

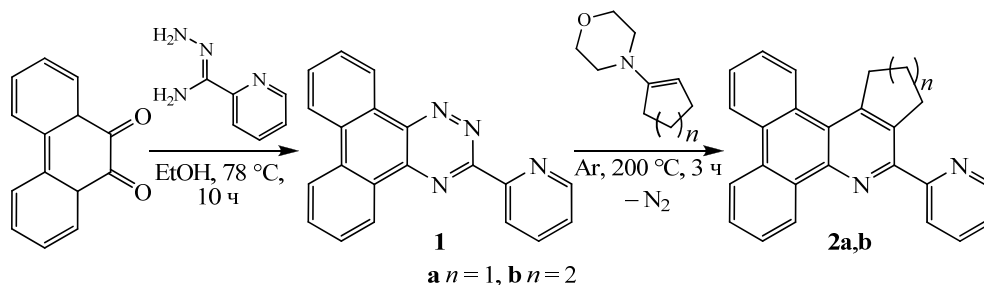
## ПОЛУЧЕНИЕ ПИРИДИЛЗАМЕЩЁННЫХ МОНОАЗАТРИФЕНИЛЕНОВ

**Ключевые слова:** азатрифенилены, енамин, 1,2,4-триазин, реакция Дильса–Альдера, циклоприсоединение.

Производные азатрифенилена представляют значительный интерес за счёт своих перспективных фотофизических и координационных свойств [1] и присутствия в составе природных соединений [2, 3]. В неорганической биохимии перспективным является использование азатрифениленов в качестве интеркалирующих лигандов [4, 5]. Кроме этого, азатрифенилены показали свою перспективность в качестве люминесцентных хемосенсоров органических анионов и нитроароматических соединений [6].

Наиболее часто используемым методом получения азатрифениленов является синтез Скраупа [7, 8], требующий применения жёстких условий. В современных методах синтеза широко применяются реакции циклоприсоединения труднодоступных алкенов или арилацетиленов с ароматическими субстратами, катализируемые солями переходных металлов [9, 10]. Наконец, циклоконденсация фенантренина с гидразонами амидов (гет)ароматических карбоновых кислот позволяет получать соответствующие арил- [11, 12] и гетарилзамещённые [13] производные триазатрифениленов.

В данном сообщении мы предлагаем эффективный метод синтеза циклоалкенилированных производных моноазатрифениленов, основанный на реакции аза-Дильса–Альдера ранее не охарактеризованного 3-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазина (**1**) [14] с 1-морфолиноциклоалкенами. Методика получения разнообразных производных пиридина в результате превращения соответствующих моноядерных 1,2,4-триазинов известна уже давно [15–17]. В настоящей работе эта методика впервые применена для одностадийного синтеза малодоступных пиридилзамещённых моноазатрифениленов **2a,b**.



Для получения соединений **2a,b** нами был синтезирован соответствующий триазатрифенилен **1** посредством нагревания фенантрехинона с гидразоном амида пиридин-2-карбоновой кислоты. Соответствующие моноазатрифенилены **2a,b** были синтезированы нагреванием соединения **1** в присутствии 5-кратного избытка соответствующего енамина при 200 °С без растворителя. Структура полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **2a,b** наблюдаются характерные сигналы фрагментов циклоалкеновых фрагментов в виде мультиплетов и триплетов в области 1.70–3.60, а также сигналов ароматической части в области 7.00–9.50 м. д. В масс-спектрах соединений **2a,b** присутствуют пики молекулярных ионов, соответствующие предполагаемой структуре.

Предварительные эксперименты по изучению комплексообразующих свойств полученных продуктов показали высокую перспективность моноазатрифениленов **2a,b** в качестве лигандов для катионов переходных металлов.

Таким образом, с использованием реакции аза-Дильса–Альдера нами впервые был осуществлён одностадийный синтез малодоступных пиридилзамещённых моноазатрифениленов – перспективных лигандов для катионов переходных металлов.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры (ионизация электрораспылением) зарегистрированы на масс-спектрометре micrOTOF-Q II (Bruker Daltonics). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе PE 2400, серия II (Perkin Elmer). Температуры плавления определены на приборе Voetius. ТСХ анализ был выполнен на пластинках Merck silica gel 60F254, проявление в УФ свете. Гидразон амида пиридин-2-карбоновой кислоты был получен по описанной методике [18].

**3-(Пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (1).** 1 г (4.81 ммоль) фенантрехинона растворяют в 100 мл этанола, добавляют 0.65 г (4.81 ммоль) гидразона амида пиридин-2-карбоновой кислоты и кипятят полученную смесь в течение 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. Выход 0.83 г (56%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.54 (1H, м, H-5 Py); 7.73–7.93 (4H, м, H Ar); 8.01 (1H, т. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.8$ , H-4 Py); 8.59 (2H, м, H Ar); 8.89 (1H, д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.2$ , H-3 Py); 9.01 (1H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , H-6 Py); 9.47 (1H, д. д.,  $^3J = 8.0$ ,  $^4J = 1.2$ , H-5); 9.53 (1H, д. д.,  $^3J = 8.0$ ,  $^4J = 1.2$ , H-12). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 122.9 (2C); 124.3; 125.1; 125.2; 127.0; 127.4; 127.7; 128.0; 128.5; 130.9; 131.2; 132.4; 133.7; 137.1; 143.1; 145.4; 150.5; 153.7; 160.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 309.11  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: C 77.83; H 3.79; N 18.02.  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Вычислено, %: C 77.91; H 3.92; N 18.17.

**Синтез моноазатрифениленов 2a,b** (общая методика). Смесь 0.4 г (1.3 ммоль) триазатрифенилена **1** и 6.49 ммоль соответствующего 1-морфолиноциклоалкена перемешивают в атмосфере аргона при 200 °С в течение 2 ч, затем добавляют дополнительную порцию (3.25 ммоль) 1-морфолиноциклоалкена и перемешивают смесь при температуре 200 °С ещё в течение 1 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют ацетонитрил (30 мл) и перемешивают в течение 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетонитрилом и сушат.

**10-(Пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11H-добензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (2a).** Выход 0.35 г (78%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 181–183 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.25 (2H, м, 12- $\text{CH}_2$ ); 3.63 (2H, т,  $^3J = 7.2$ , 11- $\text{CH}_2$ ); 3.73 (2H, т,  $^3J = 7.2$ , 13- $\text{CH}_2$ ); 7.33 (1H, м, H-5 Py); 7.62–7.74 (4H, м, H Ar); 7.92 (1H, д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.8$ , H-4 Py); 8.60 (1H, м, H-3 Py); 8.63–8.77 (4H, м, H-6 Py, H Ar); 9.51 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 26.1; 33.2; 37.4; 122.4; 122.9; 123.1; 123.3; 123.7; 126.1; 126.6; 127.2; 127.3; 127.7; 128.3; 130.1; 130.8; 131.1; 131.8; 136.4; 138.9;

144.9; 148.5; 150.3; 151.9; 158.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 347.15  $[M+H]^+$  (100).  
Найдено, %: С 86.52; Н 5.11; N 7.88.  $C_{25}H_{18}N_2$ . Вычислено, %: С 86.68; Н 5.24; N 8.09.

**10-(Пиридин-2-ил)-11,12,13,14-тетрагидро-11H-дибензо[*f,h*]циклогекса[*c*]хинолин (2b).** Выход 0.32 г (68%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 174–176 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.71–1.74 (2H, м,  $ArCH_2CH_2$ ); 1.93–1.96 (2H, м,  $ArCH_2CH_2$ ); 3.23 (2H, т,  $^3J = 7.1$ , 11- $CH_2$ ); 3.53 (2H, т,  $^3J = 7.1$ , 14- $CH_2$ ); 7.36 (1H, м, H-5 Py); 7.56–7.72 (4H, м, H Ar); 7.92 (1H, д. д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.8$ , H-4 Py); 8.08 (1H, м, H Ar); 8.50–8.58 (2H, м, H-3 Py, H Ar); 8.68 (1H, м, H Ar); 8.72 (1H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , H-6 Py); 9.30 (1H, м, H-8). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 361.17  $[M+H]^+$  (100).  
Найдено, %: С 86.48; Н 5.45; N 7.46.  $C_{26}H_{20}N_2$ . Вычислено, %: С 86.64; Н 5.59; N 7.77.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госконтракты 14.740.11.1020 и 14.A18.21.0817), РФФИ (грант 12-03-31726) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1511.2013.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. H. Bakker, M. Goes, N. Hoebe, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, M. H. V. Werts, J. W. Hofstraat, *Coord. Chem. Rev.*, **208**, 3 (2000).
2. Tr. Govindac, N. Viswanat, J. Radhakri, R. Charubal, N. N. Rao, B. R. Pai, *Indian J. Chem.*, **11**, 1215 (1973).
3. T. R. Govindachari, B. R. Pai, K. Nagarajan, *J. Chem. Soc.*, 2801 (1954).
4. C. W. Lim, O. Tissot, A. Mattison, M. W. Hooper, J. M. Brown, A. R. Cowley, D. I. Hulmes, A. J. Blacker, *Org. Process Res. Dev.* **7**, 379 (2003).
5. B. A. Sweetman, H. Müller-Bunz, P. J. Guiry, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4643 (2005).
6. Д. С. Копчук, И. Н. Егоров, Т. А. Цейтлер, А. Ф. Хасанов, И. С. Ковалев, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, *XTC*, 538 (2013).
7. F. Herschmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 1998 (1908).
8. W. Marckwald, *Lieb. Ann. Chem.*, **274**, 331 (1893).
9. L. M. Rossiter, M. L. Slater, R. E. Giessert, S. A. Sakwa, R. J. Herr, *J. Org. Chem.*, **74**, 9554 (2009).
10. A. McIver, D. D. Young, A. Deiters, *Chem. Commun.*, 4750 (2008).
11. J. Azizian, A. R. Krimi, *Asian J. Chem.*, **23**, 980 (2011).
12. H. Al-Awadi, M. R. Ibrahim, N. A. Al-Awadi, Y. A. Ibrahim, *Tetrahedron*, **63**, 12948 (2007).
13. H. Deng, J. Cai, H. Xu, H. Zhang, L.-N. Ji, *Dalton Trans.*, **3**, 325 (2003).
14. H. Deng, J. Li, K. C. Zheng, Y. Yang, H. Chao, L. N. Ji, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3430 (2005).
15. G. R. Pabst, O. C. Pfüller, J. Sauer, *Tetrahedron*, **55**, 8045 (1999).
16. A. Rykowski, D. Branowska, J. Kielak, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3657 (2000).
17. V. N. Kozhevnikov, O. V. Shabunina, D. S. Kопchuk, M. M. Ustinova, B. König, D. N. Kozhevnikov, *Tetrahedron*, **64**, 8963 (2008).
18. F. H. Case, *J. Org. Chem.*, **30**, 931 (1965).

Д. С. Копчук<sup>1,2</sup>, Г. В. Зырянов<sup>1,2\*</sup>, И. С. Ковалев<sup>1</sup>, А. Ф. Хасанов<sup>1</sup>,  
А. С. Медведевских<sup>1</sup>, В. Л. Русинов<sup>1,2</sup>, О. Н. Чупахин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Поступило 23.10.2012

<sup>2</sup>Институт органического синтеза  
им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. Софьи Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,  
Екатеринбург 620219, Россия  
e-mail: chupakhin@ios.uran.ru