vis. Спектры испускания регистрировали на флуоресцентном спектрометре Agilent Cary Eclipse. Дополнительные спектроскопические измерения проводились при комнатной температуре для соединений, растворенных в ацетонитриле. Для этой задачи использовался спектрофлуориметр Horiba Jobin Yvon Fluorolog QM, снабженный ксеноновой лампой ArcTune мощностью 75 Вт и фотоумножителем Hamamatsu R13456, чувствительным в диапазоне излучения 200–980 нм. Затухание фотолюминесценции измерялось методом коррелированного по времени счета одиночных фотонов (TCSPC) с использованием DeltaLED (HORIBA, Киото, Япония) в качестве импульсного источника возбуждения, излучающего на длине волны 340 нм с частотой повторения 1 МГц и длительностью импульса на полувысоте 0.6 нс. Для всех оптических измерений учитывались соответствующие функции отклика прибора. Эксперименты проводились на воздухе и в аргоне при атмосферном давлении.

Электрохимические измерения проводились на электрохимическом анализаторе BASi Epsilon EClipse (West Lafayette, IN, США). Программа включала волны Epsilon-ECUSB-V200 при скорости развертки потенциала $t = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в ацетонитриле с использованием электролита Bu₄NBF₄ (0.1 М) при температуре 295 К. В электрохимической ячейке использовался рабочий стеклоуглеродный электрод ($\delta = 3 \text{ мм}$), залитый тефлоном, и платиновая проволока в качестве противоиэлектрода. Перед каждым измерением поверхность рабочего электрода механически полировалась.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на ЭПР-спектрометре SPINSCAN X (ADANI). Образец переносили в стеклянный капилляр, который вставляли в ЭПР-ампулу. Первое сканирование проводили без облучения. Затем капилляр облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 1 мин до и во время следующего сканирования. Использовались следующие параметры сканирования: амплитуда модуляции 200 мкТл; время развертки 60 с; ширина развертки 10 мТл; мощность микроволн 0.6 мВт; частота микроволн 9.428 ГГц.

Рентгеноструктурные исследования были проведены при температуре 100 К на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенном детектором Photon-III (техника беззатворного ϕ - и ω -сканирования), с использованием графит-монохроматизированного Mo K α -излучения. Данные интенсивности были интегрированы программой SAINT (Bruker. APEX-III. Bruker AXS Inc.,

Madison, Wisconsin, USA, 2019) и скорректированы на поглощение и затухание с помощью SADABS [210]. Структура была решена прямыми методами с помощью SHELXT и уточнена по F^2 с помощью SHELXL-2018 [211, 212]. Положения всех атомов были найдены из карты разности электронной плотности. Атомы были уточнены с индивидуальными анизотропными (неводородные атомы) или изотропными (атомы водорода) параметрами смещения. Для молекулярной графики использовался программный пакет SHELXTL.

Квантово-химические расчеты были выполнены в программном пакете Gaussian 16 (ревизия C.01) в рамках неограниченной теории функционала плотности (DFT). Оптимизация геометрии и расчеты колебательных частот выполнены с использованием функционала M06 и базисных наборов 6-31+G(d,p), Def2TZVP (для атома Pd) [213–217]. Все структуры, кроме **I***, **II*** и **III***, соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии, что подтверждено расчетами частот. Геометрии комплексов **I*** - **III*** полностью совпадают с геометриями **I** – **III**, так что процесс **I** → **I*** соответствует вертикальному возбуждению **I**. Расчеты возбужденных состояний **I*** - **III*** проводились с использованием метода нестационарной DFT [218]. Природа электронных переходов была определена путем анализа зарядов (NPA) возбужденных состояний и расчета естественных переходных орбиталей [219, 220]. При расчете всех комплексов Pd применялась модель поляризуемого континуума (ацетонитрил) с использованием варианта формализма интегральных уравнений (IEFPCM) [221].

Фотохимические реакции проводились с использованием собранных фотореакторов с УФ-светодиодами ($\lambda_{\max} = 365$ нм, 3 Вт, расчетный поток фотонов: $2 \pm 0.2 \times 10^{-7}$ E/c), фиолетовыми светодиодами ($\lambda_{\max} = 405$ нм, 2 Вт, расчетный поток фотонов: $7.3 \pm 0.7 \times 10^{-7}$ E/c), синими светодиодами ($\lambda_{\max} = 440$ нм, 6.2 Вт, расчетный поток фотонов: $7.6 \pm 0.4 \times 10^{-6}$ E/c), зелеными светодиодами ($\lambda_{\max} = 520$ нм, 2.5 Вт, расчетный поток фотонов: $1.5 \pm 0.1 \times 10^{-6}$ E/c), красными светодиодами ($\lambda_{\max} = 650$ нм, 2 Вт, расчетный поток фотонов: $2.8 \pm 0.1 \times 10^{-6}$ E/c) и компактными люминесцентными лампами (КЛЛ, 2 лампы Osram, 26 Вт). Светодиоды охлаждались алюминиевым радиатором, а водяной контур поддерживал температуру реакционной смеси постоянной. Температура реакционных смесей составляла 27 ± 1 °C для УФ-, фиолетового, зелёного и красного светодиодов и 40 ± 1 °C для синих светодиодов. Отдельные эксперименты по оптимизации были проведены с использованием одного фиолетового светодиода с настраиваемой мощностью 10 или 20 Вт (395 нм), питаемого от источника питания, или двух КЛЛ мощностью 26 Вт (видимый свет). Поток фотонов, поступающих в реакционную смесь, оценивался путем измерения фототока фотодиода Vishay BPW21R, а спектры излучения светодиодов регистрировались спектрометрически.

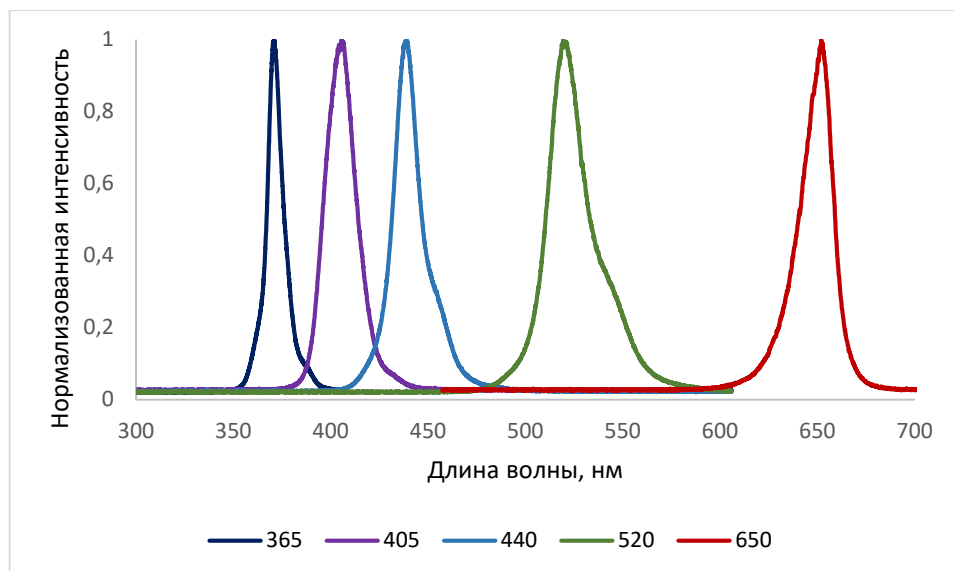


Рисунок 53. Спектры испускания для УФ (365 нм), фиолетовых (405 нм), синих (440 нм), зеленых (520 нм) и красных (650 нм) светодиодов.

3.1 Экспериментальная часть к разделу 2.1

3.1.1 Изучение механизма олигомеризации фенотиазина

Изучение процесса олигомеризации фенотиазина методом онлайн масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением.

Онлайн-мониторинг исходного фенотиазина с TEMPO и O₂ был проведен в двух растворителях: апротонном (ДМАА) и протонном (MeOH). В обоих случаях наблюдалось образование ионов, соответствующих аддуктам фенотиазина с TEMPO (m/z 355), и окисленной форме фенотиазина с TEMPO (m/z 371). Соответствующие хроматограммы по выделенным ионам (EIC) представлены на **Рисунках 16-17**. Экспериментальная процедура была следующей: фенотиазин (1 мг, 5 ммоль), TEMPO (7.8 мг, 50 ммоль) и 2 мл метанола или ДМАА смешивали в пробирке Шленка, снабженной магнитной мешалкой. Пробирка была закрыта септой, а боковой кран был соединен с шариком наполненным кислородом. Капилляр из ПЭЭК, подключенный к источнику электрораспыления, протягивали в колбу через септу и погружали в реакционную смесь (подробнее см. **Рисунок 54**). Пробирку помещали в установку, оснащенную УФ-светодиодом мощностью 3 Вт (365 нм), и начинали мониторинг реакции после стабилизации общего ионного тока. Смесь перемешивали при комнатной температуре в темноте в течение 7 или 3 минут для метанола или ДМАА, соответственно. Спектры регистрировали в режиме

положительных ионов. Затем УФ-светодиод был включен и спектр записывали с непрерывной регистрацией в течение 30 минут (для ДМАА) или 17 минут (для MeOH).

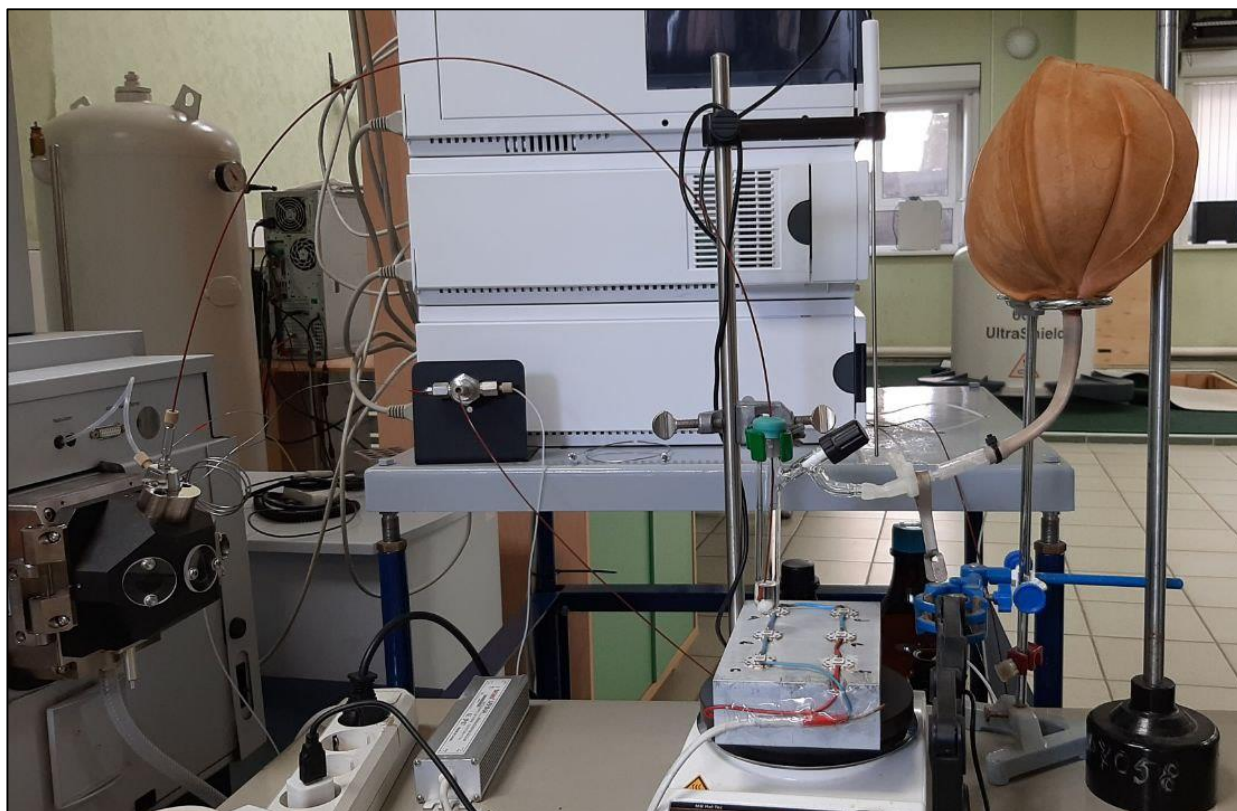


Рисунок 54. Фотография установки для онлайн МС мониторинга.

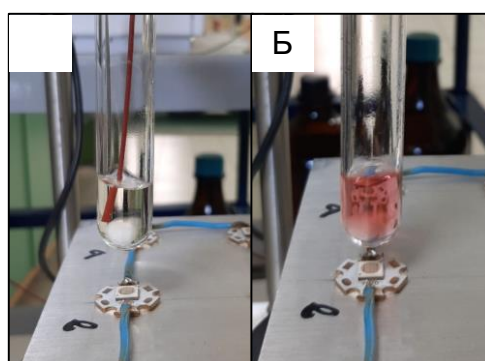


Рисунок 55. Цвет раствора фенотиазина в MeOH до (А) и после (Б) УФ-облучения (365 нм).

3.1.2 Синтез олигомеров фенотиазина

Окислительная олигомеризация фенотиазина с помощью AgNO_3 и I_2 (Схема 57).

Олигомер **1** был синтезирован согласно модифицированной опубликованной методике [222]. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой добавили фенотиазин (0.5 ммоль). Затем добавили AgNO_3 (1.1 экв., 0.55 ммоль), I_2 (0.5 экв., 0.25 ммоль) и безводный CH_3CN . Реакционная

смесь приобрела темно-зеленый цвет и перемешивалась при комнатной температуре в атмосфере Ar в течение 1 часа. Затем смесь пропускали через слой Celite®. Фильтрат сконцентрировали при пониженном давлении, добавляли Et₂O для образования темного осадка, после чего его фильтровали и промывали Et₂O и петролейным эфиром. Полученное твердое вещество высушивали в вакууме, получая темно-зеленый олигомер **1** (0.097 г, 97%).

Окислительная олигомеризация фенотиазина с помощью персульфата аммония (Схема 58).

Олигомер **2** был синтезирован согласно опубликованной методике.[223] Фенотиазин (10 ммоль) и ледяную уксусную кислоту (50 мл) добавили в круглодонную колбу с магнитной мешалкой. Реакционную смесь перемешивали при 115 °С в течение 48 часов. Медленно добавили водный раствор персульфата аммония (10 мл, 20 ммоль) и непрерывно перемешивали в течение 48 часов. Реакционная смесь приобрела темно-красный цвет. Затем смесь охладили до комнатной температуры и разбавили деионизированной водой (1 л). Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли деионизированной водой и петролейным эфиром и высушили в вакууме, получив темно-красный олигомер **2** (1.86 г, 93%).

Окислительная олигомеризация фенотиазина на воздухе под действием УФ-излучения (Схема 59).

Фенотиазин (1 ммоль) и ДХМ (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу поместили в фотореактор. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 1 часа. Реакционная смесь приобрела темно-зеленый цвет. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, получая зелёный олигомер **3** (0.19 г, 95%).

Окислительная олигомеризация фенотиазина в полярных растворителях на воздухе под действием УФ-света (Схема 60).

Фенотиазин (0.025 ммоль для ДМАА или 0.0125 ммоль для метанола) и ДМАА или метанол (2 мл, в зависимости от дальнейшей фотокаталитической реакции) помещали в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу помещали в фотореактор. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 5 часов. Реакционная смесь приобретала темно-красный цвет. В дальнейшем смесь использовали для проведения реакций (окислительного сочетания аминов или окисления сульфидов) без выделения.

3.1.3 Выделение олигомеров фенотиазина с помощью ВЭЖХ

Выделение продуктов превращения фенотиазина проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Для определения состава компонентов олигомеров (**1**, **2**, **3**) использовался ВЭЖХ-анализ. Растворы олигомеров (1 мг/1.5 мл, 150 мкл) в смеси ацетонитрила и воды (9:1) вводили в аналитическую колонку Zorbax Eclipse XDB-C18 с обращенной фазой (4.6 мм × 250 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали смесь воды и ацетонитрила в градиентном режиме (от начального времени до 40 мин: 95:5–5:95 об./об.; от 40 мин до 50 мин: 5:95 об./об.; от 50 мин до 60 мин: 95:5 об./об.) при скорости потока 1.5 мл/мин. Компоненты детектировали по поглощению в УФ-видимом диапазоне. Хроматограммы данного эксперимента представлены на **Рисунке 5**. Красная пунктирная линия соответствует димеру с m/z 395.0671. Фиолетовая пунктирная линия соответствует тримеру с m/z 592.0970. Сигналы димера и тримера наблюдались как для химически полученных олигомеров **1** и **2**, так и для УФ-облученного олигомера **3** с одинаковыми временами удерживания.

Димер и тример были выбраны для препаративного выделения и характеристики. Для этого образец олигомера **2** в концентрации 10 мг/мл (1000 мкл) в смеси петролейный эфир/этилацетат (1:1) вводили в препаративную колонку с прямой фазой AkzoNobel Kromasil 100-5-NH2 (10 × 250 мм). Смесь петролейного эфира/этилацетата в градиентном режиме (от начального времени до 10 мин: 90:10; от 10 мин до 50 мин: 90:10 – 10:90 об./об.; от 50 мин до 70 мин: 10:90 об./об.; от 70 мин до 80 мин: 10:90 – 90:10 об./об.; от 80 мин до 90 мин: 90:10 об./об.) использовалась в качестве подвижной фазы при скорости потока 5 мл/мин, а компоненты детектировались по поглощению в УФ/видимой области. Хроматограмма данного эксперимента представлена на **Рисунке 5Д**. Собранные фракции (димер и тример) были окрашены в розовый цвет. Спектры МС фракций подтвердили образование димеров с m/z 395.0671 и тримеров с m/z 592.0970. Растворители выпаривали, а твердые вещества (димер и тример) затем изучали физико-химическими методами.

С целью определения точного соотношения компонентов в олигомерах (**1**, **2**, **3** и **4**) был выбран количественный ВЭЖХ-анализ. Образцы олигомеров в концентрации 1.25 мг/мл в 4 мл смеси ацетонитрила и воды (1:1) вводили в аналитическую обращенно-фазовую колонку Zorbax Eclipse XDB-C18 (4.6 мм × 250 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали смесь воды и ацетонитрила в соотношении 5:95 об./об. при скорости потока 1.5 мл/мин. Детектирование компонентов осуществляли с помощью УФ-видимого детектора (254 нм). Димер (1.4 мг) в 4.0 мл смеси ацетонитрила и воды (1:1) и тример (0.8 мг) в 4.0 мл смеси ацетонитрила и воды (1:1) были подготовлены для построения калибровочного графика для дальнейшего определения их долей

в олигомерах. Количества димеров и тримеров были рассчитаны для всех олигомеров 1-4 и представлены на **Рисунке 8**.

3.1.4 Эксперименты с активацией фенотиазина под действием УФ света

Синтетическая методика фотоокислительного сочетания бензиламина с УФ-облученным фенотиазином (олигомером 4).

Был проведен эксперимент по активации фенотиазина светом (**Рисунок 56**), а его каталитическая активность была изучена с помощью модельной реакции (**Схема 61**). Сначала фенотиазин (0.025 ммоль) помещали в виалы, растворяли в ДМАА и облучали УФ светом (365 нм) в течение 5 часов. Цвет смеси значительно менялся, и образовывался «коктейльный» фотокатализатор. Затем в виалу добавляли бензиламин (0.5 ммоль). Реакционную смесь облучали зеленым светом (520 нм) в течение 4 часов на воздухе. Отбирали аликвоту (10 мкл) смеси и анализировали выход продукта методом ГХ-МС. Аналогичным образом, фенотиазин облучали УФ излучением ближнего диапазона (365 нм) с окислителями (шарик с O_2 , 0.5 ммоль H_2O_2 , 0.5 ммоль персульфата аммония) в течение 5 часов. Затем добавляли бензиламин (0.5 ммоль), и реакционную смесь облучали зелёным светом (520 нм) в течение 4 часов на воздухе. Отбирали аликвоту (10 мкл) смеси и анализировали выход продукта методом ГХ-МС. Выходы продуктов в эксперименте с активацией светом представлены в **Таблице 5**, строки 23-26.

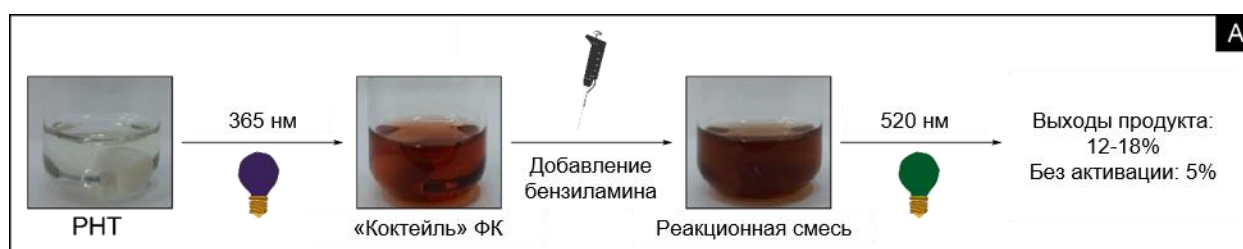


Рисунок 56. Эксперимент по активации фенотиазина УФ светом и проведение модельной реакции с участием облученного фенотиазина, т.е. «коктейля» фотокатализаторов.

Синтетическая методика фотоокислительного сочетания аминов с УФ-облученным фенотиазином (олигомером 4).

Был проведен эксперимент по активации фенотиазина светом (**Рисунок 57**), а его каталитическая активность была изучена с помощью модельной реакции (**Схема 62**). Сначала фенотиазин (0.025 ммоль) помещали в виалу, растворяли в ДМАА и облучали УФ светом (365 нм) в течение 5 часов. Цвет смеси значительно менялся, и образовывался «коктейльный» фотокатализатор. В виалу добавляли бутиламин (1.5 ммоль), а затем по каплям в течение 1 часа –

бензиламин (0.5 ммоль). Реакционную смесь облучали зеленым светом (520 нм) в течение 36 часов или красным светом (650 нм) в течение 60 часов в атмосфере O₂ (шарик с O₂). Отбирали аликвоту (50 мкл) смеси и анализировали выход продукта методом ЯМР ¹H. Выходы продуктов в эксперименте с активацией светом представлены в **Таблице 7**, строки 6 и 9.



Рисунок 57. Эксперимент по активации фенотиазина УФ светом проведение модельной реакции с участием облученного фенотиазина, т.е. «коктейля» фотокатализаторов.

Синтетическая методика реакции окисления сульфидов УФ-облученным фенотиозином (олигомер 4).

Был проведен эксперимент по активации фенотиазина светом (**Рисунок 58**), а его каталитическая активность была изучена с помощью модельной реакции (**Схема 63**). Сначала фенотиазин (0.0125 ммоль) помещали в виалу, растворяли в MeOH и облучали УФ светом (365 нм) в течение 5 часов. Цвет смеси значительно менялся, и образовывался «коктейльный» фотокатализатор. Затем в виалу добавляли 4-(метилтио)анилин (0.25 ммоль). Реакционную смесь облучали зеленым светом (520 нм) в течение 24 часов или красным светом (650 нм) в течение 48 часов в атмосфере O₂ (шарик с O₂). Отбирали аликвоту (50 мкл) смеси и анализировали выход продукта методом ЯМР ¹H. Выходы продуктов для эксперимента по активации светом представлены в **Таблице 8**, строки 5 и 8.



Рисунок 58. Эксперимент по активации фенотиазина УФ светом проведение модельной реакции с участием облученного фенотиазина, т.е. «коктейля» фотокатализаторов.

3.1.5 Описание основных продуктов реакций

Синтез N-(бензилиден)бензиламина (1).



Схема 74. Синтез N-(бензилиден)бензиламина (1).

Бензиламин (1 ммоль), олигомер **1** (5 моль%, 10 мг) и ДМАА (2 мл) поместили в вialу с магнитной мешалкой в атмосфере O₂. Затем вialу перенесли в фотореактор. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре при облучении светодионом мощностью 3 Вт, 365 нм в течение 18 часов. Затем реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (2 × 40 мл) и промыли водой (100 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором соли, высушили над безводным Na₂SO₄ и отфильтровали. Растворитель упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 1:1), получив желтое масло **1** (0.184 г, 94%).

¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, 300 МГц): 8.50 (с, 1H), 7.80-7.77 (м, 2H), 7.48-7.43 (м, 3H), 7.37 – 7.30 (м, 4H), 7.28 – 7.24 (м, 1H), 4.77 (с, 2H). ¹³C{¹H} ЯМР (DMCO-*d*₆, 75 МГц): 161.72, 139.58, 136.03, 130.72, 128.65, 128.32, 127.94, 127.87, 126.75, 63.94. МСВР (ИЭР): *m/z* = 196.1131, рассчитано для C₁₄H₁₄N, [M+H]⁺ = 196.1126 (Δ = 2.6 м.д.).

Синтез N-бутил-1-фенилметанимина (2).

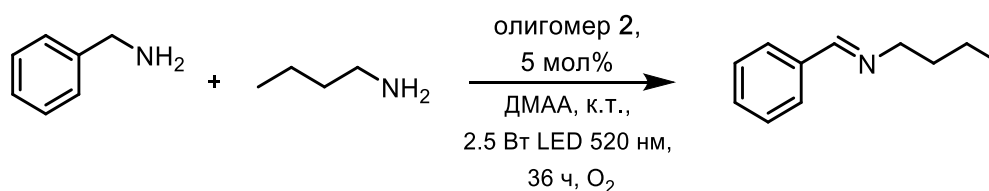


Схема 75. Синтез N-бутил-1-фенилметанимина (2).

Бутиламин (3 ммоль), олигомер **2** (5 моль%, 10 мг) и ДМАА (2 мл) поместили в вialу с магнитной мешалкой в атмосфере O₂. Затем к реакционной смеси через шприц по каплям в течение 1 ч добавляли бензиламин (1 ммоль) при перемешивании при комнатной температуре и облучении светодионом мощностью 2.5 Вт с длиной волны 520 нм в течение 36 ч. Затем реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (2 × 40 мл) и промыли водой (100 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором соли, высушили над

безводным Na₂SO₄ и отфильтровали. Растворитель упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 50:1 с 1% об./об. Et₃N), получив бесцветное масло **2** (0.110 г, 68%).

¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, 300 МГц): 8.32 (с, 1H), 7.79 – 7.66 (м, 2H), 7.50 – 7.38 (м, 3H), 3.55 (тд, *J* = 6.9, 1.4 Гц, 2H), 1.67 – 1.51 (м, 2H), 1.42 – 1.24 (м, 2H), 0.90 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (DMCO-*d*₆, 75 МГц): 160.34, 136.17, 130.39, 128.55, 127.72, 60.19, 32.57, 19.88, 13.69. МСВР (ИЭР): *m/z* = 162.1286, рассчитано для C₁₁H₁₆N, [M+H]⁺ = 162.1277 (Δ = 5.5 м.д.).

Синтез 4-(метилсульфинил)анилина (**3**).

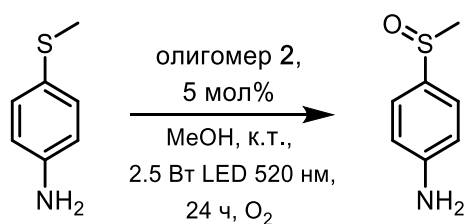


Схема 76. Синтез 4-(метилсульфинил)анилина (**3**).

4-(Метилтио)анилин (0.5 ммоль), олигомер **2** (5 моль%, 5 мг) и MeOH (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой в атмосфере O₂. Затем виалу перенесли в фотореактор. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре при облучении светодиодом мощностью 2.5 Вт и длиной волны 520 нм в течение 24 часов. Затем реакционную смесь упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 1:1), получив коричневое твердое вещество **3** (0.045 г, 58%).

¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, 300 МГц): 7.55 – 7.44 (м, 2H), 6.69 – 6.59 (м, 2H), 6.08 (с, 2H), 3.02 (с, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (DMCO-*d*₆, 75 МГц): 153.45, 128.80, 125.82, 112.66, 44.45. МСВР (ИЭР): *m/z* = 178.0311, рассчитано для C₇H₉NOSNa, [M+Na]⁺ = 178.0297 (Δ = 7.9 м.д.).

3.2 Экспериментальная часть к разделу 2.2

3.2.1 Синтез фотоактивных Pd/ННС-комплексов

Синтез 10H-фенотиазина (PHT).

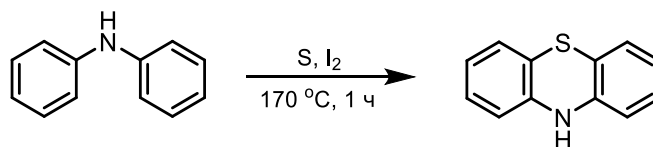


Схема 77. Синтез 10H-фенотиазина (PHT).

PHT был получен согласно опубликованной методике [224]. Дифениламин (25 ммоль), сера (2 экв., 50 ммоль) и йод (10 моль%, 2.5 ммоль) были добавлены в круглодонную колбу объемом 250 мл. Реакционную смесь перемешивали механической мешалкой при 170 °С до образования твердого вещества (около 1 ч). Затем добавили насыщенный водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и экстрагировали EtOAc (4×100 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором соли, высушили над безводным Na_2SO_4 и отфильтровали. Растворитель упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/ EtOAc в соотношении 10:1), получив светло-желтое твердое вещество PHT (3.200 г, 64%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 8.56 (с, 1H), 7.03 – 6.96 (м, 2H), 6.92 – 6.89 (м, 2H), 6.77 – 6.67 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 142.06, 127.50, 126.19, 121.72, 116.30, 114.39. МСВР (ИЭР): $m/z = 199.0449$, рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$ $[\text{M}]^+ = 199.0450$ ($\Delta = 0.5$ м.д.).

Синтез 2-хлоро-1-(10H-фенотиазин-10-ил)этан-1-он (4).

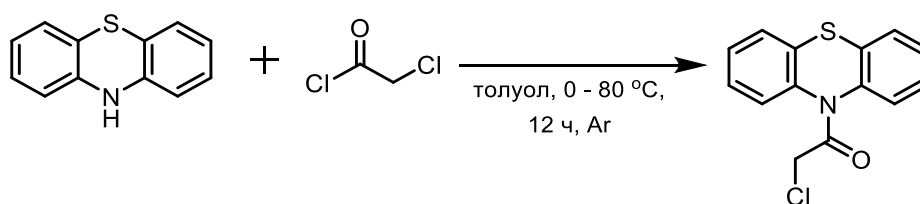


Схема 78. Синтез 2-хлоро-1-(10H-фенотиазин-10-ил)этан-1-он (4).

Соединение 4 было получено согласно модифицированной методике [225]. 10H - фенотиазин (2.5 ммоль) растворили в 20 мл безводного толуола. Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 5 мин, затем охладили до 0 °С. Хлорацетилхлорид (0.4 мл, 2 экв., 5 ммоль) добавляли по каплям с помощью шприца, и реакционную смесь перемешивали при 80 °С в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавили водный раствор

NaOH (1 M) и экстрагировали EtOAc (3 × 30 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором соли, высушили над безводным Na₂SO₄ и отфильтровали. Растворитель упарили при пониженном давлении, и остаток очистили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 10:1), получив белое твердое вещество **4** (0.560 г, 81%).

¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, 300 МГц): 7.71 (дд, *J* = 7.9, 1.5 Гц, 2H), 7.60 (дд, *J* = 7.6, 1.6 Гц, 2H), 7.43 (тд, *J* = 7.6, 1.6 Гц, 2H), 7.35 (тд, *J* = 7.6, 1.5 Гц, 2H), 4.50 (с, 2H). ¹³C{¹H} ЯМР (DMCO-*d*₆, 75 МГц): 164.98, 137.59, 132.26, 128.06, 127.52, 127.49, 126.91, 42.75. МСВР (ИЭР): *m/z* = 276.0253, рассчитано для C₁₄H₁₁ClNOS, [M+H]⁺ = 276.0244 (Δ = 3.3 м.д.).

Синтез 1-мезитил-1*H*-имидазола (**6**).

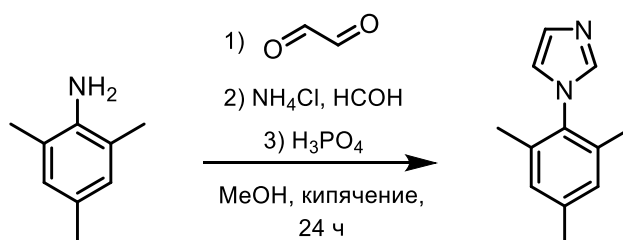


Схема 79. Синтез 1-мезитил-1*H*-имидазола (**6**).

Соединение **6** было получено в соответствии с опубликованной методикой [226]. Водный раствор 40% глиоксаля (5.71 мл, 50 ммоль) был добавлен к раствору 2,4,6-триметиланилина **5** (5.1 мл, 50 ммоль) в 40 мл метанола. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовался желтый осадок, после чего к этой суспензии добавили NH₄Cl (2 экв., 100 ммоль), а затем водный раствор 40% формальдегида (6.9 мл, 2 экв., 100 ммоль). Полученную смесь разбавили MeOH (150 мл) и нагрели с обратным холодильником. Затем к реакционной смеси по каплям добавляли 7 мл водного раствора 85% H₃PO₄ в течение 1 ч. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. По истечении этого времени смесь сконцентрировали и к ней добавили ледяную воду, а затем 40% водный раствор KOH до достижения pH = 9. Затем полученную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром (5 × 75 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором соли, высушили над безводным Na₂SO₄ и отфильтровали. Растворители упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 5:1), получив бежевое твердое вещество **6** (4.7 г, 50%).

¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, 300 МГц): 7.62 (с, 1H), 7.17 (т, *J* = 1.3 Гц, 1H), 7.11 (т, *J* = 1.1 Гц, 1H), 7.03 (с, 2H), 2.29 (с, 3H), 1.92 (с, 6H). ¹³C{¹H} ЯМР (DMCO-*d*₆, 75 МГц): 138.02, 137.58, 134.70, 133.44,

128.78, 128.70, 120.37, 20.51, 16.94. МСВР (ИЭР): $m/z = 187.1236$, рассчитано для $C_{12}H_{15}N_2$, $[M+H]^+ = 187.1241$ ($\Delta = 2.7$ м.д.).

Синтез 3-метил-1-(2-оксо-2-(10H-фенотиазин-10-ил)этил)-1H-имидазол-3-ия хлорида (7).

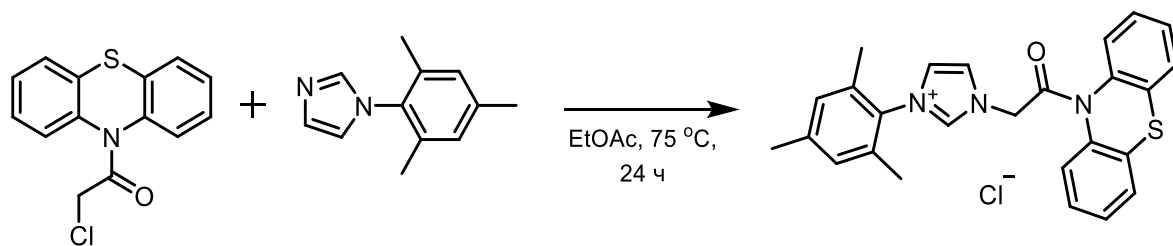


Схема 80. Синтез 3-метил-1-(2-оксо-2-(10H-фенотиазин-10-ил)этил)-1H-имидазол-3-ия хлорида (7).

Соединение **4** (0.8 ммоль) и соединение **6** (0.8 ммоль) поместили в стеклянную пробирку с завинчивающейся крышкой и магнитной мешалкой и растворили в 3 мл EtOAc. Смесь перемешивали при 75 °C в течение 24 ч. Выпавший белый осадок отфильтровали и промыли Et₂O. После сушки в вакууме получили белое твердое вещество **7** (0.325 г, 88%).

¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, 300 МГц): 9.61 (с, 1H), 8.10 (т, $J = 1.7$ Гц, 1H), 7.94 – 7.80 (м, 3H), 7.64 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 2H), 7.47 (тд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 2H), 7.39 (тд, $J = 7.5, 1.4$ Гц, 2H), 7.12 (с, 2H), 5.71 (с, 2H), 2.33 (с, 3H), 2.02 (с, 6H). ¹³C{¹H} ЯМР (DMCO-*d*₆, 75 МГц): 164.57, 140.24, 139.14, 136.76, 134.20, 131.10, 129.22, 128.19, 127.73, 127.09, 124.78, 122.97, 51.30, 20.58, 16.77. МСВР (ИЭР): $m/z = 426.1650$, рассчитано для $C_{26}H_{24}N_3OS$, $[M]^+ = 426.1635$ ($\Delta = 3.5$ м.д.).

Синтез NHC-Pd(асас)Cl комплекса (Pd-1Б).

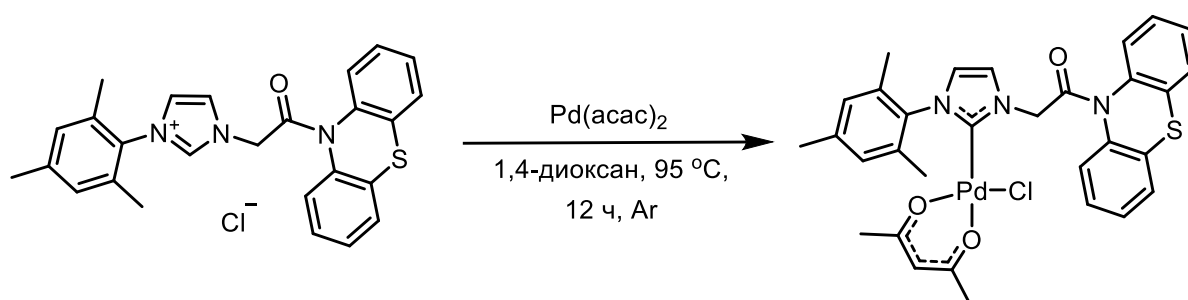


Схема 81. Синтез NHC-Pd(асас)Cl комплекса (Pd-1Б).

Соль **7** (0.1 ммоль), Pd(асас)₂ (0.1 ммоль) поместили в стеклянную пробирку с завинчивающейся крышкой и магнитной мешалкой. Смесь продували аргоном в течение 5 мин. Затем в пробирку через шприц добавили 1,4-диоксан (2 мл). Полученный раствор перемешивали при 95 °C в течение 12 ч. После этого реакционную смесь отфильтровали через Celite®, промыли дихлорметаном и упарили растворители при пониженном давлении. Остаток повторно

растворили в 1 мл ДХМ и добавили петролейный эфир (30 мл) для осаждения твердого вещества. Затем отфильтровали, промыли петролейным эфиром (3 × 10 мл) и высушили в вакууме, получив бежевое твердое вещество **Pd-1Б** (0.05 г, 75%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 7.83 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.60 (д, *J* = 1.6 Гц, 1H), 7.57 (т, *J* = 2.1 Гц, 2H), 7.46 – 7.42 (м, 2H), 7.41 – 7.34 (м, 2H), 7.31 (д, *J* = 2.0 Гц, 1H), 7.02 (с, 2H), 5.73 (с, 2H), 5.23 (с, 1H), 2.32 (с, 3H), 2.04 (с, 6H), 1.84 (с, 3H), 1.56 (с, 3H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 186.03, 183.58, 165.43, 150.72, 138.18, 137.31, 135.45, 134.69, 132.59, 128.43, 127.88, 127.29, 127.17, 126.88, 124.71, 123.44, 99.30, 64.64, 51.58, 26.30, 24.81, 20.42, 18.16, 17.52, 14.92. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 630.1059, рассчитано для C₃₁H₃₀N₃O₃PdS, [M-Cl]⁺ = 630.1048 (Δ = 1.7 м.д.).

Таблица 15. Данные о структуре кристалла соединения Pd-1Б. Структура представлена на **Рисунке 18**.

Температура	100(2) К	
Длина волны	0.71073 Å	
Тип кристаллической решетки	Моноклинная	
Пространственная группа	P2 ₁ /c	
Параметры элементарной ячейки	a = 9.3583(2) Å	α = 90°.
	b = 14.6480(3) Å	β = 91.9780(10)°.
	c = 21.0799(5) Å	γ = 90°.
Объем элементарной ячейки	2887.92(11) Å ³	
Z	4	

Таблица 16. Длины связей [Å] и углы [°] для соединения Pd-1Б.

Pd(1)-C(1)	1.9559 (18)
Pd(1)-O(3)	2.0047 (14)
Pd(1)-O(2)	2.0529 (13)
Pd(1)-Cl(1)	2.2909 (5)
S(1)-C(12)	1.7681 (19)
S(1)-C(11)	1.770 (2)
O(1)-C(5)	1.213 (2)
N(1)-C(1)	1.352 (2)
N(1)-C(3)	1.387 (2)
N(1)-C(4)	1.455 (2)
N(2)-C(1)	1.352 (2)
N(2)-C(2)	1.391 (2)
N(2)-C(18)	1.445 (2)
N(3)-C(5)	1.380 (2)
N(3)-C(17)	1.431 (2)
N(3)-C(6)	1.434 (2)

C(2)-C(3)	1.351 (3)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.525 (3)
C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900
C(6)-C(7)	1.392 (3)
C(6)-C(11)	1.400 (2)
C(7)-C(8)	1.383 (3)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.401 (3)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.394 (3)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.395 (3)
C(10)-H(10)	0.9500
C(12)-C(17)	1.392 (3)
C(12)-C(13)	1.395 (3)
C(13)-C(14)	1.389 (3)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.389 (3)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.386 (3)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.387 (3)
C(16)-H(16)	0.9500
C(18)-C(19)	1.395 (3)
C(18)-C(23)	1.397 (3)
C(19)-C(20)	1.398 (3)
C(19)-C(24)	1.508 (3)
C(20)-C(21)	1.389 (3)
C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.387 (3)
C(21)-C(25)	1.506 (3)
C(22)-C(23)	1.392 (3)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(26)	1.509 (3)
C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800
C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800
O(2)-C(28)	1.276 (2)
O(3)-C(30)	1.276 (2)
C(27)-C(28)	1.511 (3)
C(27)-H(27A)	0.9800

C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-C(29)	1.396 (3)
C(29)-C(30)	1.392 (3)
C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.513 (3)
C(30)-C(31A)	1.513 (4)
C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800
C(31A)-H(31D)	0.9800
C(31A)-H(31E)	0.9800
C(31A)-H(31F)	0.9800
C(1)-Pd(1)-O(3)	87.30 (7)
C(1)-Pd(1)-O(2)	177.63 (6)
O(3)-Pd(1)-O(2)	91.91 (5)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.34 (5)
O(3)-Pd(1)-Cl(1)	177.58 (4)
O(2)-Pd(1)-Cl(1)	90.43 (4)
C(12)-S(1)-C(11)	98.20 (9)
C(1)-N(1)-C(3)	110.89 (15)
C(1)-N(1)-C(4)	126.28 (15)
C(3)-N(1)-C(4)	122.79 (15)
C(1)-N(2)-C(2)	110.40 (15)
C(1)-N(2)-C(18)	126.58 (15)
C(2)-N(2)-C(18)	122.42 (15)
C(5)-N(3)-C(17)	118.44 (15)
C(5)-N(3)-C(6)	126.26 (15)
C(17)-N(3)-C(6)	115.12 (14)
N(1)-C(1)-N(2)	105.28 (15)
N(1)-C(1)-Pd(1)	127.90 (13)
N(2)-C(1)-Pd(1)	126.26 (13)
C(3)-C(2)-N(2)	106.91 (16)
C(3)-C(2)-H(2)	126.5
N(2)-C(2)-H(2)	126.5
C(2)-C(3)-N(1)	106.49 (16)
C(2)-C(3)-H(3)	126.8
N(1)-C(3)-H(3)	126.8
N(1)-C(4)-C(5)	110.70 (15)
N(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(5)-C(4)-H(4A)	109.5
N(1)-C(4)-H(4B)	109.5
C(5)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.1
O(1)-C(5)-N(3)	122.49 (17)
O(1)-C(5)-C(4)	120.79 (16)
N(3)-C(5)-C(4)	116.61 (15)
C(7)-C(6)-C(11)	119.87 (16)
C(7)-C(6)-N(3)	121.51 (16)
C(11)-C(6)-N(3)	118.39 (16)

C(8)-C(7)-C(6)	120.32 (17)
C(8)-C(7)-H(7)	119.8
C(6)-C(7)-H(7)	119.8
C(7)-C(8)-C(9)	119.99 (18)
C(7)-C(8)-H(8)	120.0
C(9)-C(8)-H(8)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	119.82 (18)
C(10)-C(9)-H(9)	120.1
C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(9)-C(10)-C(11)	120.05 (18)
C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(10)-C(11)-C(6)	119.66 (17)
C(10)-C(11)-S(1)	120.82 (14)
C(6)-C(11)-S(1)	119.49 (14)
C(17)-C(12)-C(13)	119.26 (18)
C(17)-C(12)-S(1)	120.03 (14)
C(13)-C(12)-S(1)	120.71 (15)
C(14)-C(13)-C(12)	119.65 (18)
C(14)-C(13)-H(13)	120.2
C(12)-C(13)-H(13)	120.2
C(15)-C(14)-C(13)	120.40 (19)
C(15)-C(14)-H(14)	119.8
C(13)-C(14)-H(14)	119.8
C(16)-C(15)-C(14)	120.21 (19)
C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(15)-C(16)-C(17)	119.24 (18)
C(15)-C(16)-H(16)	120.4
C(17)-C(16)-H(16)	120.4
C(16)-C(17)-C(12)	121.01 (17)
C(16)-C(17)-N(3)	120.78 (17)
C(12)-C(17)-N(3)	118.19 (16)
C(19)-C(18)-C(23)	122.79 (16)
C(19)-C(18)-N(2)	118.85 (17)
C(23)-C(18)-N(2)	118.12 (16)
C(18)-C(19)-C(20)	117.24 (18)
C(18)-C(19)-C(24)	121.62 (17)
C(20)-C(19)-C(24)	121.11 (17)
C(21)-C(20)-C(19)	121.82 (18)
C(21)-C(20)-H(20)	119.1
C(19)-C(20)-H(20)	119.1
C(22)-C(21)-C(20)	118.80 (17)
C(22)-C(21)-C(25)	119.91 (19)
C(20)-C(21)-C(25)	121.28 (18)
C(21)-C(22)-C(23)	121.91 (19)
C(21)-C(22)-H(22)	119.0
C(23)-C(22)-H(22)	119.0
C(22)-C(23)-C(18)	117.43 (18)
C(22)-C(23)-C(26)	120.45 (18)

C(18)-C(23)-C(26)	122.07 (17)
C(19)-C(24)-H(24A)	109.5
C(19)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(19)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(21)-C(25)-H(25A)	109.5
C(21)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(21)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(23)-C(26)-H(26A)	109.5
C(23)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(23)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(28)-O(2)-Pd(1)	123.29 (12)
C(30)-O(3)-Pd(1)	124.04 (13)
C(28)-C(27)-H(27A)	109.5
C(28)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(28)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
O(2)-C(28)-C(29)	125.81 (18)
O(2)-C(28)-C(27)	115.58 (17)
C(29)-C(28)-C(27)	118.59 (17)
C(30)-C(29)-C(28)	126.36 (18)
C(30)-C(29)-H(29)	116.8
C(28)-C(29)-H(29)	116.8
O(3)-C(30)-C(29)	127.02 (18)
O(3)-C(30)-C(31)	113.2 (4)
C(29)-C(30)-C(31)	119.6 (4)
O(3)-C(30)-C(31A)	115.3 (10)
C(29)-C(30)-C(31A)	116.6 (11)
C(30)-C(31)-H(31A)	109.5
C(30)-C(31)-H(31B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(30)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(30)-C(31A)-H(31D)	109.5
C(30)-C(31A)-H(31E)	109.5
H(31D)-C(31A)-H(31E)	109.5
C(30)-C(31A)-H(31F)	109.5
H(31D)-C(31A)-H(31F)	109.5
H(31E)-C(31A)-H(31F)	109.5

Синтез NHC-PdCl₂-Py комплекса (Pd-2Б).

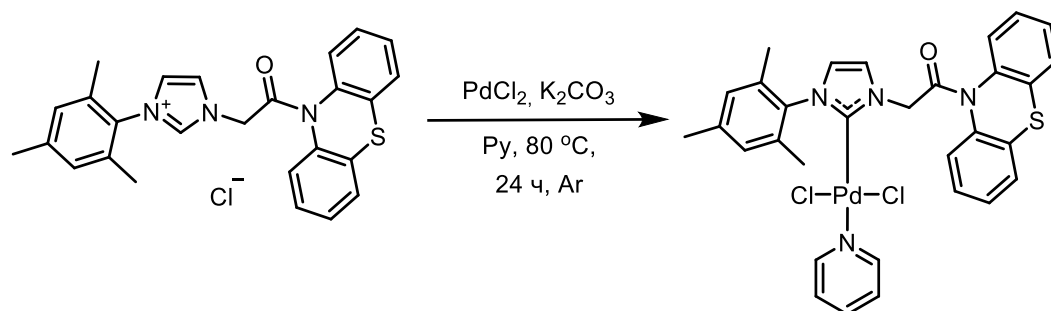


Схема 82. Синтез NHC-PdCl₂-Py комплекса (Pd-2Б).

Соль **7** (0.1 ммоль), PdCl₂ (0.1 ммоль) и K₂CO₃ (5 экв., 0.5 ммоль) поместили в стеклянную пробирку с завинчивающейся крышкой и магнитной мешалкой. Смесь продували Ar в течение 5 мин. Затем в пробирку через шприц добавили пиридин (2 мл). Полученный раствор перемешивали при 80 °C в течение 24 ч. По истечении этого времени реакционную смесь отфильтровали через Celite®, промыли ДХМ, и растворители упарили при пониженном давлении. Остаток повторно растворили в 1 мл ДХМ и добавили петролейный эфир (30 мл) для осаждения твердого вещества. Затем отфильтровали, промыли петролейным эфиром (3 × 10 мл) и высушили в вакууме, получив твердое вещество цвета слоновой кости **Pd-2Б** (0.058 г, 85%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 8.55 (с, 2H), 7.91 (д, *J* = 7.8 Гц, 3H), 7.58 (дд, *J* = 7.0, 1.8 Гц, 3H), 7.47 – 7.34 (м, 6H), 7.30 (д, *J* = 2.1 Гц, 1H), 7.02 (с, 2H), 5.90 (с, 2H), 2.32 (с, 3H), 2.13 (с, 6H).
¹³C{¹H} ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 165.38, 153.00, 150.63, 150.42, 139.46, 138.81, 138.27, 137.38, 135.79, 134.87, 132.63, 128.72, 128.11, 127.51, 127.38, 127.19, 125.46, 125.03, 124.72, 124.16, 51.74, 20.65, 18.42. МСВР (ИЭР): *m/z* = 568.0276, рассчитано для C₂₆H₂₃ClN₃OPdS, [M-Cl]⁺ = 568.0282 (Δ = 1.1 м.д.).

3.2.2 Механистические исследования реакции амидирования

Офлайн МС мониторинг реакции амидирования (Схема 72).

Реакционную смесь готовили следующим образом: 4-хлоробензальдегид (0.05 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.15 ммоль), комплекс **Pd-1Б** (0.0025 ммоль) и ДМФА (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу перенесли в фотореактор. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 5 часов. Образцы реакционных смесей (20 мкл) отобрали из пробирки в начальный момент времени, через 1, 2, 3 и 5 часов облучения и разбавили в 1 мл ДМФА, затем проанализировали методом МСВР.

Онлайн МС мониторинг реакции амидирования (Схема 72).

Пирролидин (0.3 ммоль), 4-хлорбенальдегид (0.1 ммоль), комплекс **Pd-1Б** (0.005 ммоль), ТЕМРО (0.05 ммоль) и 2 мл ДМФА смешали в пробирке Шленка с магнитной мешалкой. Горловину пробирки закрыли силиконовой септой, а боковой отвод соединили с кислородным шариком. Капилляр из ПЭЭК, подключенный к источнику ИЭР, протянули через септу в колбу и погрузили в реакционную смесь. Пробирку поместили в установку, оснащенную УФ-светодиодом мощностью 10 Вт ($\lambda = 365$ нм) и провели мониторинг реакции после стабилизации полного ионного тока (**Рисунок 59**). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 40 мин, затем включали свет, спектры регистрировали в режиме положительных ионов. Хроматограмма по выделенным ионам, а также расчетные и экспериментальные масс-спектры представлены на **Рисунках 28–35**.

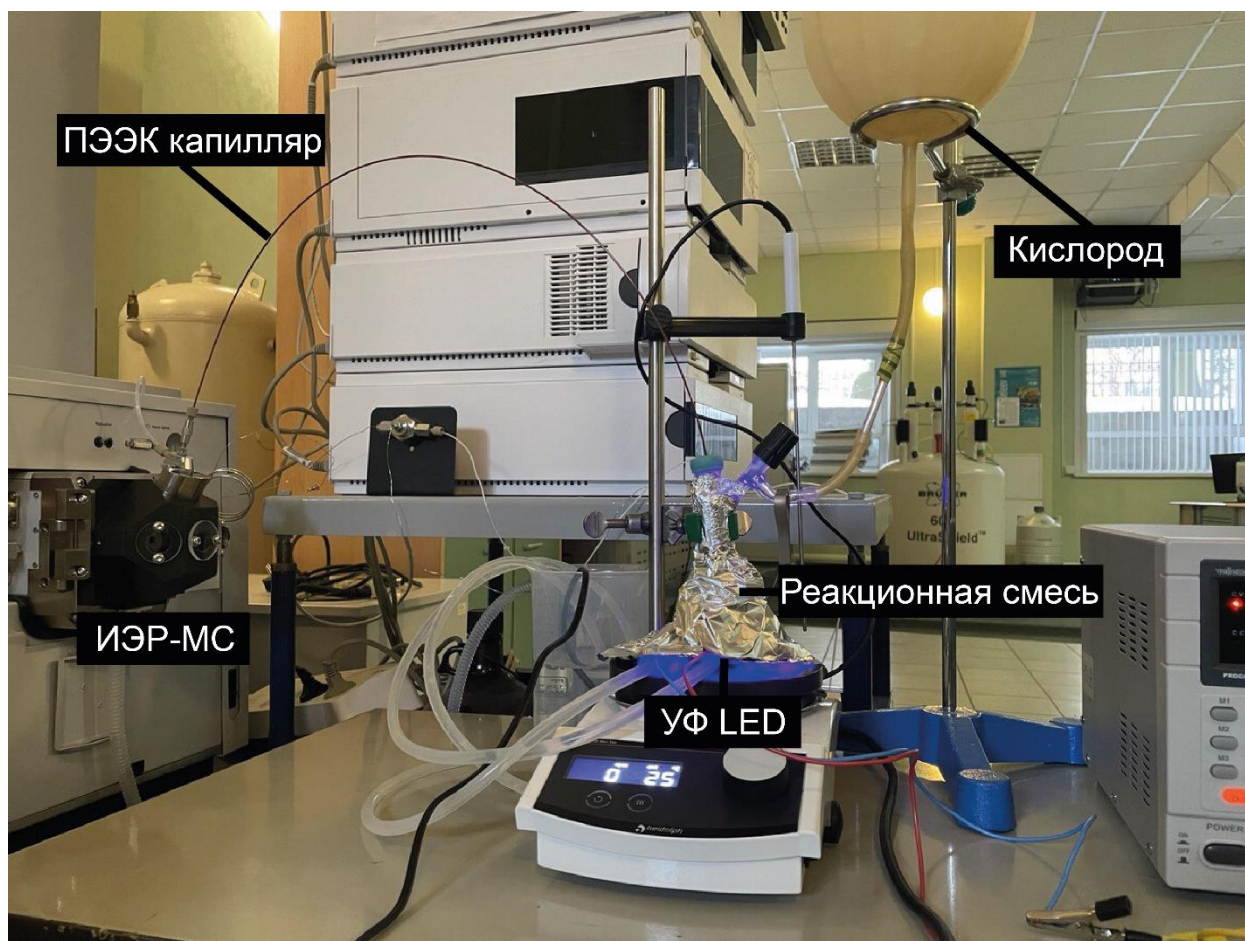


Рисунок 59. Установка для онлайн фото-МС мониторинга.

Офлайн МС мониторинг для контрольных реакций

Методика для офлайн МС мониторинга (Схема 67).

Реакционную смесь готовили следующим образом: 4-хлорбензальдегид (0.05 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.15 ммоль), IMesPd(acac)Cl (0.0025 ммоль), TEMPO (0.025 ммоль) и ДМФА (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу перенесли в фотореактор. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 1 часа. Образцы реакционных смесей (20 мкл) отобрали из виалы в начальный момент времени и через 1 час облучения, растворили в 1 мл ДМФА и проанализировали методом МСВР.

Методика для офлайн МС мониторинга (Схема 68).

Реакционную смесь готовили следующим образом: 4-хлорбензальдегид (0.05 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.15 ммоль), IMesPd(acac)Cl (0.0025 ммоль), H₂O₂ (0.05 ммоль), TEMPO (0.025 ммоль) и ДМФА (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч в темноте. Через 1 ч из виалы отобрали пробу реакционной смеси (20 мкл), растворили в 1 мл ДМФА и проанализировали методом МСВР.

Методика для офлайн МС мониторинга (Схема 69).

Реакционную смесь готовили следующим образом: 4-хлорбензальдегид (0.05 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.15 ммоль), IMesPd(acac)Cl (0.0025 ммоль), фенотиазин (0.0025 ммоль), TEMPO (0.025 ммоль) и ДМФА (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу перенесли в фотореактор. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 1 часа. Образцы реакционных смесей (20 мкл) отобрали из виалы в начальный момент времени и через 1 час облучения, растворили в 1 мл ДМФА и проанализировали методом МСВР.

Контрольные реакции

Методика для контрольной реакции с фенотиозином (Схема 70).

Реакционную смесь готовили следующим образом: 4-хлорбензальдегид (0.1 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.3 ммоль), фенотиазин (0.005 ммоль) и ДМФА (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу перенесли в фотореактор. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 12 часов. Через 12 часов облучения из виалы отобрали пробу

реакционной смеси (50 мкл) и проанализировали методом ЯМР ^1H с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта.

Методика контрольной реакции с РНТ и $\text{IMesPd}(\text{acac})\text{Cl}$ (Схема 70).

Реакционную смесь готовили следующим образом: 4-хлорбензальдегид (0.1 ммоль), пирролидин (3 экв., 0.3 ммоль), $\text{IMesPd}(\text{acac})\text{Cl}$ (0.0025 ммоль), фенотиазин (0.0025 ммоль) и ДМФА (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу перенесли в фотореактор. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 12 часов. Через 12 часов облучения из виалы отобрали пробу реакционной смеси (50 мкл) и проанализировали методом ЯМР ^1H с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта.

3.2.3 Описание исходных соединений для реакции амидирования

Синтез трет-бутил(Е)-3-(2-формилфенил)акрилата (39).

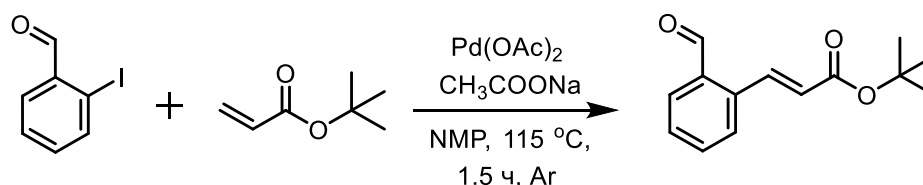


Схема 83. Синтез трет-бутил(Е)-3-(2-формилфенил)акрилата (39).

2-йодбензальдегид (2 ммоль) и трет-бутилакрилат (0.41 мл, 1.4 экв., 2.8 ммоль) растворили в 2 мл безводного N-метил-2-пирролидона (NMP). Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 5 минут, а затем перемешивали при $115\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавили воду и экстрагировали EtOAc (3×30 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором соли, высушили над безводным Na_2SO_4 и отфильтровали. Растворители упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/ EtOAc в соотношении 6:1), получив желтое масло **39** (0.363 г, 78%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 10.20 (с, 1H), 8.44 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 7.99 – 7.93 (м, 1H), 7.92 – 7.86 (м, 1H), 7.73 – 7.62 (м, 2H), 6.48 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 1.49 (с, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 193.51, 165.13, 140.20, 135.11, 133.93, 133.56, 133.32, 130.13, 127.91, 123.79, 80.22, 27.79. МСВР (ИЭР): $m/z = 233.1181$, рассчитанный для $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 233.1172$ ($\Delta = 3.9$ м.д.).

Синтез 4-формилбензойной кислоты (**40**).

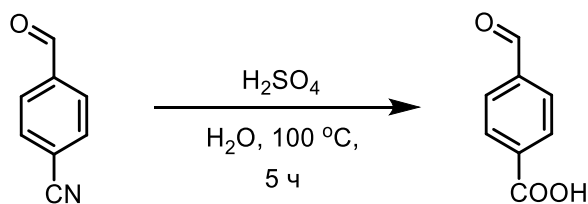


Схема 84. Синтез 4-формилбензойной кислоты (**40**).

4-формилбензонитрил (10 ммоль) растворили в 4 мл H₂O и 4 мл H₂SO₄. Реакционную смесь перемешивали при 100 °С в течение 5 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакцию смесь отфильтровали. Твердое вещество промыли водой (100 мл) и высушили в вакууме. Получили белое твердое вещество **40** (1.300 г, 87%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 13.38 (с, 1H), 10.10 (с, 1H), 8.13 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.01 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H). ¹³C{¹H} ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 192.97, 166.56, 138.89, 135.64, 129.92, 129.53. МСВР (ИЭР): *m/z* = 149.0241, рассчитанный для C₈H₅O₃, [M-H]⁺ = 149.0233 (Δ = 5.4 м.д.).

Синтез метил 4-формилбензоата (**41**).

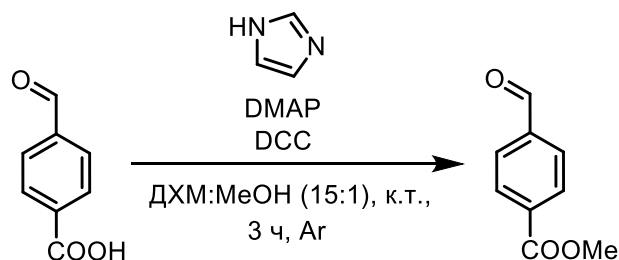


Схема 85. Синтез метил 4-формилбензоата (**41**).

Соединение **41** было приготовлено в соответствии с модифицированной методикой [227]. 4-карбоксибензальдегид (5 ммоль), имидазол (10 ммоль) и DMAP (1 ммоль) растворили в 15 мл ДХМ и 1 мл метанола. Через реакцию смесь барботировали аргон в течение 5 мин. Реакционную смесь охладили до 0 °С. Затем в реакцию смесь по каплям добавили раствор DCC (5 ммоль) в 10 мл ДХМ, после чего смесь оставили нагреваться до комнатной температуры и продолжили перемешивать еще 3 ч. После этого реакцию смесь отфильтровали. Фильтрат промыли 0.5 М HCl (20 мл), насыщенным раствором NaHCO₃ (20 мл) и насыщенным раствором NaCl (20 мл). Объединенный органический слой высушили над безводным Na₂SO₄ и отфильтровали. Растворители упарили при пониженном давлении, получив белое твердое вещество **41** (0.660 г, 80%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 10.11 (с, 1H), 8.13 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 8.03 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 3.89 (с, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 192.88, 165.48, 139.10, 134.27, 129.78, 129.60, 129.40, 52.54. МСВР (ИЭР): $m/z = 165.0558$, рассчитанный для $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 165.0552$ ($\Delta = 3.6$ м.д.)

Синтез эфира гераниола с 4-формилбензойной кислотой (42).

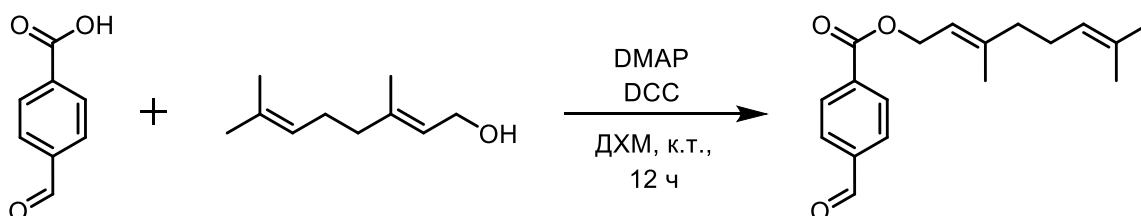


Схема 86. Синтез эфира гераниола с 4-формилбензойной кислотой (42).

Гераниол (0.23 мл, 1.3 ммоль), 4-формилбензойную кислоту (1.55 экв., 2 ммоль) и DMAP (0.26 ммоль) растворили в 10 мл ДХМ. Реакционную смесь охладили до 0 °С. Затем в реакционную колбу по каплям добавили раствор DCC (1.55 экв., 2 ммоль) в 5 мл ДХМ, после чего смесь оставили нагреваться до комнатной температуры и продолжили перемешивать еще 12 часов. После этого реакционную смесь фильтровали. Фильтрат промыли 0.5 М раствором HCl (20 мл), насыщенным раствором NaHCO_3 (20 мл) и насыщенным раствором NaCl (20 мл). Объединенный органический слой высушили над безводным Na_2SO_4 и отфильтровали. Растворители упарили при пониженном давлении, а остаток очистили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 10:1), получив светло-желтое масло **42** (0.254 г, 66%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 10.11 (с, 1H), 8.14 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 8.04 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 5.50 – 5.39 (м, 1H), 5.11 – 5.03 (м, 1H), 4.84 (д, $J = 7.1$ Гц, 2H), 2.07 (д, $J = 5.4$ Гц, 4H), 1.74 (с, 3H), 1.61 (с, 3H), 1.55 (с, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 192.97, 164.91, 142.29, 139.09, 134.55, 131.08, 129.80, 129.65, 123.67, 118.19, 61.90, 38.91, 25.74, 25.44, 17.55, 16.26. МСВР (ИЭР): $m/z = 287.1644$, рассчитанный для $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 287.1642$ ($\Delta = 0.7$ м.д.).

Синтез эфира ментола с 4-формилбензойной кислотой (43).

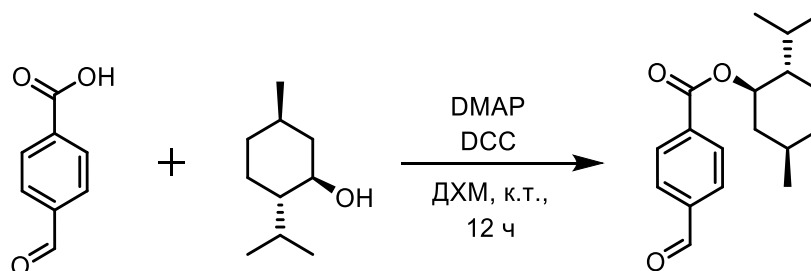


Схема 87. Синтез эфира ментола с 4-формилбензойной кислотой (43).

Ментол (2 ммоль), 4-формилбензойную кислоту (1.5 экв., 3 ммоль) и DMAP (0.4 ммоль) растворили в 10 мл ДХМ. Реакционную смесь охладили до 0 °С. Затем в реакционную колбу по каплям добавили раствор DCC (1.5 экв., 3 ммоль) в 5 мл ДХМ, после чего смесь оставили нагреваться до комнатной температуры и продолжили перемешивать еще 12 часов. Затем реакционную смесь отфильтровал, а фильтрат промыли 0.5 М HCl (20 мл), насыщенным раствором NaHCO₃ (20 мл) и насыщенным раствором NaCl (20 мл). Объединенный органический слой высушили над безводным Na₂SO₄ и отфильтровали. Растворители упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 10:1), получив бесцветное масло **43** (0.412 г, 71%).

¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, 300 МГц): 10.11 (с, 1H), 8.15 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 8.05 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 4.88 (тд, *J* = 10.8, 4.4 Гц, 1H), 2.07 – 1.96 (м, 1H), 1.95 – 1.79 (м, 1H), 1.74 – 1.63 (м, 2H), 1.63 – 1.48 (м, 2H), 1.21 – 1.04 (м, 2H), 0.97 – 0.87 (м, 7H), 0.75 (д, *J* = 6.9 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (DMCO-*d*₆, 75 МГц): 192.96, 164.49, 139.13, 134.63, 129.77, 129.71, 74.84, 46.54, 40.40, 33.67, 30.85, 26.20, 23.16, 21.85, 20.46, 16.43. МСВР (ИЭР): *m/z* = 289.1800, рассчитанный для C₁₈H₂₅O₃, [M+H]⁺ = 289.1798 (Δ = 0.7 м.д.).

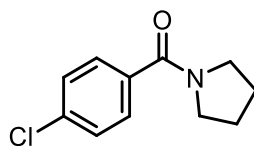
3.2.4 Описание основных продуктов реакции амидирования

Общий метод А для реакции амидирования.

Ариальдегид (0.5 ммоль), амин (3 экв., 1.5 ммоль), катализатор **Pd-1Б** (5 мол.%, 0.025 ммоль) и ДМФА (2 мл) поместили в виалу с магнитной мешалкой на воздухе. Затем виалу перенесли в фотореактор. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре и облучали светодиодом мощностью 3 Вт с длиной волны 365 нм в течение 12 часов. После этого реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (2 × 30 мл) и промыли водой (100 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором соли, высушили над безводным Na₂SO₄ и отфильтровали. Растворители упарили при пониженном давлении, а остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/EtOAc в соотношении 1:1) для получения целевого соединения.

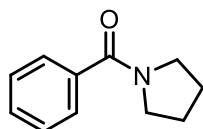
Общий метод Б для реакции амидирования.

Метод аналогичен методу А, за исключением одного этапа: сразу после приготовления реакционную смесь продували кислородом, а затем соединяли с кислородным шариком через септу и проводили реакцию.



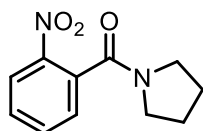
Метод А. Бледно-желтое масло **10** (0.094 г, 90%).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц): 7.47 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.37 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 3.64 (т, $J = 6.9$ Гц, 2H), 3.41 (т, $J = 6.5$ Гц, 2H), 2.02 – 1.83 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 75 МГц): 168.74, 135.99, 135.68, 128.81, 128.66, 49.76, 46.44, 26.57, 24.57. МСВР (ИЭР): $m/z = 210.0686$, рассчитанный для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClNO}$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 210.0680$ ($\Delta = 2.9$ м.д.).



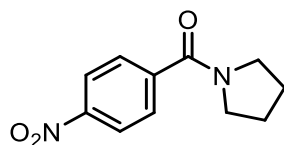
Метод А. Бледно-желтое масло **11** (0.053 г, 60%).

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 300 МГц): 7.52 – 7.48 (м, 2H), 7.47 – 7.41 (м, 3H), 3.46 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 3.36 (т, $J = 6.4$ Гц, 2H), 1.89 – 1.78 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 75 МГц): 168.18, 137.26, 129.64, 128.73, 128.60, 128.18, 126.97, 48.89, 45.85, 25.94, 23.91. МСВР (ИЭР): $m/z = 176.1077$, рассчитанный для $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 176.1070$ ($\Delta = 3.9$ м.д.).



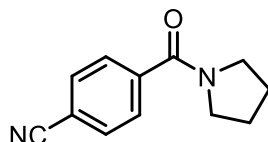
Метод А. Бежевое твердое вещество **12** (0.085 г, 77%).

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 300 МГц): 8.16 (дд, $J = 8.2$, 1.2 Гц, 1H), 7.84 (тд, $J = 7.5$, 1.2 Гц, 1H), 7.72 – 7.66 (м, 1H), 7.58 (дд, $J = 7.5$, 1.5 Гц, 1H), 3.48 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 3.14 (т, $J = 6.5$ Гц, 2H), 1.98 – 1.75 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 75 МГц): 164.91, 145.09, 134.85, 133.49, 130.18, 128.09, 124.53, 47.84, 45.39, 25.45, 24.05. МСВР (ИЭР): $m/z = 221.0921$, рассчитанный для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 221.0921$ ($\Delta = 0.0$ м.д.).



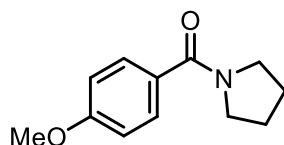
Метод А. Бежевое твердое вещество **13** (0.098 г, 89%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 8.30 – 8.21 (м, 2H), 7.81 – 7.72 (м, 2H), 3.49 (т, *J* = 6.7 Гц, 2H), 3.34 (т, *J* = 6.7 Гц, 2H), 1.96 – 1.74 (м, 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 166.29, 147.83, 143.28, 128.38, 123.51, 48.63, 45.94, 25.86, 23.86. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 221.0924, рассчитанный для C₁₁H₁₃N₂O₃, [M+H]⁺ = 221.0921 (Δ = 1.4 м.д.).



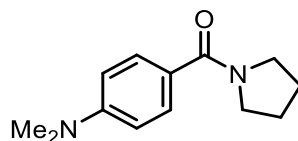
Метод Б. Светло-желтое масло **14** (0.076 г, 76%).

¹H ЯМР (Ацетон-*d*₆, 300 МГц): 7.90 – 7.80 (м, 2H), 7.76 – 7.66 (м, 2H), 3.54 (т, *J* = 6.7 Гц, 2H), 3.43 (т, *J* = 6.3 Гц, 2H), 1.99 – 1.85 (м, 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (Ацетон-*d*₆, 75 МГц): 167.71, 143.08, 133.05, 128.88, 118.95, 113.87, 49.72, 46.77, 27.00, 24.95. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 201.1026, рассчитанный для C₁₂H₁₃N₂O, [M+H]⁺ = 201.1022 (Δ = 2.0 м.д.).



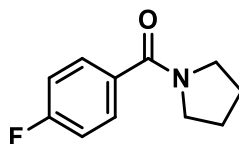
Метод А. Бежевое твердое вещество **15** (0.035 г, 34%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 7.55 – 7.44 (м, 2H), 6.99 – 6.93 (м, 2H), 3.79 (с, 3H), 3.49 – 3.37 (м, 4H), 1.93 – 1.73 (м, 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 167.88, 160.28, 129.24, 129.09, 113.32, 55.20, 49.06, 46.04, 26.07, 23.90. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 206.1172, рассчитанный для C₁₂H₁₆NO₂, [M+H]⁺ = 206.1176 (Δ = 1.9 м.д.).



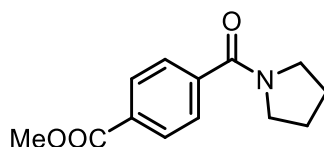
Метод А. Бежевое твердое вещество **16** (0.028 г, 26%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 7.48 – 7.37 (м, 2H), 6.73 – 6.62 (м, 2H), 3.52 – 3.36 (м, 4H), 2.94 (с, 6H), 1.81 (д, *J* = 5.9 Гц, 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 168.36, 151.17, 128.95, 123.59, 110.71, 49.15, 46.13, 26.12, 23.89. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 219.1498, рассчитанный для C₁₃H₁₉N₂O, [M+H]⁺ = 219.1492 (Δ = 2.7 м.д.).



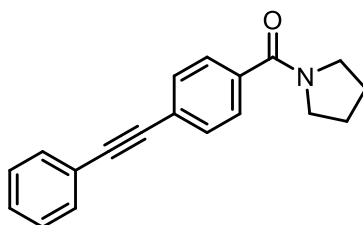
Метод А. Бежевое твердое вещество **17** (0.072 г, 75%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 7.65 – 7.52 (м, 2H), 7.31 – 7.18 (м, 2H), 3.45 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 3.36 (т, $J = 6.2$ Гц, 2H), 1.88 – 1.79 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.19, 164.27, 161.00, 133.65, 129.70, 129.58, 115.22, 114.94, 48.92, 45.99, 25.98, 23.90. МСВР (ИЭР): $m/z = 194.0981$, рассчитанный для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FNO}$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 194.0976$ ($\Delta = 2.6$ м.д.).



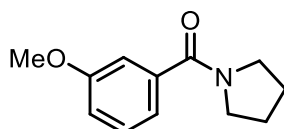
Метод А. Белое твердое вещество **18** (0.079 г, 68%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 8.04 – 7.95 (м, 2H), 7.68 – 7.58 (м, 2H), 3.87 (с, 3H), 3.47 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 3.37 – 3.32 (м, 2H), 1.91 – 1.75 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.23, 165.72, 141.58, 130.40, 129.11, 127.32, 52.32, 48.71, 45.90, 25.90, 23.88. МСВР (ИЭР): $m/z = 234.1136$, рассчитанный для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 234.1125$ ($\Delta = 4.7$ м.д.).



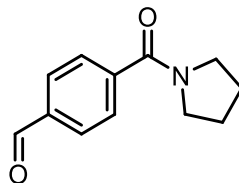
Метод А. Белое твердое вещество **19** (0.114 г, 83%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 7.63 – 7.53 (м, 6H), 7.47 – 7.41 (м, 3H), 3.47 (т, $J = 6.6$ Гц, 2H), 3.38 (т, $J = 6.3$ Гц, 2H), 1.92 – 1.77 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.39, 137.13, 131.47, 131.19, 129.06, 128.81, 127.50, 123.51, 121.99, 90.52, 88.76, 48.82, 45.98, 25.97, 23.89. МСВР (ИЭР): $m/z = 276.1392$, рассчитанный для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 276.1383$ ($\Delta = 3.3$ м.д.).



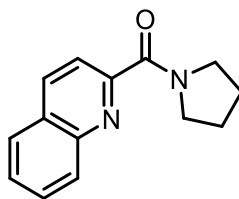
Метод А. Светло-желтое масло **20** (0.047 г, 46%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 7.33 (тд, *J* = 7.6, 0.9 Гц, 1H), 7.09 – 6.95 (м, 3H), 3.77 (с, 3H), 3.45 (т, *J* = 6.7 Гц, 2H), 3.35 (т, *J* = 6.5 Гц, 2H), 1.93 – 1.70 (м, 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 167.89, 158.94, 138.66, 129.33, 119.00, 115.33, 112.24, 55.15, 48.81, 45.79, 25.88, 23.88. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 206.1184, рассчитанный для C₁₂H₁₆NO₂, [M+H]⁺ = 206.1176 (Δ = 3.9 м.д.).



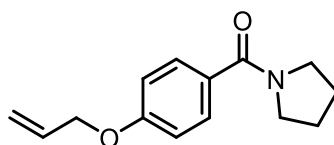
Метод А. Бледно-желтое твердое вещество **21** (0.082 г, 81%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 10.06 (с, 1H), 8.01 – 7.92 (м, 2H), 7.75 – 7.67 (м, 2H), 3.48 (т, *J* = 6.7 Гц, 2H), 3.35 (т, *J* = 6.4 Гц, 2H), 1.93 – 1.77 (м, 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 192.88, 167.21, 142.63, 136.61, 129.47, 127.64, 48.69, 45.90, 25.89, 23.89. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 204.1027, рассчитанный для C₁₂H₁₄NO₂, [M+H]⁺ = 204.1019 (Δ = 3.9 м.д.).



Метод А. Бледно-желтое твердое вещество **22** (0.087 г, 77%).

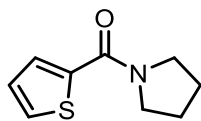
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 8.49 (дд, *J* = 8.6, 0.8 Гц, 1H), 8.10 – 8.00 (м, 2H), 7.89 – 7.76 (м, 2H), 7.69 (тд, *J* = 6.9, 1.2 Гц, 1H), 3.76 – 3.65 (м, 2H), 3.62 – 3.51 (м, 2H), 1.95 – 1.82 (м, 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 165.60, 154.27, 145.88, 137.12, 130.20, 129.16, 127.94, 127.76, 127.68, 120.40, 48.47, 46.39, 26.06, 23.62. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 227.1178, рассчитанный для C₁₄H₁₅N₂O, [M+H]⁺ = 227.1179 (Δ = 0.4 м.д.).



Метод А. Бледно-желтое масло **23** (0.065 г, 56%).

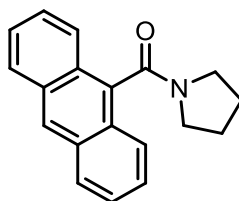
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 7.54 – 7.43 (м, 2H), 7.02 – 6.91 (м, 2H), 6.14 – 5.95 (м, 1H), 5.40 (дк, *J* = 17.3, 1.7 Гц, 1H), 5.27 (дк, *J* = 10.5, 1.5 Гц, 1H), 4.60 (дт, *J* = 5.2, 1.6 Гц, 2H), 3.44 (т, *J* = 6.6 Гц, 4H), 1.81 (уш. с., 4H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 167.82, 159.21, 133.44, 129.35, 129.21,

129.06, 117.58, 114.00, 68.22, 49.04, 46.02, 26.06, 23.89. **МСВР** (ИЭР): $m/z = 232.1332$, рассчитанный для $C_{14}H_{18}NO_2$, $[M+H]^+ = 232.1331$ ($\Delta = 0.4$ м.д.).



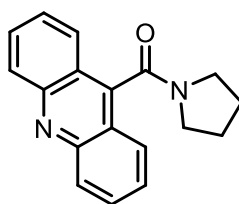
Метод А. Желтое масло **24** (0.075 г, 83%).

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 7.76 (дд, $J = 5.1, 1.1$ Гц, 1H), 7.59 (дд, $J = 3.8, 1.1$ Гц, 1H), 7.15 (дд, $J = 5.1, 3.7$ Гц, 1H), 3.80 – 3.66 (м, 2H), 3.55 – 3.43 (м, 2H), 1.97 – 1.80 (м, 4H). **$^{13}C\{^1H\}$ ЯМР** (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 160.54, 139.95, 130.41, 129.50, 127.78, 48.39, 47.17, 26.28, 23.60. **МСВР** (ИЭР): $m/z = 182.0643$, рассчитанный для $C_9H_{12}NOS$, $[M+H]^+ = 182.0634$ ($\Delta = 4.9$ м.д.).



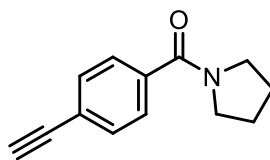
Метод А. Светло-горчичное твердое вещество **25** (0.106 г, 77%).

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 8.67 (с, 1H), 8.21 – 8.10 (м, 2H), 7.91 – 7.75 (м, 2H), 7.68 – 7.45 (м, 4H), 3.80 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.79 (т, $J = 6.8$ Гц, 2H), 2.01 – 1.92 (м, 2H), 1.79 – 1.69 (м, 2H). **$^{13}C\{^1H\}$ ЯМР** (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 166.97, 132.67, 130.77, 128.66, 127.19, 126.95, 126.44, 125.71, 124.63, 47.11, 45.25, 25.47, 24.15. **МСВР** (ИЭР): $m/z = 276.1383$, рассчитанный для $C_{19}H_{18}NO$, $[M+H]^+ = 276.1383$ ($\Delta = 0.0$ м.д.).



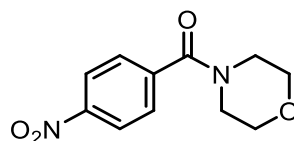
Метод А. Светло-персиковое твердое вещество **26** (0.120 г, 87%).

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 8.27 – 8.17 (м, 2H), 7.97 – 7.84 (м, 4H), 7.74 – 7.63 (м, 2H), 3.81 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.83 (т, $J = 6.8$ Гц, 2H), 2.01 – 1.92 (м, 2H), 1.80 – 1.71 (м, 2H). **$^{13}C\{^1H\}$ ЯМР** (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 164.69, 148.29, 141.93, 130.76, 129.50, 127.21, 125.17, 120.99, 47.22, 45.35, 25.43, 24.01. **МСВР** (ИЭР): $m/z = 277.1347$, рассчитанный для $C_{18}H_{17}N_2O$, $[M+H]^+ = 277.1335$ ($\Delta = 4.3$ м.д.).



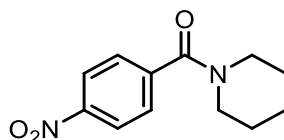
Метод А. Бледно-желтое твердое вещество **27** (0.074 г, 74%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 7.52 (с, 4H), 4.31 (с, 1H), 3.45 (т, $J = 6.6$ Гц, 2H), 3.35 (т, $J = 6.2$ Гц, 2H), 1.83 (дк, $J = 12.5, 6.7$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.34, 137.42, 131.54, 127.38, 122.94, 82.92, 82.10, 48.78, 45.94, 25.94, 23.87. МСВР (ИЭР): $m/z = 200.1075$, рассчитанный для $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 200.1070$ ($\Delta = 2.5$ м.д.).



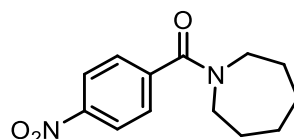
Метод Б. Светло-желтое твердое вещество **28** (0.097 г, 82%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 8.34 – 8.23 (м, 2H), 7.75 – 7.63 (м, 2H), 3.65 (уш. с., 4H), 3.55 (уш. с., 2H), 3.29 (уш. с., 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.15, 147.82, 141.92, 128.37, 123.76, 65.93, 47.45, 41.97. МСВР (ИЭР): $m/z = 237.0879$, рассчитанный для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 237.0870$ ($\Delta = 3.8$ м.д.).



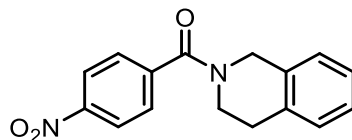
Метод Б. Светло-желтое твердое вещество **29** (0.077 г, 66%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 8.31 – 8.26 (м, 2H), 7.67 – 7.62 (м, 2H), 3.60 (уш. с., 2H), 3.20 (уш. с., 2H), 1.59 (уш. с., 4H), 1.45 (уш. с., 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 166.88, 147.60, 142.87, 127.91, 124.07, 123.75, 47.85, 42.26, 25.83, 25.14, 23.91. МСВР (ИЭР): $m/z = 235.1070$, рассчитанный для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 235.1077$ ($\Delta = 3.0$ м.д.).



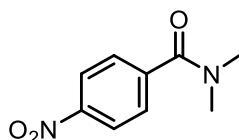
Метод А. Желтое твердое вещество **30** (0.112 г, 90%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 8.27 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.64 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 3.58 (д, *J* = 25.7 Гц, 2H), 3.29 – 3.20 (м, 2H), 1.80 – 1.66 (м, 2H), 1.64 – 1.48 (м, 6H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 168.42, 147.47, 143.66, 127.73, 123.85, 48.96, 45.41, 28.68, 27.13, 26.74, 25.85. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 249.1243, рассчитанный для C₁₃H₁₇N₂O₃, [M+H]⁺ = 249.1234 (Δ = 3.6 м.д.).



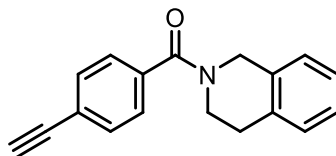
Метод Б. Светло-желтое твердое вещество **31** (0.101 г, 72%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 8.36 – 8.25 (м, 2H), 7.74 (д, *J* = 9.3 Гц, 2H), 7.42 – 7.03 (м, 4H), 4.80 (с, 1H), 4.50 (с, 1H), 3.87 (с, 1H), 3.51 (т, *J* = 5.9 Гц, 1H), 2.98 – 2.74 (м, 2H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 167.73, 147.86, 142.47, 134.11, 132.70, 128.65, 128.32, 128.18, 126.60, 126.47, 126.30, 126.17, 126.04, 123.82, 48.70, 44.57, 44.05, 28.67, 27.62. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 283.1086, рассчитанный для C₁₆H₁₅N₂O₃, [M+H]⁺ = 283.1077 (Δ = 3.2 м.д.).



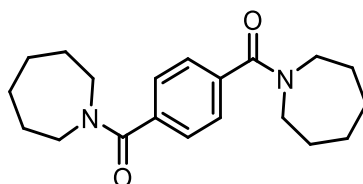
Метод А. Белое твердое вещество **32** (0.082 г, 85%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 8.33 – 8.22 (м, 2H), 7.73 – 7.62 (м, 2H), 3.01 (с, 3H), 2.87 (с, 3H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 168.23, 147.66, 142.85, 128.26, 123.64, 38.72, 34.68. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 195.0766, рассчитанный для C₉H₁₁N₂O₃, [M+H]⁺ = 195.0764 (Δ = 1.0 м.д.).



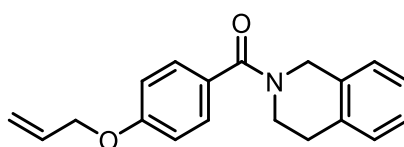
Метод Б. Бежевое твердое вещество **33** (0.083 г, 64%).

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц): 7.60 – 7.53 (м, 2H), 7.46 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.18 (уш. с., 4H), 4.75 (уш. с., 1H), 4.54 (уш. с., 1H), 4.32 (уш. с., 1H), 3.83 (уш. с., 1H), 3.53 (уш. с., 1H), 2.85 (уш. с., 2H). **¹³C{¹H} ЯМР** (ДМСО-*d*₆, 75 МГц): 168.81, 136.42, 134.28, 132.95, 131.82, 128.65, 127.23, 126.51, 126.21, 122.93, 82.87, 82.13, 44.68, 44.15, 28.77. **МСВР** (ИЭР): *m/z* = 262.1234, рассчитанный для C₁₈H₁₆NO, [M+H]⁺ = 262.1226 (Δ = 3.1 м.д.).



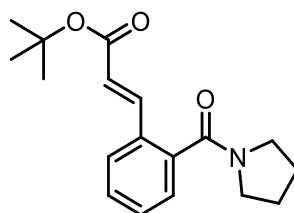
Метод Б. Белое твердое вещество **34** (0.151 г, 92%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 7.39 (с, 4Н), 3.56 (т, $J = 5.8$ Гц, 4Н), 3.31 – 3.27 (м, 4Н), 1.72 (уш. с., 4Н), 1.54 (уш. с., 12Н). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 169.64, 137.75, 126.31, 49.05, 45.37, 28.77, 27.17, 26.80, 25.81. МСВР (ИЭР): $m/z = 329.2227$, рассчитанный для $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 329.2224$ ($\Delta = 0.9$ м.д.).



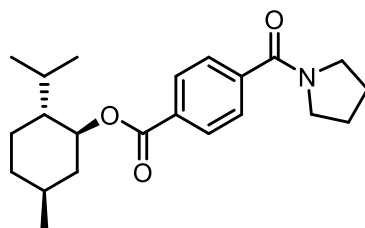
Метод Б. Белое твердое вещество **35** (0.095 г, 65%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 7.47 – 7.36 (м, 2Н), 7.30 – 7.06 (м, 4Н), 7.05 – 6.98 (м, 2Н), 6.15 – 5.96 (м, 1Н), 5.42 (дк, $J = 17.3, 1.7$ Гц, 1Н), 5.28 (дк, $J = 10.5, 1.5$ Гц, 1Н), 4.68 (с, 2Н), 4.62 (дт, $J = 5.2, 1.6$ Гц, 2Н), 3.67 (с, 2Н), 2.85 (т, $J = 5.9$ Гц, 2Н). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 169.38, 159.22, 134.39, 133.44, 133.23, 128.94, 128.65, 128.19, 126.42, 126.31, 126.15, 117.66, 114.36, 68.26, 44.59, 28.49. МСВР (ИЭР): $m/z = 294.1493$, рассчитанный для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_2$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 294.1489$ ($\Delta = 1.4$ м.д.).



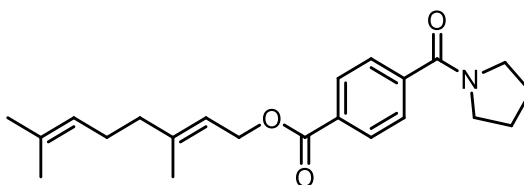
Метод Б. Бледно-желтое масло **36** (0.094 г, 62%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 7.93 – 7.87 (м, 1Н), 7.51 – 7.43 (м, 3Н), 7.37 – 7.33 (м, 1Н), 6.52 (д, $J = 15.9$ Гц, 1Н), 3.50 (т, $J = 6.8$ Гц, 2Н), 3.03 (т, $J = 6.5$ Гц, 2Н), 1.90 – 1.76 (м, 4Н), 1.47 (с, 9Н). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.22, 165.28, 140.05, 138.65, 130.26, 130.00, 129.23, 126.79, 126.51, 121.51, 80.17, 48.07, 45.30, 27.79, 25.57, 24.04. МСВР (ИЭР): $m/z = 302.1757$, рассчитанный для $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 302.1751$ ($\Delta = 2.0$ м.д.).



Метод Б. Светло-желтое масло **37** (0.110 г, 62%).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 8.02 – 7.96 (м, 2H), 7.68 – 7.58 (м, 2H), 4.93 – 4.78 (м, 1H), 3.47 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 3.37 – 3.32 (м, 2H), 2.00 (д, $J = 11.7$ Гц, 1H), 1.92 – 1.77 (м, 5H), 1.71 – 1.65 (м, 2H), 1.59 – 1.50 (м, 2H), 1.16 – 1.06 (м, 2H), 0.97 – 0.87 (м, 7H), 0.75 (д, $J = 6.9$ Гц, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.24, 164.67, 141.58, 130.74, 129.05, 127.35, 74.40, 48.72, 46.58, 45.88, 40.47, 33.70, 30.86, 26.19, 25.89, 23.89, 23.17, 21.86, 20.46, 16.42. МСВР (ИЭР): $m/z = 358.2392$, рассчитанный для $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NO}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 358.2377$ ($\Delta = 4.2$ м.д.).



Метод Б. Светло-желтое масло **38** (0.126 г, 71%).

^1H ЯМР (C_6D_6 , 300 МГц): 8.21 – 8.09 (м, 2H), 7.48 – 7.36 (м, 2H), 5.58 – 5.46 (м, 1H), 5.19 – 5.07 (м, 1H), 4.83 (д, $J = 7.1$ Гц, 2H), 3.49 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.71 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 2.12 – 2.03 (м, 2H), 2.03 – 1.93 (м, 2H), 1.64 (с, 3H), 1.56 (с, 3H), 1.51 (с, 3H), 1.31 – 1.21 (м, 2H), 1.18 – 1.06 (м, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 75 МГц): 167.25, 165.12, 142.10, 141.53, 131.07, 130.65, 129.09, 127.30, 123.68, 118.34, 61.55, 48.70, 45.89, 38.91, 25.89, 25.76, 25.44, 23.89, 17.55, 16.25. МСВР (ИЭР): $m/z = 356.2219$, рассчитанный для $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NO}_3$, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 356.2220$ ($\Delta = 0.3$ м.д.).

3.3 Экспериментальная часть к разделу 2.3

В данной работе были исследованы 4 фотореактора с одинаковой конструкцией (**Рисунки 60-61**): УФ-1, УФ-2, УФ-3 и УФ-синий.

- УФ-1 (УФ-светодиоды: 365-370 нм, максимальная мощность 10 Вт, кристалл 7070, без линзы, угол 115° , срок службы 2 года, примерное время работы 3000–5000 часов). Во всех экспериментах использовалась электрическая мощность 3 Вт на светодиод. Температура реакционных смесей составляла 26°C .

- УФ-2 (УФ-светодиоды: 365–370 нм, максимальная мощность 10 Вт, кристалл 6565, с линзой, угол 60°, срок службы 10 месяцев, примерное время работы 400–800 часов). Во всех экспериментах использовалась электрическая мощность 4.3 Вт на светодиод. Температура реакционных смесей составляла 22 °С.
- УФ-3 (УФ-светодиоды: 365–370 нм, максимальная мощность 10 Вт, кристалл 6565, с линзой, угол 60°, время работы менее 10 часов). Во всех экспериментах использовалась электрическая мощность 4.3 Вт на светодиод. Температура реакционных смесей составляла 22 °С.
- УФ-синий (6 различных светодиодов одного типа и поставщика: 365 нм, 380 нм, 395 нм, 410 нм, 420 нм и 450 нм, максимальная мощность 3 Вт, кристалл 3535, с линзой, угол 120°, время работы менее 10 часов). Во всех экспериментах использовалась электрическая мощность 0.9 Вт на светодиод. Температура реакционных смесей составляла 22 °С.

Методика проведения экспериментов.

Стоковый раствор (50 мл) фенотиазина в ДМАА был приготовлен в концентрации 5×10^{-3} М. Плоскодонная колба с исходным раствором была накрыта фольгой для защиты от света. Затем 2 мл раствора были отобраны и помещены в виалы объемом 10 мл без (для фотореакторов УФ-1 и УФ-синий) или с магнитной мешалкой (для фотореакторов УФ-2 и УФ-3). Виалы были перемещены в термостатируемые фотореакторы УФ-1, УФ-2, УФ-3, УФ-синий. Фотохимические реакции запустили параллельно на всех светодиодах (А-Д для УФ-1 и А-Е для УФ-2, УФ-3, УФ-синий) или только на светодиоде А для экспериментов, представленных на **Рисунках 62-63**, включив свет. Затем реакцию остановили (выключили свет) в моменты времени, указанные на **Рисунках 48-52** в разделе **2.3** и **Рисунках 62-63**, и цвет раствора РНТ сфотографировали. Различия в цвете указывают на неодинаковые скорости олигомеризации фенотиазина.

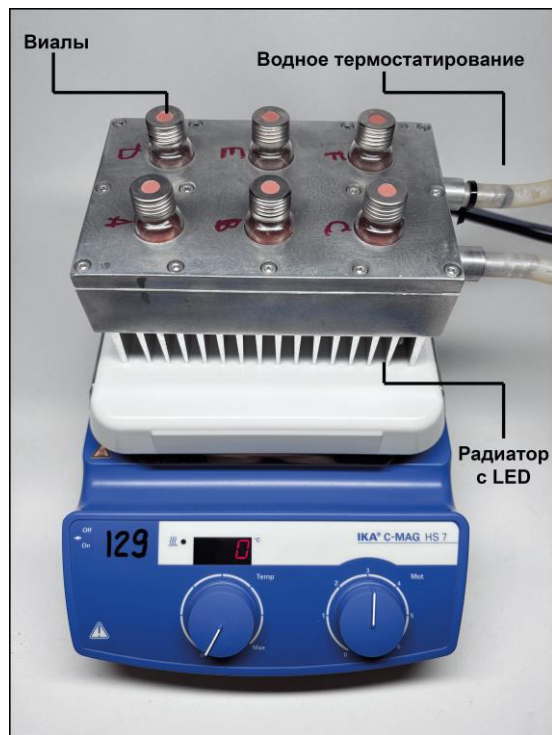


Рисунок 60. Общий вид фотохимической установки.

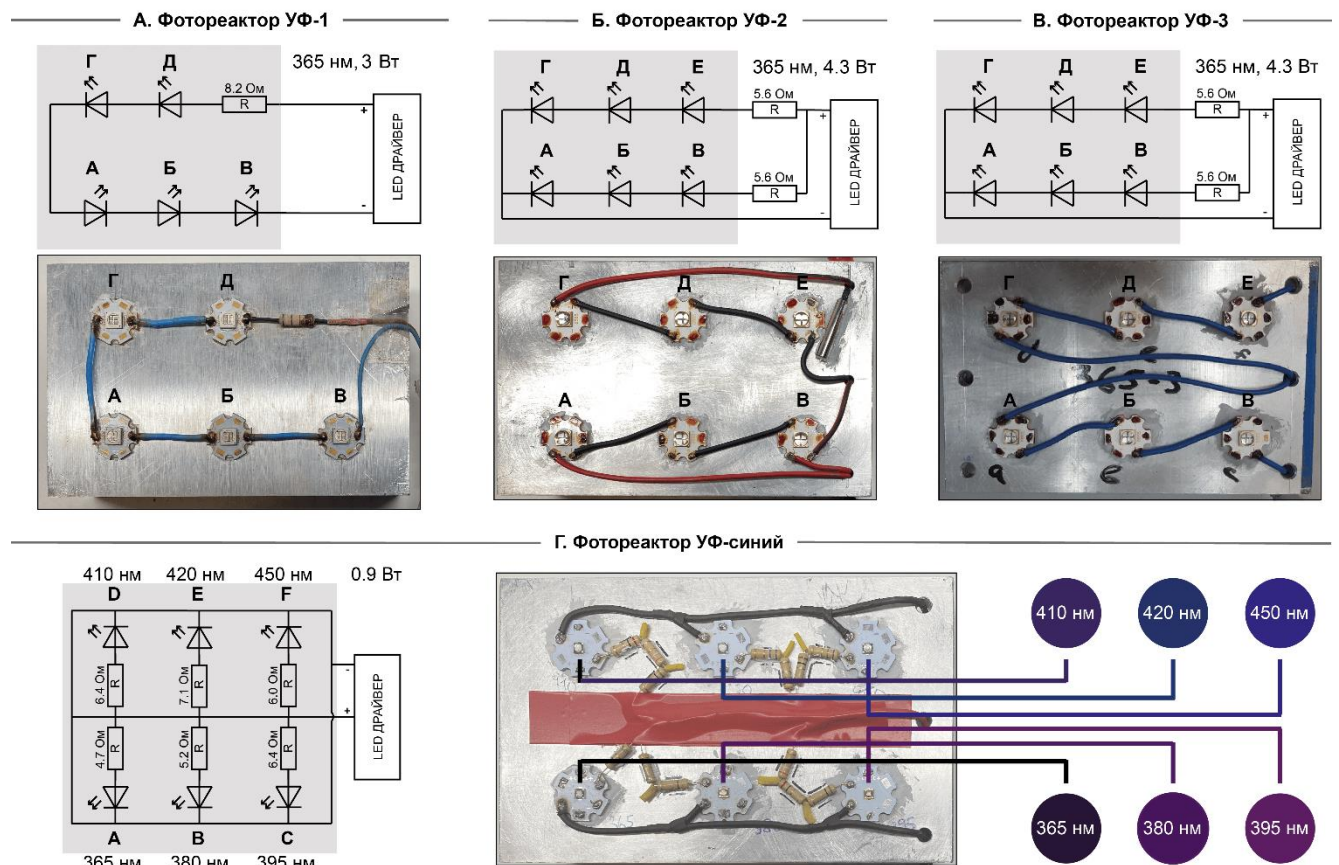


Рисунок 61. Схемы и фотографии изучаемых фотореакторов УФ-1 (А), УФ-2 (Б), УФ-3 (В), УФ-синий (Г).

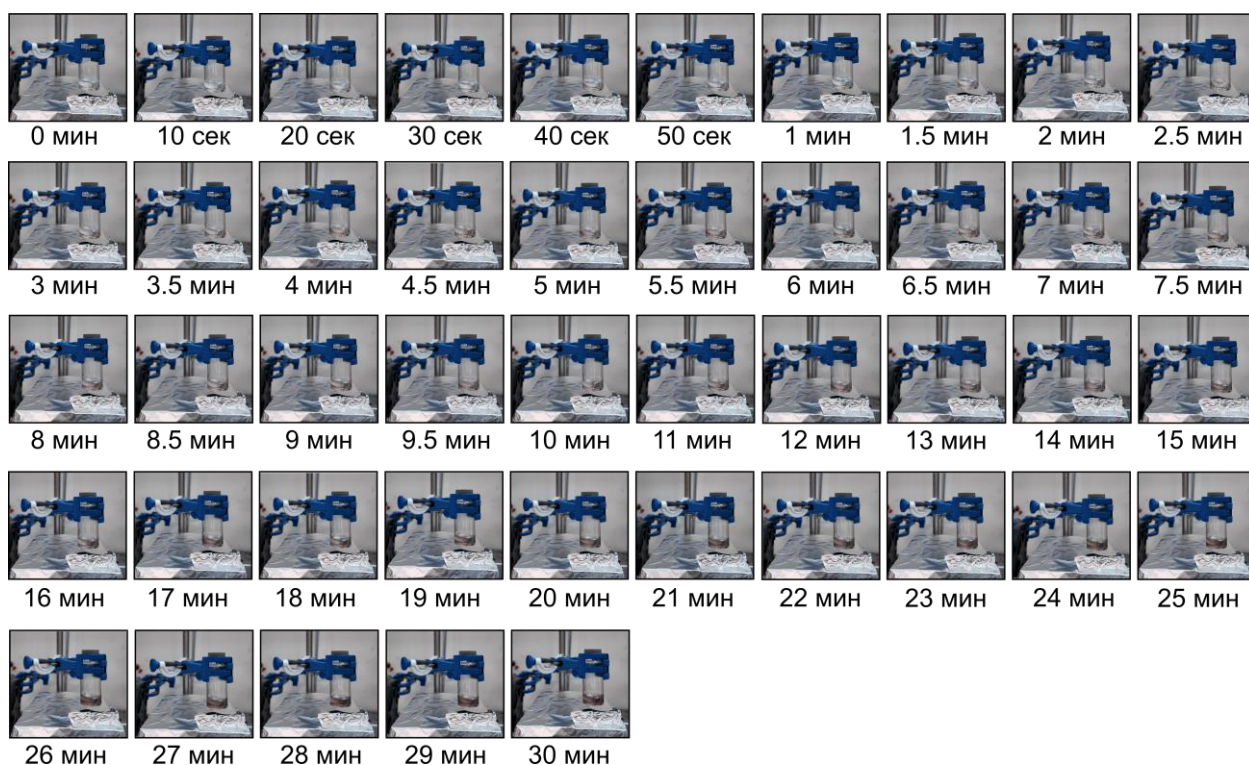


Рисунок 62. Изменение цвета раствора фенотиазина в ДМАА при УФ облучении (фотореактор УФ-1, светодиод А).

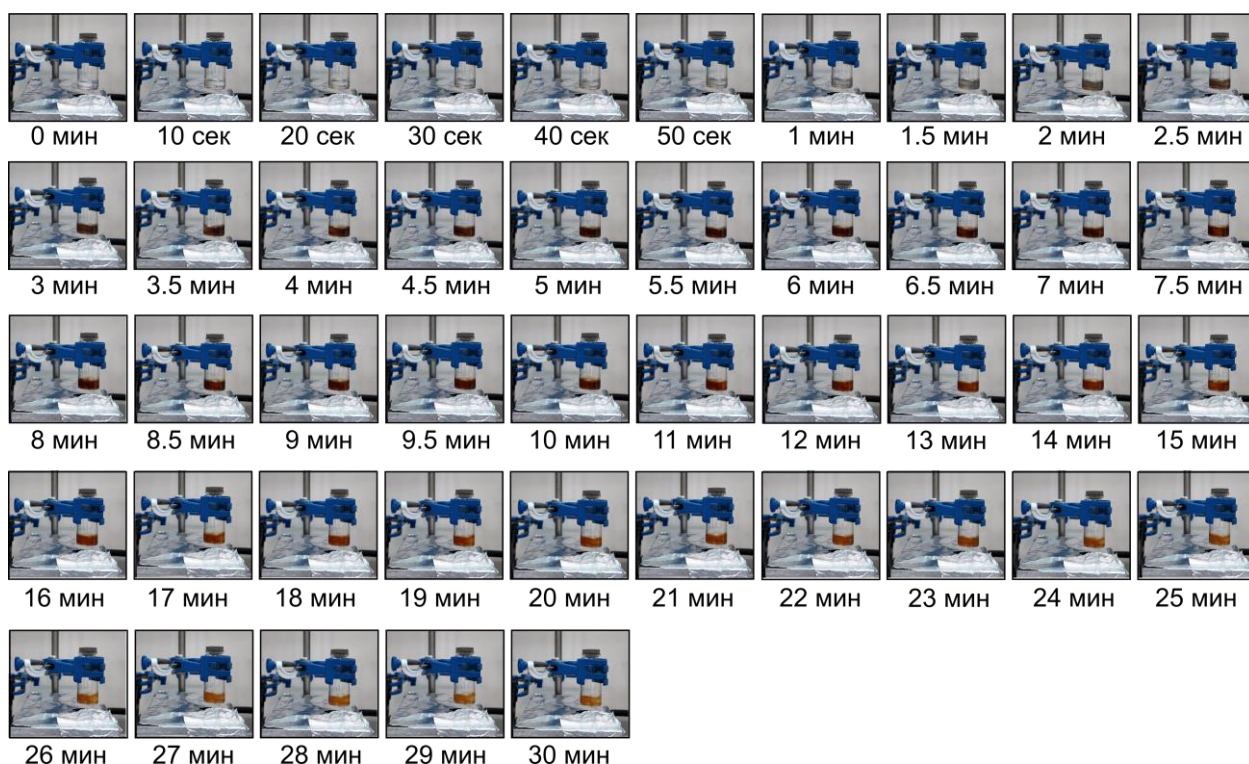


Рисунок 63. Изменение цвета раствора фенотиазина в ДМАА при УФ облучении (фотореактор УФ-3, светодиод А).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что фенотиазин под действием УФ-излучения (365 нм) претерпевает продуктивные фотоиндуцированные трансформации с образованием новых форм фотокатализатора, включая димеры, тримеры и их окисленные производные. Показано, что образующиеся олигомерные формы характеризуются измененными фотофизическими свойствами по сравнению с исходным фенотиозином, включая батохромный сдвиг полос поглощения и изменение окислительно-восстановительных параметров, что расширяет диапазон длин волн, пригодных для эффективного фотокатализа.

2. Впервые показано, что полученные олигомерные формы фенотиазина обладают повышенной каталитической активностью в реакциях окислительного сочетания аминов и окисления сульфидов по сравнению с исходным РНТ, особенно при облучении светом видимого диапазона. Установлено, что такие формы сохраняют высокую активность не только при зеленом, но и при низкоэнергетическом красном облучении, что открывает простой путь к спектральной настройке органического фотокатализатора.

3. Впервые синтезирован ряд новых однокомпонентных комплексов палладия с ННС, в которых фенотиозиновый фрагмент интегрирован в структуру комплекса. Фотофизические исследования показали, что эти комплексы обладают люминесценцией со временем жизни в наносекундном диапазоне.

4. Установлено, что разработанные фотоактивные Pd/ННС-комплексы являются эффективными катализаторами реакции фотоокислительного амидирования ароматических альдегидов, обеспечивая получение широкого ряда амидов в мягких условиях и с высокими выходами (до 92%). Показана применимость разработанной каталитической системы для модификации производных природных соединений.

5. С использованием комплекса современных методов анализа, включающих масс-спектрометрический мониторинг в режиме *operando*, циклическую вольтамперометрию, спектроскопию ЯМР и квантово-химические расчеты, идентифицированы и охарактеризованы ключевые интермедиаты каталитического цикла, включая радикальные частицы палладия Pd(I) и Pd(III). Установлено, что фенотиозиновый фрагмент играет важную роль в процессах одноэлектронного переноса и генерации реакционноспособных интермедиатов.

6. Разработан и апробирован простой и доступный метод визуальной оценки характеристик светодиодов на основе фотохромного отклика фенотиазина, позволяющий определять степень старения светодиодов в фотореакторах. Предложенный подход может быть использован для мониторинга состояния фотореакторов с целью повышения воспроизводимости фотохимических экспериментов и стандартизации условий их проведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguyen, J. D. Intermolecular Atom Transfer Radical Addition to Olefins Mediated by Oxidative Quenching of Photoredox Catalysts / J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska, C. R. J. Stephenson // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133. – № 12. – С. 4160-4163.
2. Mühlmel, S. Iridium(III) Photocatalysis: A Visible-Light-Induced Dearomatizative Tandem [4+2] Cyclization to Furnish Benzindolizidines / S. Mühlmel, D. Alpers, F. Hoffmann, M. Brasholz // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – Т. 21. – № 35. – С. 12308-12312.
3. Dong, W. Visible light induced radical cyclization of *o*-iodophenylacrylamides: a concise synthesis of indolin-2-one / W. Dong, Y. Liu, B. Hu, K. Ren, Y. Li, X. Xie, Y. Jiang, Z. Zhang // *Chemical Communications*. – 2015. – Т. 51. – № 22. – С. 4587-4590.
4. Furst, L. Visible Light-Mediated Intermolecular C–H Functionalization of Electron-Rich Heterocycles with Malonates / L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson // *Organic Letters*. – 2010. – Т. 12. – № 13. – С. 3104-3107.
5. Zhang, Y. Visible light induced cyclopropanation of dibromomalonates with alkenes via double-SET by photoredox catalysis / Y. Zhang, R. Qian, X. Zheng, Y. Zeng, J. Sun, Y. Chen, A. Ding, H. Guo // *Chemical Communications*. – 2015. – Т. 51. – № 1. – С. 54-57.
6. Tucker, J. W. Electron Transfer Photoredox Catalysis: Intramolecular Radical Addition to Indoles and Pyrroles / J. W. Tucker, J. M. R. Narayanam, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson // *Organic Letters*. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 368-371.
7. Sui, X. Acridine photocatalysis enables tricomponent direct decarboxylative amine construction / X. Sui, H. T. Dang, A. Porey, R. Trevino, A. Das, S. O. Fremin, W. B. Hughes, W. T. Thompson, S. K. Dhakal, H. D. Arman, O. V. Larionov // *Chemical Science*. – 2024. – Т. 15. – № 25. – С. 9582-9590.
8. Dang, H. T. Acridine Photocatalysis: Insights into the Mechanism and Development of a Dual-Catalytic Direct Decarboxylative Conjugate Addition / H. T. Dang, G. C. Haug, V. T. Nguyen, N. T. H. Vuong, V. D. Nguyen, H. D. Arman, O. V. Larionov // *ACS Catalysis*. – 2020. – Т. 10. – № 19. – С. 11448-11457.
9. Porey, A. Multimodal Acridine Photocatalysis Enables Direct Access to Thiols from Carboxylic Acids and Elemental Sulfur / A. Porey, S. O. Fremin, S. Nand, R. Trevino, W. B. Hughes, S. K. Dhakal, V. D. Nguyen, S. G. Greco, H. D. Arman, O. V. Larionov // *ACS Catalysis*. – 2024. – Т. 14. – № 9. – С. 6973-6980.
10. Sharma, S. Recent advances in photocatalytic manipulations of Rose Bengal in organic synthesis / S. Sharma, A. Sharma // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2019. – Т. 17. – № 18. – С. 4384-4405.

11. Yu, Z.-Y. Rose bengal as photocatalyst: visible light-mediated Friedel–Crafts alkylation of indoles with nitroalkenes in water / Z.-Y. Yu, J.-N. Zhao, F. Yang, X.-F. Tang, Y.-F. Wu, C.-F. Ma, B. Song, L. Yun, Q.-W. Meng // RSC Advances. – 2020. – T. 10. – № 8. – C. 4825-4831.
12. Hari, D. P. Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis / D. P. Hari, B. König // Chem. Commun. – 2014. – T. 50. – № 51. – C. 6688-6699.
13. Ando, H. Strongly Reducing Helical Phenothiazines as Recyclable Organophotoredox Catalysts. – Chemistry, 2023. – URL: <https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/6552d6c12c3c11ed715658d8> (date accessed: 28.10.2025). – Text: electronic.
14. Tanaka, K. Recent progress on phenothiazine organophotoredox catalysis / K. Tanaka, H. Takamura, I. Kadota // Tetrahedron Letters. – 2025. – T. 169. – C. 155745.
15. Wang, W. Phenothiazine-based covalent organic frameworks with low exciton binding energies for photocatalysis / W. Wang, H. Wang, X. Tang, J. Huo, Y. Su, C. Lu, Y. Zhang, H. Xu, C. Gu // Chemical Science. – 2022. – T. 13. – № 29. – C. 8679-8685.
16. Giraud, M. *N*-Arylphenothiazines and *N,N*-Diarylphenazines as Tailored Organophotoredox Catalysts for the Reductive Activation of Alkenes / M. Giraud, M. R. Mitha, S. Klehenz, H. Wagenknecht // European Journal of Organic Chemistry. – 2024. – T. 27. – № 40. – C. e202400847.
17. Lin, H. Assembling Phenothiazine into a Porous Coordination Cage to Improve Its Photocatalytic Efficiency for Organic Transformations / H. Lin, Z. Xiao, K. N. Le, T. Yan, P. Cai, Y. Yang, G. S. Day, H. F. Drake, H. Xie, R. Bose, C. A. Ryan, C. H. Hendon, H. Zhou // Angewandte Chemie International Edition. – 2022. – T. 61. – № 49. – C. e202214055.
18. Pedersen, S. K. Overcoming Energy Transfer for the Metallophotoredox Catalyzed Decarboxylative Alkenylation between Alkylcarboxylic Acids and Enol Triflates / S. K. Pedersen, S. Clementson, K. El-Chami, J. L. Kristensen, M. Jessing // Chemistry – A European Journal. – 2023. – T. 29. – № 35. – C. e202300265.
19. Wang, H. Impact of Adding *N*-hexylamine to Nickel Metallophotoredox C–N Coupling to Form Diarylamines / H. Wang, F. Li, W. Yang, Y. Wang, A. A. Miskevich, V. A. Loiko, L. Zhang, S. Tao // The Journal of Organic Chemistry. – 2025. – T. 90. – № 3. – C. 1233-1244.
20. Levin, M. D. Photoredox Catalysis Unlocks Single-Electron Elementary Steps in Transition Metal Catalyzed Cross-Coupling / M. D. Levin, S. Kim, F. D. Toste // ACS Central Science. – 2016. – T. 2. – № 5. – C. 293-301.
21. Ventre, S. Decarboxylative Fluorination of Aliphatic Carboxylic Acids via Photoredox Catalysis / S. Ventre, F. R. Petronijevic, D. W. C. MacMillan // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – № 17. – C. 5654-5657.

22. Zuo, Z. Enantioselective Decarboxylative Arylation of α -Amino Acids via the Merger of Photoredox and Nickel Catalysis / Z. Zuo, H. Cong, W. Li, J. Choi, G. C. Fu, D. W. C. MacMillan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 6. – C. 1832-1835.
23. Noble, A. Merging Photoredox and Nickel Catalysis: Decarboxylative Cross-Coupling of Carboxylic Acids with Vinyl Halides / A. Noble, S. J. McCarver, D. W. C. MacMillan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – № 2. – C. 624-627.
24. Johnston, C. P. Metallaphotoredox-catalysed sp^3 - sp^3 cross-coupling of carboxylic acids with alkyl halides / C. P. Johnston, R. T. Smith, S. Allmendinger, D. W. C. MacMillan // *Nature*. – 2016. – T. 536. – № 7616. – C. 322-325.
25. Chu, L. Merging Photoredox and Nickel Catalysis: The Direct Synthesis of Ketones by the Decarboxylative Arylation of α -Oxo Acids / L. Chu, J. M. Lipshultz, D. W. C. MacMillan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – T. 54. – № 27. – C. 7929-7933.
26. Khositanon, C. Simple Fabrication of a Continuous-Flow Photocatalytic Reactor Using Dopamine-Assisted Immobilization onto a Fluoropolymer Tubing / C. Khositanon, S. Deepracha, S. Assabumrungrat, M. Ogawa, N. Weeranoppanant // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – T. 61. – № 3. – C. 1322-1331.
27. Kowalczyk, D. Making photocatalysts screenable – a milliscale multi-batch screening photoreactor as extension for the modular photoreactor / D. Kowalczyk, G. Knorr, K. Peneva, D. Ziegenbalg // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023. – T. 8. – № 12. – C. 2967-2983.
28. Pieber, B. Continuous Heterogeneous Photocatalysis in Serial Micro-Batch Reactors / B. Pieber, M. Shalom, M. Antonietti, P. H. Seeberger, K. Gilmore // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57. – № 31. – C. 9976-9979.
29. Yang, C. Heterogeneous photoredox flow chemistry for the scalable organosynthesis of fine chemicals / C. Yang, R. Li, K. A. I. Zhang, W. Lin, K. Landfester, X. Wang // *Nature Communications*. – 2020. – T. 11. – № 1. – C. 1239.
30. Soria-Castro, S. M. Spinning Reactors for Process Intensification of Flow Photochemistry / S. M. Soria-Castro, F. Politano, C. L. Raston, G. Oksdath-Mansilla // *ChemPlusChem*. – 2024. – T. 89. – № 6. – C. e202300784.
31. Visan, A. Photocatalytic Reactor Design: Guidelines for Kinetic Investigation / A. Visan, J. R. Van Ommen, M. T. Kreutzer, R. G. H. Lammertink // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – T. 58. – Photocatalytic Reactor Design. – № 14. – C. 5349-5357.
32. Lima, F. Organic photocatalysis for the radical couplings of boronic acid derivatives in batch and flow / F. Lima, L. Grunenberg, H. B. A. Rahman, R. Labes, J. Sedelmeier, S. V. Ley // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54. – № 44. – C. 5606-5609.

33. Genovino, J. Metal-Free-Visible Light C–H Alkylation of Heteroaromatics via Hypervalent Iodine-Promoted Decarboxylation / J. Genovino, Y. Lian, Y. Zhang, T. O. Hope, A. Juneau, Y. Gagné, G. Ingle, M. Frenette // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20. – № 11. – C. 3229-3232.
34. Sherwood, T. C. Organocatalyzed, Visible-Light Photoredox-Mediated, One-Pot Minisci Reaction Using Carboxylic Acids via *N*-(Acyloxy)PHThalimides / T. C. Sherwood, N. Li, A. N. Yazdani, T. G. M. Dhar // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83. – № 5. – C. 3000-3012.
35. Papaioannou, N. Regioselective Amidomethylation of 4-Chloro-3-fluoropyridine by Metalation and Minisci-Type Reactions / N. Papaioannou, M. J. Fray, A. Rennhack, T. J. Sanderson, J. E. Stokes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – T. 85. – № 19. – C. 12067-12079.
36. DiRocco, D. A. Late-Stage Functionalization of Biologically Active Heterocycles Through Photoredox Catalysis / D. A. DiRocco, K. Dykstra, S. Krska, P. Vachal, D. V. Conway, M. Tudge // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53. – № 19. – C. 4802-4806.
37. Bissonnette, N. B. C–H Functionalization of Heteroarenes Using Unactivated Alkyl Halides through Visible-Light Photoredox Catalysis under Basic Conditions / N. B. Bissonnette, M. J. Boyd, G. D. May, S. Giroux, P. Nuhant // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83. – № 18. – C. 10933-10940.
38. Perkins, J. J. Photoredox Catalysis for Silyl-Mediated C–H Alkylation of Heterocycles with Non-Activated Alkyl Bromides / J. J. Perkins, J. W. Schubert, E. C. Streckfuss, J. Balsells, A. ElMarrouni // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – T. 2020. – № 10. – C. 1515-1522.
39. Posso, M. C. Development of Phenothiazine Hybrids with Potential Medicinal Interest: A Review / M. C. Posso, F. C. Domingues, S. Ferreira, S. Silvestre // *Molecules*. – 2022. – T. 27. – № 1. – C. 276.
40. Jaszczyszyn, A. Chemical structure of phenothiazines and their biological activity / A. Jaszczyszyn, K. Gąsiorowski, P. Świątek, W. Malinka, K. Cieślik-Boczula, J. Petrus, B. Czarnik-Matusewicz // *Pharmacological Reports*. – 2012. – T. 64. – № 1. – C. 16-23.
41. Varga, B. Possible Biological and Clinical Applications of Phenothiazines / B. Varga, A. Csonka, A. Csonka, J. Molnar, L. Amaral, G. Spengler // *Anticancer Research*. – 2017. – T. 37. – № 11. – C. 5983-5993.
42. Dumur, F. Recent advances on visible light Phenothiazine-based photoinitiators of polymerization / F. Dumur // *European Polymer Journal*. – 2022. – T. 165. – C. 110999.
43. Pluta, K. Recent progress in biological activities of synthesized phenothiazines / K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2011. – T. 46. – № 8. – C. 3179-3189.

44. Zou, X. Therapeutic Mechanisms of Phenothiazine Drugs: A Mini-Review of Advances in Cancer Treatment and Antibiotic Resistance / X. Zou, B. Xie. // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. – 2025. – T. 24. – № 1. – C. e157923.
45. Motohashi, N. Antitumor Potential and Possible Targets of Phenothiazine-Related Compounds / N. Motohashi, M. Kawase, S. Saito, H. Sakagami // *Current Drug Targets*. – 2000. – T. 1. – № 3. – C. 237-246.
46. Kim, M.-J. Tuning of spacer groups in organic dyes for efficient inhibition of charge recombination in dye-sensitized solar cells / M.-J. Kim, Y.-J. Yu, J.-H. Kim, Y.-S. Jung, K.-Y. Kay, S.-B. Ko, C.-R. Lee, I.-H. Jang, Y.-U. Kwon, N.-G. Park // *Dyes and Pigments*. – 2012. – T. 95. – № 1. – C. 134-141.
47. Yang, H. Highly Stereoselective and Scalable *anti* -Aldol Reactions Using *N*-(*p*-Dodecylphenylsulfonyl)-2-pyrrolidinecarboxamide: Scope and Origins of Stereoselectivities / H. Yang, S. Mahapatra, P. H.-Y. Cheong, R. G. Carter // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – T. 75. – № 21. – C. 7279-7290.
48. Lee, M. J. Novel D- π -A system based on zinc-porphyrin derivatives for highly efficient dye-sensitized solar cells / M. J. Lee, K. D. Seo, H. M. Song, M. S. Kang, Y. K. Eom, H. S. Kang, H. K. Kim // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – T. 52. – № 30. – C. 3879-3882.
49. Rust, J. B. Photopolymerization studies: I. Polymers from new photoredox catalyst system / J. B. Rust, L. J. Miller, J. D. Margerum // *Polymer Engineering & Science*. – 1969. – T. 9. – № 1. – C. 40-48.
50. Dumur, F. Recent advances on visible light Phenothiazine-based photoinitiators of polymerization / F. Dumur // *European Polymer Journal*. – 2022. – T. 165. – C. 110999.
51. Chen, S. Three-component selective synthesis of phenothiazines and bis-phenothiazines under metal-free conditions / S. Chen, Z. Li, K. Hu, W. Feng, G. Mao, F. Xiao, G.-J. Deng // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2023. – T. 21. – № 9. – C. 1920-1926.
52. Zhou, J. Extended phenothiazines: synthesis, photophysical and redox properties, and efficient photocatalytic oxidative coupling of amines / J. Zhou, L. Mao, M.-X. Wu, Z. Peng, Y. Yang, M. Zhou, X.-L. Zhao, X. Shi, H.-B. Yang // *Chemical Science*. – 2022. – T. 13. – № 18. – C. 5252-5260.
53. Shinde, D. B. Crystallisation-enhanced bulk hole mobility in phenothiazine-based organic semiconductors / D. B. Shinde, J. K. Salunke, N. R. Candeias, F. Tinti, M. Gazzano, P. P. Wadgaonkar, A. Priimagi, N. Camaioni, P. Vivo // *Scientific Reports*. – 2017. – T. 7. – № 1. – C. 46268.
54. Leitonas, K. Oxygen sensing properties of thianthrene and phenothiazine derivatives exhibiting room temperature phosphorescence: Effect of substitution of phenothiazine moieties / K. Leitonas, A. Tomkeviciene, G. Baratte, A. Dabuliene, S. M. Punniyakoti, D. Tyniuk, J. V. Grazulevicius // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2021. – T. 345. – C. 130369.

55. Hojo, R. Imidazophenothiazine-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with Ultra-Long-Lived Excited States for Energy Transfer Photocatalysis / R. Hojo, K. Bergmann, S. A. Elgadi, D. M. Mayder, M. A. Emmanuel, M. S. Oderinde, Z. M. Hudson // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – T. 145. – № 33. – C. 18366-18381.
56. Chen, W. Detection of thiophenol in buffer, in serum, on filter paper strip, and in living cells using a red-emitting amino phenothiazine boranil based fluorescent probe with a large Stokes shift / W. Chen, L. Zhu, Y. Hao, X. Yue, J. Gai, Q. Xiao, S. Huang, J. Sheng, X. Song // *Tetrahedron*. – 2017. – T. 73. – № 31. – C. 4529-4537.
57. Fischer, D. M. Intermolecular Organophotocatalytic Cyclopropanation of Unactivated Olefins / D. M. Fischer, H. Lindner, W. M. Amberg, E. M. Carreira // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – T. 145. – № 2. – C. 774-780.
58. Williams, O. P. Practical and General Alcohol Deoxygenation Protocol / O. P. Williams, A. F. Chmiel, M. Mikhael, D. M. Bates, C. S. Yeung, Z. K. Wickens // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – T. 62. – № 18. – C. e202300178.
59. Poelma, S. O. Chemoselective Radical Dehalogenation and C–C Bond Formation on Aryl Halide Substrates Using Organic Photoredox Catalysts / S. O. Poelma, G. L. Burnett, E. H. Discekici, K. M. Mattson, N. J. Treat, Y. Luo, Z. M. Hudson, S. L. Shankel, P. G. Clark, J. W. Kramer, C. J. Hawker, J. Read De Alaniz // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81. – № 16. – C. 7155-7160.
60. Boyington, A. J. Catalytic Strategy for Regioselective Arylethylamine Synthesis / A. J. Boyington, C. P. Seath, A. M. Zearfoss, Z. Xu, N. T. Jui // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – T. 141. – № 9. – C. 4147-4153.
61. Pan, L. Transition-Metal-Free Photoredox Phosphonation of Aryl C–N and C–X Bonds in Aqueous Solvent Mixtures / L. Pan, A. S. Kelley, M. V. Cooke, M. M. Deckert, S. Laulhé // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2022. – T. 10. – № 2. – C. 691-695.
62. Speck, F. *N*-Arylphenothiazines as strong donors for photoredox catalysis – pushing the frontiers of nucleophilic addition of alcohols to alkenes / F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – T. 15. – C. 52-59.
63. Park, J. H. Photocatalysis by Phenothiazine Dyes: Visible-Light-Driven Oxidative Coupling of Primary Amines at Ambient Temperature / J. H. Park, K. C. Ko, E. Kim, N. Park, J. H. Ko, D. H. Ryu, T. K. Ahn, J. Y. Lee, S. U. Son // *Organic Letters*. – 2012. – T. 14. – № 21. – C. 5502-5505.
64. Jiménez-Almarza, A. Tuning the Activity–Stability Balance of Photocatalytic Organic Materials for Oxidative Coupling Reactions / A. Jiménez-Almarza, A. López-Magano, R. Mas-Ballesté, J. Alemán // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – T. 14. – № 14. – C. 16258-16268.

65. Zhao, Y. Organocatalyzed Photoredox Polymerization from Aromatic Sulfonyl Halides: Facilitating Graft from Aromatic C–H Bonds / Y. Zhao, H. Gong, K. Jiang, S. Yan, J. Lin, M. Chen // *Macromolecules*. – 2018. – T. 51. – № 3. – C. 938-946.
66. Aukland, M. H. Metal-free photoredox-catalysed formal C–H/C–H coupling of arenes enabled by interrupted Pummerer activation / M. H. Aukland, M. Šiaučiulis, A. West, G. J. P. Perry, D. J. Procter // *Nature Catalysis*. – 2020. – T. 3. – № 2. – C. 163-169.
67. Ananikov, V. P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a “Cocktail” of Catalysts / V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya // *Organometallics*. – 2012. – T. 31. – № 5. – C. 1595-1604.
68. Eremin, D. B. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems / D. B. Eremin, V. P. Ananikov // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – T. 346. – C. 2-19.
69. Trzeciak, A. M. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions / A. M. Trzeciak, A. W. Augustyniak // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – T. 384. – C. 1-20.
70. Pla, D. Metal and Metal Oxide Nanoparticles: A Lever for C–H Functionalization / D. Pla, M. Gómez // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 6. – № 6. – C. 3537-3552.
71. Beletskaya, I. P. Transition-Metal-Catalyzed C–S, C–Se, and C–Te Bond Formation via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions / I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov // *Chemical Reviews*. – 2011. – T. 111. – № 3. – C. 1596-1636.
72. Roseboom, H. Mechanism for Phenothiazine Oxidation / H. Roseboom, J. H. Perrin // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 1977. – T. 66. – № 10. – C. 1395-1398.
73. Mohamadighader, N. A comprehensive study on electrochemical oxidation of phenothiazine in water-acetonitrile mixture: Electrosynthesis of phenothiazine dimers / N. Mohamadighader, D. Nematollahi, M. Saraei // *Electrochimica Acta*. – 2022. – T. 425. – C. 140706.
74. Sobrinho, L. F. Oligomerization of photochemically oxidized phenothiazine by nanostructured α -Fe₂O₃ / L. F. Sobrinho, O. R. Nascimento, M. Y. Icimoto, A. J. Lanfredi, R. Droppa, I. L. Nantes // *Polymer International*. – 2023. – T. 72. – № 10. – C. 967-972.
75. Roseboom, H. Oxidation Kinetics of Phenothiazine and 10-Methylphenothiazine in Acidic Medium / H. Roseboom, J. H. Perrin // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 1977. – T. 66. – № 10. – C. 1392-1395.
76. Shine, H. J. Ion Radicals. V. Phenothiazine, Phenothiazine 5-Oxide, and Phenothiazone-3 in Acid Solutions / H. J. Shine, E. E. Mach // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1964. – T. 30. – № 7. – C. 2130-2139.
77. Tozer, T. N. Substituent Effects on Oxidation and Stabilization of Phenothiazine Semiquinone Free Radicals / T. N. Tozer, L. D. Tuck // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 1965. – T. 54. – № 8. – C. 1169-1175.

78. Tsujino, Y. Oxidation of Phenothiazine, Phenoxazine, and Phenoselenazine with Dimethyl Sulfoxide-Acetic Anhydride / Y. Tsujino // *Nippon kagaku zassi*. – 1969. – T. 90. – № 3. – C. 304-309.
79. Tsujino, Y. Oxidation of phenothiazine and related compounds by iodine in dimethylsulfoxide solution / Y. Tsujino // *Tetrahedron Letters*. – 1969. – T. 10. – № 10. – C. 763-766.
80. Manju, T. Self sensitized photooxidation of N-methyl phenothiazine: acidity control of the competition between electron and energy transfer mechanisms / T. Manju, N. Manoj, A. M. Braun, E. Oliveros // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2012. – T. 11. – № 11. – C. 1744-1755.
81. Manju, T. Micellar control of the photooxidation pathways of 10-methyl phenothiazine: electron versus energy transfer mechanisms / T. Manju, N. Manoj, J. L. Gejo, A. M. Braun, E. Oliveros // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2014. – T. 13. – № 2. – C. 281-292.
82. García, C. Photodegradation of 2-chloro Substituted Phenothiazines in Alcohols / C. García, L. Piñero, R. Oyola, R. Arce // *Photochemistry and Photobiology*. – 2009. – T. 85. – № 1. – C. 160-170.
83. Pascu, M. L. Exposure of Chlorpromazine to 266 nm Laser Beam Generates New Species with Antibacterial Properties: Contributions to Development of a New Process for Drug Discovery / M. L. Pascu, B. Danko, A. Martins, N. Jedlinszki, T. Alexandru, V. Nastasa, M. Boni, A. Militaru, I. R. Andrei, A. Staicu, A. Hunyadi, S. Fanning, L. Amaral // *PLoS ONE*. – 2013. – T. 8. – № 2. – C. e55767.
84. Piñero-Santiago, L. E. Photooxidation Mechanism of Levomepromazine in Different Solvents / L. E. Piñero-Santiago, C. García, V. Lhiaubet-Vallet, J. Trzcionka, R. Oyola, K. Torres, J. Leguillú, M. A. Miranda // *Photochemistry and Photobiology*. – 2013. – T. 89. – № 6. – C. 1479-1489.
85. Limones-Herrero, D. Retarded Photooxidation of Cyamemazine in Biomimetic Microenvironments / D. Limones-Herrero, R. Pérez-Ruiz, M. C. Jiménez, M. A. Miranda // *Photochemistry and Photobiology*. – 2014. – T. 90. – № 5. – C. 1012-1016.
86. Kwon, Y. Formation and degradation of strongly reducing cyanoarene-based radical anions towards efficient radical anion-mediated photoredox catalysis / Y. Kwon, J. Lee, Y. Noh, D. Kim, Y. Lee, C. Yu, J. C. Roldao, S. Feng, J. Gierschner, R. Wannemacher, M. S. Kwon // *Nature Communications*. – 2023. – T. 14. – № 1. – C. 92.
87. Pinosa, E. Light-Induced Access to Carbazole-1,3-dicarbonitrile: A Thermally Activated Delayed Fluorescent (TADF) Photocatalyst for Cobalt-Mediated Allylations / E. Pinosa, E. Bassan, S. Cetin, M. Villa, S. Potenti, F. Calogero, A. Gualandi, A. Fermi, P. Ceroni, P. G. Cozzi // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – T. 88. – № 10. – C. 6390-6400.
88. Grotjahn, S. Photosubstitution in Dicyanobenzene-based Photocatalysts / S. Grotjahn, B. König // *Organic Letters*. – 2021. – T. 23. – № 8. – C. 3146-3150.

89. Donabauer, K. Photocatalytic carbanion generation – benzylation of aliphatic aldehydes to secondary alcohols / K. Donabauer, M. Maity, A. L. Berger, G. S. Huff, S. Crespi, B. König // *Chemical Science*. – 2019. – T. 10. – № 19. – C. 5162-5166.
90. Benniston, A. C. On the Photochemical Stability of the 9-Mesityl-10-methylacridinium Cation / A. C. Benniston, K. J. Elliott, R. W. Harrington, W. Clegg // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – T. 2009. – № 2. – C. 253-258.
91. Bawden, J. C. Reinterpreting the Fate of Iridium(III) Photocatalysts—Screening a Combinatorial Library to Explore Light-Driven Side-Reactions / J. C. Bawden, P. S. Francis, S. DiLuzio, D. J. Hayne, E. H. Doeven, J. Truong, R. Alexander, L. C. Henderson, D. E. Gómez, M. Massi, B. I. Armstrong, F. A. Draper, S. Bernhard, T. U. Connell // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – T. 144. – № 25. – C. 11189-11202.
92. Zuo, Z. Merging photoredox with nickel catalysis: Coupling of α -carboxyl sp^3 -carbons with aryl halides / Z. Zuo, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan // *Science*. – 2014. – T. 345. – № 6195. – C. 437-440.
93. Zuo, Z. Enantioselective Decarboxylative Arylation of α -Amino Acids via the Merger of Photoredox and Nickel Catalysis / Z. Zuo, H. Cong, W. Li, J. Choi, G. C. Fu, D. W. C. MacMillan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 6. – C. 1832-1835.
94. Noble, A. Merging Photoredox and Nickel Catalysis: Decarboxylative Cross-Coupling of Carboxylic Acids with Vinyl Halides / A. Noble, S. J. McCarver, D. W. C. MacMillan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – № 2. – C. 624-627.
95. Johnston, C. P. Metallaphotoredox-catalysed sp^3 - sp^3 cross-coupling of carboxylic acids with alkyl halides / C. P. Johnston, R. T. Smith, S. Allmendinger, D. W. C. MacMillan // *Nature*. – 2016. – T. 536. – № 7616. – P. 322-325.
96. Chu, L. Merging Photoredox and Nickel Catalysis: The Direct Synthesis of Ketones by the Decarboxylative Arylation of α -Oxo Acids / L. Chu, J. M. Lipshultz, D. W. C. MacMillan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – T. 54. – № 27. – C. 7929-7933.
97. Tellis, J. C. Single-electron transmetalation in organoboron cross-coupling by photoredox/nickel dual catalysis / J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander // *Science*. – 2014. – T. 345. – № 6195. – C. 433-436.
98. Karakaya, I. Photoredox Cross-Coupling: Ir/Ni Dual Catalysis for the Synthesis of Benzylic Ethers / I. Karakaya, D. N. Primer, G. A. Molander // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17. – № 13. – C. 3294-3297.
99. Primer, D. N. Single-Electron Transmetalation: An Enabling Technology for Secondary Alkylboron Cross-Coupling / D. N. Primer, I. Karakaya, J. C. Tellis, G. A. Molander // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – № 6. – C. 2195-2198.

100. Amani, J. Visible Light Photoredox Cross-Coupling of Acyl Chlorides with Potassium Alkoxyethyltrifluoroborates: Synthesis of α -Alkoxyketones / J. Amani, E. Sodagar, G. A. Molander // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18. – № 4. – C. 732-735.
101. Luo, J. Donor–Acceptor Fluorophores for Visible-Light-Promoted Organic Synthesis: Photoredox/Ni Dual Catalytic C(sp³)–C(sp²) Cross-Coupling / J. Luo, J. Zhang // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 6. – № 2. – C. 873-877.
102. Gutierrez, O. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Photoredox-Generated Radicals: Uncovering a General Manifold for Stereoconvergence in Nickel-Catalyzed Cross-Couplings / O. Gutierrez, J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander, M. C. Kozlowski // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – № 15. – C. 4896-4899.
103. Corcé, V. Silicates as Latent Alkyl Radical Precursors: Visible-Light Photocatalytic Oxidation of Hypervalent Bis-Catecholato Silicon Compounds / V. Corcé, L. Chamoreau, E. Derat, J. Goddard, C. Ollivier, L. Fensterbank // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – T. 54. – № 39. – C. 11414-11418.
104. Patel, N. R. Engaging Alkenyl Halides with Alkylsilicates via Photoredox Dual Catalysis / N. R. Patel, C. B. Kelly, M. Jouffroy, G. A. Molander // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18. – № 4. – C. 764-767.
105. Jouffroy, M. Base-Free Photoredox/Nickel Dual-Catalytic Cross-Coupling of Ammonium Alkylsilicates / M. Jouffroy, D. N. Primer, G. A. Molander // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 2. – C. 475-478.
106. Gutiérrez-Bonet, Á. 1,4-Dihydropyridines as Alkyl Radical Precursors: Introducing the Aldehyde Feedstock to Nickel/Photoredox Dual Catalysis / Á. Gutiérrez-Bonet, J. C. Tellis, J. K. Matsui, B. A. Vara, G. A. Molander // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 6. – № 12. – C. 8004-8008.
107. Nakajima, K. Nickel- and Photoredox-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Halides with 4-Alkyl-1,4-dihydropyridines as Formal Nucleophilic Alkylation Reagents / K. Nakajima, S. Nojima, Y. Nishibayashi // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55. – № 45. – C. 14106-14110.
108. Zhang, P. Silyl Radical Activation of Alkyl Halides in Metallaphotoredox Catalysis: A Unique Pathway for Cross-Electrophile Coupling / P. Zhang, C. “Chip” Le, D. W. C. MacMillan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 26. – C. 8084-8087.
109. Terrett, J. A. Switching on elusive organometallic mechanisms with photoredox catalysis / J. A. Terrett, J. D. Cuthbertson, V. W. Shurtleff, D. W. C. MacMillan // *Nature*. – 2015. – T. 524. – № 7565. – C. 330-334.

110. Tasker, S. Z. Highly Regioselective Indoline Synthesis under Nickel/Photoredox Dual Catalysis / S. Z. Tasker, T. F. Jamison // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – № 30. – C. 9531-9534.
111. Welin, E. R. Photosensitized, energy transfer-mediated organometallic catalysis through electronically excited nickel(II) / E. R. Welin, C. Le, D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, D. W. C. MacMillan // *Science*. – 2017. – T. 355. – № 6323. – C. 380-385.
112. Corcoran, E. B. Aryl amination using ligand-free Ni(II) salts and photoredox catalysis / E. B. Corcoran, M. T. Pirnot, S. Lin, S. D. Dreher, D. A. DiRocco, I. W. Davies, S. L. Buchwald, D. W. C. MacMillan // *Science*. – 2016. – T. 353. – № 6296. – C. 279-283.
113. Jouffroy, M. Thioetherification via Photoredox/Nickel Dual Catalysis / M. Jouffroy, C. B. Kelly, G. A. Molander // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18. – № 4. – C. 876-879.
114. Oderinde, M. S. Photoredox Mediated Nickel Catalyzed Cross-Coupling of Thiols With Aryl and Heteroaryl Iodides via Thiyl Radicals / M. S. Oderinde, M. Frenette, D. W. Robbins, B. Aquila, J. W. Johannes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 6. – C. 1760-1763.
115. Shields, B. J. Direct C(sp³)-H Cross Coupling Enabled by Catalytic Generation of Chlorine Radicals / B. J. Shields, A. G. Doyle // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 39. – C. 12719-12722.
116. Perry, I. B. Direct arylation of strong aliphatic C-H bonds / I. B. Perry, T. F. Brewer, P. J. Sarver, D. M. Schultz, D. A. DiRocco, D. W. C. MacMillan // *Nature*. – 2018. – T. 560. – № 7716. – C. 70-75.
117. Shaw, M. H. Native functionality in triple catalytic cross-coupling: sp³ C-H bonds as latent nucleophiles / M. H. Shaw, V. W. Shurtleff, J. A. Terrett, J. D. Cuthbertson, D. W. C. MacMillan // *Science*. – 2016. – T. 352. – № 6291. – C. 1304-1308.
118. Cavedon, C. Intraligand Charge Transfer Enables Visible-Light-Mediated Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions** / C. Cavedon, S. Gisbertz, S. Reischauer, S. Vogl, E. Sperlich, J. H. Burke, R. F. Wallick, S. Schrottke, W. Hsu, L. Anghileri // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – T. 61. – № 46. – C. e202211433.
119. Li, J. Two-in-one metallaphotoredox cross-couplings enabled by a photoactive ligand / J. Li, C.-Y. Huang, C.-J. Li // *Chem*. – 2022. – T. 8. – № 9. – C. 2419-2431.
120. a / Y. Ye, M. S. Sanford // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134. – № 22. – C. 9034-9037.
121. Yoo, W. Visible-Light-Mediated Chan-Lam Coupling Reactions of Aryl Boronic Acids and Aniline Derivatives / W. Yoo, T. Tsukamoto, S. Kobayashi // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – T. 54. – № 22. – C. 6587-6590.

122. Yoo, W.-J. Visible Light-Mediated Ullmann-Type C–N Coupling Reactions of Carbazole Derivatives and Aryl Iodides / W.-J. Yoo, T. Tsukamoto, S. Kobayashi // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17. – № 14. – C. 3640-3642.
123. Kalyani, D. Room-Temperature C–H Arylation: Merger of Pd-Catalyzed C–H Functionalization and Visible-Light Photocatalysis / D. Kalyani, K. B. McMurtrey, S. R. Neufeldt, M. S. Sanford // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133. – № 46. – C. 18566-18569.
124. Xu, N. Merging Visible-Light Photocatalysis and Palladium Catalysis for C–H Acylation of Azo- and Azoxybenzenes with α -Keto Acids / N. Xu, P. Li, Z. Xie, L. Wang // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – T. 22. – № 7. – C. 2236-2242.
125. Zhou, C. Merging Photoredox with Palladium Catalysis: Decarboxylative *ortho*-Acylation of Acetanilides with α -Oxocarboxylic Acids under Mild Reaction Conditions / C. Zhou, P. Li, X. Zhu, L. Wang // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17. – № 24. – C. 6198-6201.
126. Lang, S. B. Dual Catalytic Decarboxylative Allylations of α -Amino Acids and Their Divergent Mechanisms / S. B. Lang, K. M. O’Nele, J. T. Douglas, J. A. Tunge // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – T. 21. – № 51. – C. 18589-18593.
127. Lang, S. B. Decarboxylative Allylation of Amino Alkanoic Acids and Esters via Dual Catalysis / S. B. Lang, K. M. O’Nele, J. A. Tunge // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136. – № 39. – C. 13606-13609.
128. Zhang, Z. Palladium Hydride-Enabled Hydroalkenylation of Strained Molecules / Z. Zhang, V. Gevorgyan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – T. 144. – № 45. – C. 20875-20883.
129. Yamada, K. General Regio- and Diastereoselective Allylic C–H Oxygenation of Internal Alkenes / K. Yamada, K. P. S. Cheung, V. Gevorgyan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – T. 146. – № 27. – C. 18218-18223.
130. Pak Shing Cheung, K. Asymmetric intermolecular allylic C–H amination of alkenes with aliphatic amines / K. Pak Shing Cheung, J. Fang, K. Mukherjee, A. Mihranyan, V. Gevorgyan // *Science*. – 2022. – T. 378. – № 6625. – C. 1207-1213.
131. Kuribara, T. A visible-light activated secondary phosphine oxide ligand enabling Pd-catalyzed radical cross-couplings / T. Kuribara, M. Nakajima, T. Nemoto // *Nature Communications*. – 2022. – T. 13. – № 1. – C. 4052.
132. Sahoo, B. Combining Gold and Photoredox Catalysis: Visible Light-Mediated Oxy- and Aminoarylation of Alkenes / B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135. – № 15. – C. 5505-5508.

133. Sahoo, B. Combining Gold and Photoredox Catalysis: Visible Light-Mediated Oxy- and Aminoarylation of Alkenes / B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135. – № 15. – C. 5505-5508.
134. Shu, X. Dual Visible Light Photoredox and Gold-Catalyzed Arylative Ring Expansion / X. Shu, M. Zhang, Y. He, H. Frei, F. D. Toste // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136. – № 16. – C. 5844-5847.
135. Um, J. Cross-Coupling of Meyer–Schuster Intermediates under Dual Gold–Photoredox Catalysis / J. Um, H. Yun, S. Shin // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18. – № 3. – C. 484-487.
136. Alcaide, B. Domino Meyer–Schuster/Arylation Reaction of Alkynols or Alkynyl Hydroperoxides with Diazonium Salts Promoted by Visible Light under Dual Gold and Ruthenium Catalysis / B. Alcaide, P. Almendros, E. Busto, A. Luna // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2016. – T. 358. – № 9. – C. 1526-1533.
137. Tlahuext-Aca, A. Alkyne Difunctionalization by Dual Gold/Photoredox Catalysis / A. Tlahuext-Aca, M. N. Hopkinson, R. A. Garza-Sanchez, F. Glorius // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – T. 22. – № 17. – C. 5909-5913.
138. Tlahuext-Aca, A. Dual gold/photoredox-catalyzed C(sp)–H arylation of terminal alkynes with diazonium salts / A. Tlahuext-Aca, M. N. Hopkinson, B. Sahoo, F. Glorius // *Chemical Science*. – 2016. – T. 7. – № 1. – C. 89-93.
139. Gauchot, V. Dual gold photoredox C(sp²)–C(sp²) cross couplings – development and mechanistic studies / V. Gauchot, A.-L. Lee // *Chemical Communications*. – 2016. – T. 52. – № 66. – C. 10163-10166.
140. Cornilleau, T. Gold-catalysed cross-coupling between aryldiazonium salts and arylboronic acids: probing the usefulness of photoredox conditions / T. Cornilleau, P. Hermange, E. Fouquet // *Chemical Communications*. – 2016. – T. 52. – № 65. – C. 10040-10043.
141. He, Y. A dual catalytic strategy for carbon–phosphorus cross-coupling via gold and photoredox catalysis / Y. He, H. Wu, F. D. Toste // *Chemical Science*. – 2015. – T. 6. – № 2. – C. 1194-1198.
142. Fabry, D. C. C-H Functionalization of Phenols Using Combined Ruthenium and Photoredox Catalysis: In Situ Generation of the Oxidant / D. C. Fabry, M. A. Ronge, J. Zoller, M. Rueping // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – T. 54. – № 9. – C. 2801-2805.
143. Fabry, D. C. Combining Rhodium and Photoredox Catalysis for C-H Functionalizations of Arenes: Oxidative Heck Reactions with Visible Light / D. C. Fabry, J. Zoller, S. Raja, M. Rueping // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53. – № 38. – C. 10228-10231.
144. Zhang, G. External Oxidant-Free Oxidative Cross-Coupling: A Photoredox Cobalt-Catalyzed Aromatic C–H Thiolation for Constructing C–S Bonds / G. Zhang, C. Liu, H. Yi, Q. Meng, C. Bian,

- H. Chen, J.-X. Jian, L.-Z. Wu, A. Lei // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – № 29. – C. 9273-9280.
145. Twilton, J. The merger of transition metal and photocatalysis / J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan // *Nature Reviews Chemistry*. – 2017. – T. 1. – № 7. – C. 0052.
146. Mercks, L. Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications / L. Mercks, M. Albrecht // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – T. 39. – № 6. – C. 1903.
147. Díez-González, S. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis / S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan // *Chemical Reviews*. – 2009. – T. 109. – № 8. – C. 3612-3676.
148. Cui, Y. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks / Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen // *Chemical Reviews*. – 2012. – T. 112. – № 2. – C. 1126-1162.
149. Visbal, R. N-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications / R. Visbal, M. C. Gimeno // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – T. 43. – № 10. – C. 3551-3574.
150. Poland, E. M. Photoactive *N*-heterocyclic carbene transition metal complexes in bond-forming photocatalysis: State-of-the-art and opportunities / E. M. Poland, C. C. Ho // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2024. – T. 38. – № 10. – C. e6746.
151. To, W. Luminescent Organogold(III) Complexes with Long-Lived Triplet Excited States for Light-Induced Oxidative C-H Bond Functionalization and Hydrogen Production / W. To, G. S. Tong, W. Lu, C. Ma, J. Liu, A. L. Chow, C. Che // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51. – № 11. – C. 2654-2657.
152. Yang, C. Stable luminescent iridium(III) complexes with bis(N-heterocyclic carbene) ligands: photo-stability, excited state properties, visible-light-driven radical cyclization and CO₂ reduction, and cellular imaging / C. Yang, F. Mehmood, T. L. Lam, S. L.-F. Chan, Y. Wu, C.-S. Yeung, X. Guan, K. Li, C. Y.-S. Chung, C.-Y. Zhou, T. Zou, C.-M. Che // *Chemical Science*. – 2016. – T. 7. – № 5. – C. 3123-3136.
153. Lam, T. L. Luminescent Iridium(III) Pyridinium-Derived N-Heterocyclic Carbene Complexes as Versatile Photoredox Catalysts / T. L. Lam, J. Lai, R. R. Annapureddy, M. Xue, C. Yang, Y. Guan, P. Zhou, S. L.-F. Chan // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – T. 56. – № 18. – C. 10835-10839.
154. Li, K. Air-Stable Blue Phosphorescent Tetradentate Platinum(II) Complexes as Strong Photo-Reductant / K. Li, Q. Wan, C. Yang, X. Chang, K. Low, C. Che // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57. – № 43. – C. 14129-14133.
155. Hsu, Y. One-Pot Tandem Photoredox and Cross-Coupling Catalysis with a Single Palladium Carbodicarbene Complex / Y. Hsu, V. C. -C. Wang, K. Au-Yeung, C. Tsai, C. Chang, B. Lin, Y. Chan,

- C. Hsu, G. P. A. Yap, T. Jurca, T. Ong // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57. – № 17. – C. 4622-4626.
156. Thongpaen, J. Visible Light Induced Rhodium(I)-Catalyzed C–H Borylation / J. Thongpaen, R. Manguin, V. Dorcet, T. Vives, C. Duhayon, M. Mauduit, O. Baslé // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 58. – № 43. – C. 15244-15248.
157. Casson, L. A. N-Heterocyclic carbenes as π^* -acceptors in luminescent Re(I) tricarbonyl complexes / L. A. Casson, S. Muzzioli, P. Raiteri, B. W. Skelton, S. Stagni, M. Massi, D. H. Brown // *Dalton Transactions*. – 2011. – T. 40. – № 44. – C. 11960.
158. Nicholls, T. P. Tricarbonyl rhenium(I) tetrazolato and N-heterocyclic carbene complexes: versatile visible-light-mediated photoredox catalysts / T. P. Nicholls, L. K. Burt, P. V. Simpson, M. Massi, A. C. Bissember // *Dalton Transactions*. – 2019. – T. 48. – № 33. – C. 12749-12754.
159. Chen, H. Rhenium(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes in Photoinitiating Systems for Polymerization upon Visible Light: Development of Photosensitive Resins for 3D and 4D Applications / H. Chen, Y. Zhang, A. Bonfiglio, F. Morlet-Savary, M. Mauro, J. Lalevée // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2021. – T. 3. – № 1. – C. 464-473.
160. Tang, M. Photoactive Metal Carbonyl Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Characterization, and Viability as Photoredox Catalysts / M. Tang, L. Cameron, E. M. Poland, L.-J. Yu, S. A. Moggach, R. O. Fuller, H. Huang, J. Sun, S. C. Thickett, M. Massi, M. L. Coote, C. C. Ho, A. C. Bissember // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – T. 61. – № 4. – C. 1888-1898.
161. Tzouras, N. V. Simple Synthetic Routes to Carbene-M-Amido (M=Cu, Ag, Au) Complexes for Luminescence and Photocatalysis Applications / N. V. Tzouras, E. A. Martynova, X. Ma, T. Scattolin, B. Hupp, H. Busen, M. Saab, Z. Zhang, L. Falivene, G. Pisanò, K. Van Hecke, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, A. Steffen, S. P. Nolan // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – T. 27. – № 46. – C. 11904-11911.
162. Leigh, V. Synthesis, Photo-, and Electrochemistry of Ruthenium Bis(bipyridine) Complexes Comprising a N-heterocyclic Carbene Ligand / V. Leigh, W. Ghattas, R. Lalrempuia, H. Müller-Bunz, M. T. Pryce, M. Albrecht // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – T. 52. – № 9. – C. 5395-5402.
163. Brown, D. G. Bis(tridentate) Ruthenium–Terpyridine Complexes Featuring Microsecond Excited-State Lifetimes / D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguette // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134. – № 30. – C. 12354-12357.
164. Liske, A. Cu–F Interactions between Cationic Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency / A. Liske, L. Wallbaum, T. Hölzel, J. Föllner, M. Gernert, B. Hupp, C. Ganter, C. M. Marian, A. Steffen // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – T. 58. – № 9. – C. 5433-5445.

165. Gernert, M. A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu^I Complexes / M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen // *Chemistry – A European Journal*. – 2017. – T. 23. – № 9. – C. 2206-2216.
166. Gernert, M. Cyclic (Amino)(aryl)carbenes Enter the Field of Chromophore Ligands: Expanded π System Leads to Unusually Deep Red Emitting Cu^I Compounds / M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian, J. Pflaum, C. Lambert, A. Steffen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – T. 142. – № 19. – C. 8897-8909.
167. Hölzel, T. Linear Carbene Pyridine Copper Complexes with Sterically Demanding *N,N'*-Bis(trityl)imidazolylidene: Syntheses, Molecular Structures, and Photophysical Properties / T. Hölzel, A. Belyaev, M. Terzi, L. Stenzel, M. Gernert, C. M. Marian, A. Steffen, C. Ganter // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – T. 60. – № 23. – C. 18529-18543.
168. Hamze, R. “Quick-Silver” from a Systematic Study of Highly Luminescent, Two-Coordinate, d¹⁰ Coinage Metal Complexes / R. Hamze, S. Shi, S. C. Kapper, D. S. Muthiah Ravinson, L. Estergreen, M.-C. Jung, A. C. Tadle, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand, S. E. Bradforth, M. E. Thompson // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – T. 141. – № 21. – C. 8616-8626.
169. Sinha, N. Turn-On Fluorescence in Tetra-NHC Ligands by Rigidification through Metal Complexation: An Alternative to Aggregation-Induced Emission / N. Sinha, L. Stegemann, T. T. Y. Tan, N. L. Doltsinis, C. A. Strassert, F. E. Hahn // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – T. 56. – № 10. – C. 2785-2789.
170. Romain, C. Synthesis and Structural Characterization of a Novel Family of Titanium Complexes Bearing a Tridentate Bis-phenolate-N-heterocyclic Carbene Dianionic Ligand and Their Use in the Controlled ROP of *rac*-Lactide / C. Romain, L. BreLOT, S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne // *Organometallics*. – 2010. – T. 29. – № 5. – C. 1191-1198.
171. Romain, C. A robust zirconium N-heterocyclic carbene complex for the living and highly stereoselective ring-opening polymerization of *rac*-lactide / C. Romain, B. Heinrich, S. B. Laponnaz, S. Dagorne // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48. – № 16. – C. 2213.
172. Dagorne, S. Neutral and Cationic N-Heterocyclic Carbene Zirconium and Hafnium Benzyl Complexes: Highly Regioselective Oligomerization of 1-Hexene with a Preference for Trimer Formation / S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, C. Romain // *Organometallics*. – 2013. – T. 32. – № 9. – C. 2736-2743.
173. Liu, Y. A Heteroleptic Ferrous Complex with Mesoionic Bis(1,2,3-triazol-5-ylidene) Ligands: Taming the MLCT Excited State of Iron(II) / Y. Liu, K. S. Kjær, L. A. Fredin, P. Chábera, T. Harlang, S. E. Canton, S. Lidin, J. Zhang, R. Lomoth, K. Bergquist, P. Persson, K. Wärnmark, V. Sundström // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – T. 21. – № 9. – C. 3628-3639.

174. Son, S. U. Synthesis of Ru(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes and Their Promising Photoluminescence Properties in Water / S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, Y. K. Chung // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – T. 43. – № 22. – C. 6896-6898.
175. Cañellas, S. Improving reproducibility of photocatalytic reactions—how to facilitate broad application of new methods / S. Cañellas, M. Nuño, E. Speckmeier // *Nature Communications*. – 2024. – T. 15. – № 1. – C. 307.
176. Svejstrup, T. D. Effects of Light Intensity and Reaction Temperature on Photoreactions in Commercial Photoreactors / T. D. Svejstrup, A. Chatterjee, D. Schekin, T. Wagner, J. Zach, M. J. Johansson, G. Bergonzini, B. König // *ChemPhotoChem*. – 2021. – T. 5. – № 9. – C. 808-814.
177. Pijper, B. Addressing Reproducibility Challenges in High-Throughput Photochemistry / B. Pijper, L. M. Saavedra, M. Lanzi, M. Alonso, A. Fontana, M. Serrano, J. E. Gómez, A. W. Kleij, J. Alcázar, S. Cañellas // *JACS Au*. – 2024. – T. 4. – № 7. – C. 2585-2595.
178. Le, C. “Chip”. A General Small-Scale Reactor To Enable Standardization and Acceleration of Photocatalytic Reactions / C. “Chip” Le, M. K. Wismer, Z.-C. Shi, R. Zhang, D. V. Conway, G. Li, P. Vachal, I. W. Davies, D. W. C. MacMillan // *ACS Central Science*. – 2017. – T. 3. – № 6. – C. 647-653.
179. Okamoto, T. Remarkable Structure Deformation in Phenothiazine Trimer Radical Cation / T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada // *Organic Letters*. – 2004. – T. 6. – № 20. – C. 3493-3496.
180. Minakata, K. MALDI-TOF mass spectrometric determination of 11 phenothiazines with heavy side chains in urine / K. Minakata, I. Yamagishi, H. Nozawa, K. Gonmori, K. Hasegawa, A. Wurita, M. Suzuki, K. Watanabe, O. Suzuki // *Forensic Toxicology*. – 2013. – T. 31. – № 1. – C. 138-144.
181. Chen, W.-C. Low Internal Reorganization Energy of the Metal–Metal-to-Ligand Charge Transfer Emission in Dimeric Pt(II) Complexes / W.-C. Chen, P.-T. Chou, Y.-C. Cheng // *J. Phys. Chem. C*. – 2019. – T. 123. – № 16. – C. 10225-10236.
182. Wei, Y.-C. Overcoming the energy gap law in near-infrared OLEDs by exciton–vibration decoupling / Y.-C. Wei, S. F. Wang, Y. Hu, L.-S. Liao, D.-G. Chen, K.-H. Chang, C.-W. Wang, S.-H. Liu, W.-H. Chan, J.-L. Liao, W.-Y. Hung, T.-H. Wang, P.-T. Chen, H.-F. Hsu, Y. Chi, P.-T. Chou // *Nature Photonics*. – 2020. – T. 14. – № 9. – C. 570-577.
183. Wilson, J. S. The Energy Gap Law for Triplet States in Pt-Containing Conjugated Polymers and Monomers / J. S. Wilson, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. Younus, M. S. Khan, P. R. Raithby, A. Köhler, R. H. Friend // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – T. 123. – № 38. – C. 9412-9417.

184. Dilelio, M. C. Synthesis and evaluation of photophysical and electrochemical properties of vinyl chalcogenide derivatives of phenothiazines / M. C. Dilelio, T. S. Kaufman, B. A. Iglesias, C. C. Silveira // *Dyes and Pigments*. – 2022. – T. 198. – C. 109982.
185. Mohamadighader, N. A comprehensive study on electrochemical oxidation of phenothiazine in water-acetonitrile mixture: Electrosynthesis of phenothiazine dimers / N. Mohamadighader, D. Nematollahi, M. Saraei // *Electrochimica Acta*. – 2022. – T. 425. – C. 140706.
186. Speck, F. *N*-Arylphenothiazines as strong donors for photoredox catalysis – pushing the frontiers of nucleophilic addition of alcohols to alkenes / F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – T. 15. – C. 52-59.
187. Hölter, N. Phenothiazine Sulfoxides as Active Photocatalysts for the Synthesis of γ -Lactones / N. Hölter, N. H. Rendel, L. Spierling, A. Kwiatkowski, R. Kleinmans, C. G. Daniliuc, O. S. Wenger, F. Glorius // *Journal of the American Chemical Society*. – 2025. – T. 147. – № 15. – C. 12908-12916.
188. Zhang, Z. Palladium Hydride-Enabled Hydroalkenylation of Strained Molecules / Z. Zhang, V. Gevorgyan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – T. 144. – № 45. – C. 20875-20883.
189. Yamada, K. General Regio- and Diastereoselective Allylic C–H Oxygenation of Internal Alkenes / K. Yamada, K. P. S. Cheung, V. Gevorgyan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – T. 146. – № 27. – C. 18218-18223.
190. Cheung, K. P. S. Illuminating Palladium Catalysis / K. P. S. Cheung, V. Gevorgyan // *Accounts of Chemical Research*. – 2025. – T. 58. – № 6. – C. 861-876.
191. Chuentragool, P. Aliphatic Radical Relay Heck Reaction at Unactivated C(sp³)–H Sites of Alcohols / P. Chuentragool, D. Yadagiri, T. Morita, S. Sarkar, M. Parasram, Y. Wang, V. Gevorgyan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 58. – № 6. – C. 1794-1798.
192. Chuentragool, P. Catalysis with Palladium Complexes Photoexcited by Visible Light / P. Chuentragool, D. Kurandina, V. Gevorgyan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 58. – № 34. – C. 11586-11598.
193. De Figueiredo, R. M. Nonclassical Routes for Amide Bond Formation / R. M. De Figueiredo, J.-S. Suppo, J.-M. Campagne // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116. – № 19. – C. 12029-12122.
194. Huang, Z. *O* –Doped Carbon Nitride: A Recyclable, Metal-free Photocatalyst for Oxidative Amidation of Aromatic Aldehydes and Amines under Visible Light Irradiation / Z. Huang, H. Xu, W. Zhang, Z. Liang, P. Lin, L. Zhu, X. Yao // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2025. – T. 28. – № 11. – C. e202401348.
195. Gu, J. Direct oxidative amination of aromatic aldehydes with amines in a continuous flow system using a metal-free catalyst / J. Gu, Z. Fang, C. Liu, X. Li, P. Wei, K. Guo // *RSC Advances*. – 2016. – T. 6. – № 76. – C. 72121-72126.

196. Deol, H. Exploring organic photosensitizers based on hemicyanine derivatives: a sustainable approach for preparation of amide linkages / H. Deol, M. Kumar, V. Bhalla // *RSC Advances*. – 2018. – T. 8. – № 54. – C. 31237-31245.
197. Kumar, V. Deciphering charge transfer dynamics of a lead halide perovskite–nickel(II) complex for visible light photoredox C–N coupling / V. Kumar, S. K. Patel, V. Vyas, D. Kumar, E. S. Subramaniam Iyer, A. Indra // *Chemical Science*. – 2024. – T. 15. – № 33. – C. 13218-13226.
198. Lu, B. Recent Advances in Visible-Light-Mediated Amide Synthesis / B. Lu, W.-J. Xiao, J.-R. Chen // *Molecules*. – 2022. – T. 27. – № 2. – C. 517.
199. Galushko, A. S. Comparative study of aryl halides in Pd-mediated reactions: key factors beyond the oxidative addition step / A. S. Galushko, D. O. Prima, J. V. Burykina, V. P. Ananikov // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2021. – T. 8. – № 3. – C. 620-635.
200. Krämer, J. Molecular Probes, Chemosensors, and Nanosensors for Optical Detection of Biorelevant Molecules and Ions in Aqueous Media and Biofluids / J. Krämer, R. Kang, L. M. Grimm, L. De Cola, P. Picchetti, F. Biedermann // *Chemical Reviews*. – 2022. – T. 122. – № 3. – C. 3459-3636.
201. Ravichandiran, P. Mitochondria-targeted acridine-based dual-channel fluorescence chemosensor for detection of Sn⁴⁺ and Cr₂O₇²⁻ ions in water and its application in discriminative detection of cancer cells / P. Ravichandiran, D.S. Prabakaran, N. Maroli, A.R. Kim, B.-H. Park, M.-K. Han, T. Pamesh, S. Ponpandian, D.J. Yoo // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – T. 419. – C. 126409.
202. Wu, M. Synthesis of a novel fluorescent probe based on acridine skeleton used for sensitive determination of DNA / M. Wu, W. Wu, X. Gao, X. Lin, Z. Xie // *Talanta*. – 2008. – T. 75. – № 4. – C. 995-1001.
203. Cheng, H. Accelerating Electrochemical Reactions in a Ttage-Controlled Interfacial Microreactor / H. Cheng, S. Tang, T. Yang, S. Xu, X. Yan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – T. 59. – № 45. – C. 19862-19867.
204. Hornstein, B. J. Nanoclusters in Catalysis: A Comparison of CS₂ Catalyst Poisoning of Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized 40±6 Å Rh(0) Nanoclusters to 5 Rh/Al₂O₃, Including an Analysis of the Literature Related to the CS₂ to Metal Stoichiometry Issue / B. J. Hornstein, J. D. Aiken, R. G. Finke // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – T. 41. – № 6. – C. 1625-1638.
205. Bayram, E. Is It Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Derived from [RhCp*Cl₂]₂? *In Operando* XAFS, Kinetic, and Crucial Kinetic Poisoning Evidence for Subnanometer Rh₄ Cluster-Based Benzene Hydrogenation Catalysis / E. Bayram, J. C. Linehan, J. L. Fulton, J. A. S. Roberts, N. K. Szymczak, T. D. Smurthwaite, S. Özkar, M. Balasubramanian, R. G. Finke // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133. – № 46. – C. 18889-18902.

206. Hsu, Y.-C. One-Pot Tandem Photoredox and Cross-Coupling Catalysis with a Single Palladium Carbodicarbene Complex / Y.-C. Hsu, V. C.-C. Wang, K.-C. Au-Yeung, C.-Y. Tsai, C.-C. Chang, B.-C. Lin, Y.-T. Chan, C.-P. Hsu, G. P. A. Yap, T. Jurca, T.-G. Ong. – 2018. – T. 57. – C. 4622-4626.
207. Wang, X.-F. BODIPY catalyzed amide synthesis promoted by BHT and air under visible light / X.-F. Wang, S.-S. Yu, C. Wang, D. Xue, J. Xiao // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14. – № 29. – C. 7028-7037.
208. Xu, L. Visible-Light-Mediated Oxidative Amidation of Aldehydes by Using Magnetic CdS Quantum Dots as a Photocatalyst / L. Xu, S. Zhang, W. Li, Z. Zhang // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – T. 27. – № 17. – C. 5483-5491.
209. Leow, D. Phenazinium Salt-Catalyzed Aerobic Oxidative Amidation of Aromatic Aldehydes / D. Leow // *Organic Letters*. – 2014. – T. 16. – № 21. – C. 5812-5815.
210. Krause, L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke // *Journal of Applied Crystallography*. – 2015. – T. 48. – № 1. – C. 3-10.
211. Sheldrick, G. M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*. – 2015. – T. 71. – № 1. – C. 3-8.
212. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL* / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. – 2015. – T. 71. – № 1. – C. 3-8.
213. Zhao, Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – T. 120. – № 1-3. – C. 215-241.
214. Hehre, W. J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules / W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople // *The Journal of Chemical Physics*. – 1972. – T. 56. – № 5. – C. 2257-2261.
215. Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms / G. A. Petersson, M. A. Al-Laham // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – T. 94. – № 9. – C. 6081-6090.
216. Hariharan, P. C. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies / P. C. Hariharan, J. A. Pople // *Theoretica Chimica Acta*. – 1973. – T. 28. – № 3. – C. 213-222.
217. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – T. 7. – № 18. – C. 3297.

218. Adamo, C. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory / C. Adamo, D. Jacquemin // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – T. 42. – № 3. – C. 845-856.
219. Reed, A. E. Natural population analysis / A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold // *The Journal of Chemical Physics.* – 1985. – T. 83. – № 2. – C. 735-746.
220. Martin, R. L. Natural transition orbitals / R. L. Martin // *The Journal of Chemical Physics.* – 2003. – T. 118. – № 11. – C. 4775-4777.
221. Cossi, M. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model / M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi // *Chemical Physics Letters.* – 1996. – T. 255. – № 4-6. – C. 327-335.
222. Kaur, A. P. Quantifying Environmental Effects on the Solution and Solid-State Stability of a Phenothiazine Radical Cation / A. P. Kaur, K. C. Harris, N. H. Attanayake, Z. Liang, S. R. Parkin, M. H. Tang, S. A. Odom // *Chemistry of Materials.* – 2020. – T. 32. – № 7. – C. 3007-3017.
223. Gogoi, R. Metal-free Conjugated Polyphenothiazine Nanostructures as Visible Light Active Photocatalysts for the Removal of Organic Pollutants and Selective Aerobic Oxidation of Sulfides. – *Chemistry*, 2023. – URL: <https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/641d1c23647e3dca99699a4c> (date accessed: 15.10.2025). – Text: electronic.
224. Li, W. More than just a GPCR ligand: structure-based discovery of thioridazine derivatives as Pim-1 kinase inhibitors / W. Li, X. Wan, F. Zeng, Y. Xie, Y. Wang, W. Zhang, L. Li, N. Huang // *Med. Chem. Commun.* – 2014. – T. 5. – № 4. – C. 507-511.
225. Ramprasad, J. Design of new phenothiazine-thiadiazole hybrids via molecular hybridization approach for the development of potent antitubercular agents / J. Ramprasad, N. Nayak, U. Dalimba // *European Journal of Medicinal Chemistry.* – 2015. – T. 106. – C. 75-84.
226. Peris, E. Synergy between supported ionic liquid-like phases and immobilized palladium N-heterocyclic carbene–phosphine complexes for the Negishi reaction under flow conditions / E. Peris, R. Porcar, M. Macia, J. Alcázar, E. García-Verdugo, S. V. Luis // *Beilstein Journal of Organic Chemistry.* – 2020. – T. 16. – C. 1924-1935.
227. Nicholson, W. I. Ball-Milling-Enabled Reactivity of Manganese Metal** / W. I. Nicholson, J. L. Howard, G. Magri, A. C. Seastram, A. Khan, R. R. A. Bolt, L. C. Morrill, E. Richards, D. L. Browne // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2021. – T. 60. – № 43. – C. 23128-23133.