

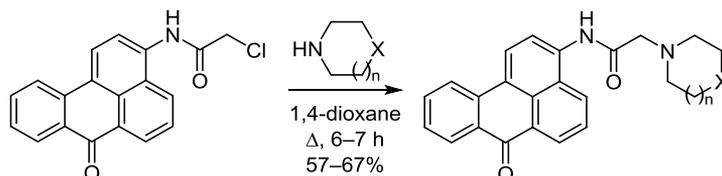
Синтез новых гетероциклических 3-ацетиамидопроизводных бензантрона

Елена М. Кирилова^{1*}, Ирена Д. Николаева¹, Эвита Романовска¹,
Александр И. Пучкин¹, Сергей В. Беляков²

¹ Даугавпилсский университет,
ул. Парадес, 1а, Даугавпилс LV-5401, Латвия; e-mail: jelena.kirilova@du.lv

² Латвийский институт органического синтеза,
ул. Айзкрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия

Поступило 25.07.2019
Принято после доработки 13.11.2019



$n = 0, 1; X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NAlk}, \text{NAr}, \text{NAllyl}$

В реакциях нуклеофильного замещения 3-(2-хлорацетиамидо)бензантрона с рядом гетероциклических аминов получены новые люминесцирующие производные бензантрона. Структуры полученных соединений подтверждены спектральными данными. Целевые продукты, благодаря выраженным люминесцентным свойствам, могут использоваться для визуализации биологических объектов.

Ключевые слова: 3-аминобензантрон, люминесцентные красители, нуклеофильное замещение, флуоресцентная спектроскопия, PCA.

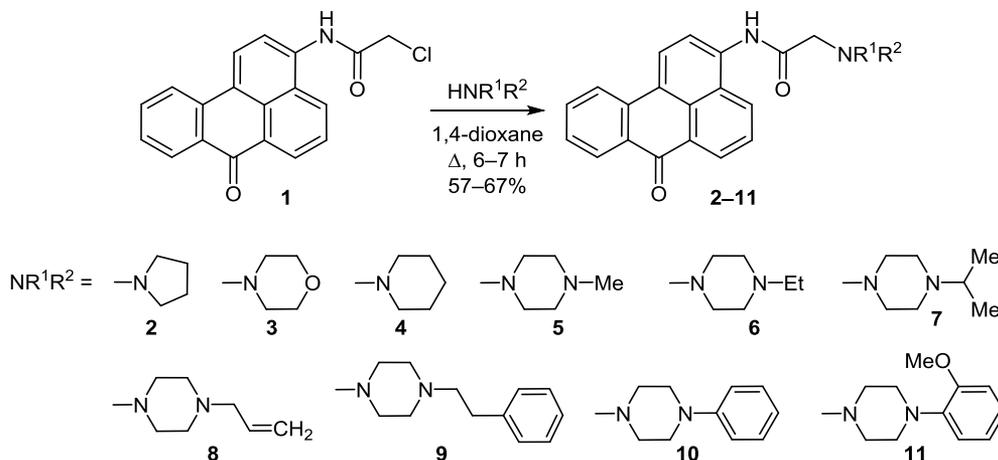
Люминесцентные органические красители в настоящее время приобретают все большую популярность во многих отраслях науки и технологии: в аналитической и экологической химии, молекулярной биологии, медицине в качестве флуоресцентных меток и сенсоров, фотохромных материалов, в иммунофлуоресцентном анализе.¹ Наиболее востребованы новые материалы с выраженными люминесцентными и специфическими характеристиками, такими как растворимость, стабильность, нетоксичность, проводимость, что и мотивирует исследователей к интенсивному направленному поиску новых люминесцентных красителей с необходимыми свойствами. В связи с неослабевающим интересом к синтезу и изучению новых органических люминесцентных красителей большое внимание, в частности, привлекают такие липофильные люминофоры, как красители группы антрона, интерес к которым обусловлен их ценными фотофизическими свойствами.

Нами ранее были получены производные бензантрона, содержащие различные электронодонорные заместители (замещенные амино- и амидино-группы) в положении 3 данной полициклической системы, и исследованы их свойства.² Многие из

синтезированных соединений проявили интенсивную люминесценцию в растворах и твердотельном состоянии в диапазоне длин волн излучения 500–700 нм, значительный Стоксов сдвиг и выраженную положительную сольватохромию. Помимо ранее продемонстрированных нами возможностей практического использования производных бензантрона в качестве флуоресцентных зондов для исследования белков, липидов и живых клеток,³ некоторые соединения бензантрона могут найти применение в качестве сенсоров pH. В частности, была получена четвертичная соль пиридиния – хлорид [(7-оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-илкарбамоил)-метил]пиридиния, который авторами работы предложено использовать для точного определения pH в диапазоне 10.5–12.5.³ Так как соединения такого типа в литературе не описаны, представлялось интересным получить производные, в которых пиридиниевый фрагмент замещен рядом гетероциклических аминов.

В качестве исходного соединения использовался 3-аминобензантрон, получаемый восстановлением 3-нитробензантрона, являющегося, в свою очередь, продуктом нитрования бензантрона, электрофильные замещения в котором проходят прежде всего по поло-

Схема 1



жению 3 ароматической системы.⁴ По ранее описанной методике⁵ при нагревании 3-аминобензантрона с хлор-ацетилхлоридом в диоксане был получен 3-(2-хлор-ацетидамино)бензантрон (**1**). Далее при кипячении в растворе диоксана с рядом гетероциклических аминов были синтезированы соответствующие третичные амины **2–11** (схема 1).

Выходы целевых продуктов составили 57–67%. Ход реакции контролировался с помощью ТСХ в системе PhH–MeCN, 3:1, синтезированные красители на пластинах ТСХ выглядят как желтые или оранжевые пятна с желтой люминесценцией и R_f в диапазоне 0–0.25. У исходного соединения **1** желтый цвет и R_f 0.85. Обнаружено, что в качестве побочного продукта образуется незамещенный 3-аминобензантрон (на ТСХ наблюдается пятно с красной люминесценцией и R_f 0.70), а избыток вторичного амина в реакционной смеси повышает выход побочного 3-аминобензантрона.

Синтезированные соединения представляют собой желтые или светло-коричневые твердые вещества, растворимые в CHCl_3 , PhH, Me_2CO , малорастворимые в EtOH, нерастворимые в H_2O . Строение соединений **2–11** подтверждается результатами спектральных исследований (ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ГХМС). В спектрах ЯМР ^1H обнаруживается сигнал протона группы NH в виде уширенного пика в интервале 10.10–10.32 м. д. Кроме того, в области 7.42–8.83 м. д. наблюдаются сигналы протонов ароматической системы бензантрона с КССВ $^3J = 7.0\text{--}8.5$ и $^4J = 0.8\text{--}1.5$ Гц, что соответствует ранее полученным данным для производных бензантрона.⁶ Помимо этого, в спектрах ЯМР ^1H синтезированных соединений наблюдаются сигналы протонов фрагментов гетероциклических аминов: например, для производного пиперидина **4** сигналы протонов групп NCH_2 наблюдаются в виде триплета при 2.46 м. д., протоны остальных групп CH_2 цикла дают мультиплетный сигнал при 1.38–1.74 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C химический сдвиг атома углерода циклической кетогруппы составляет 183.2–184.3 м. д., а сигнал амидной группы $\text{C}=\text{O}$ обнаруживается в диапазоне 152.3–169.9 м. д. Сигналы атомов углерода, входящих в ароматическую систему,

наблюдаются при 120.2–150.1 м. д. В ИК спектрах присутствуют две полосы валентных колебаний карбонильной группы: кетогруппы в положении 7 бензантрона при 1640–1680 cm^{-1} и амидной группы $\text{C}=\text{O}$ в области 1670–1725 cm^{-1} , а также связей N–H при 3210–3300 cm^{-1} . В масс-спектрах полученных соединений обнаружена низкая интенсивность молекулярного иона, что свидетельствует о невысокой стабильности этих соединений в данных условиях. Наличие пика с m/z 287 в масс-спектре соединения **2** указывает на то, что фрагментация молекулярного иона начинается с отрыва фрагмента гетероциклического амина и образования иона 3-ацетидаминобензантрона (m/z 287) с дальнейшей деструкцией до 4-фенил-1-нафтиламина (m/z 217). Кроме того, для некоторых соединений при фрагментации образуются ионы 3-аминобензантрона (m/z 245) и незамещенного бензантрона (m/z 228), что вполне соответствует данным, ранее полученным для аналогичных соединений.⁷ Соединения **3**, **4**, **6**, **11** оказались настолько нестойкими, что для них не удалось зафиксировать наличие молекулярного иона после прохождения хроматографической колонки. Невысокая термостабильность синтезированных соединений подтверждается данными термического анализа, согласно которым потеря 5% первоначальной массы происходит при 200–250 °С, в то время как для ранее изученных не содержащих амидный фрагмент 3-амино- и 3-амидинопроизводных это происходит при температуре выше 300 °С.

Для соединения **2** удалось вырастить из раствора в CHCl_3 монокристаллы, для которых был выполнен рентгеноструктурный анализ (рис. 1). Характерной особенностью молекулярной структуры соединения **2** является наличие довольно сильной внутримолекулярной водородной связи $\text{NH}\cdots\text{N}$ между аминогруппой и пирролидиновым циклом. Длина этой связи составляет 2.625(2) Å ($\text{H}(18)\cdots\text{N}(22)$ 2.10(2) Å, $\text{N}(18)\text{--H}(18)\cdots\text{N}(22)$ 117(2)°). Данная связь стабилизирует конформацию молекулы, в результате чего в структуре отсутствует разупорядоченность, весьма характерная для насыщенных гетероциклов.⁸

Кроме внутримолекулярной связи, в структуре амида **2** между метиленовой группой при атоме C(21)

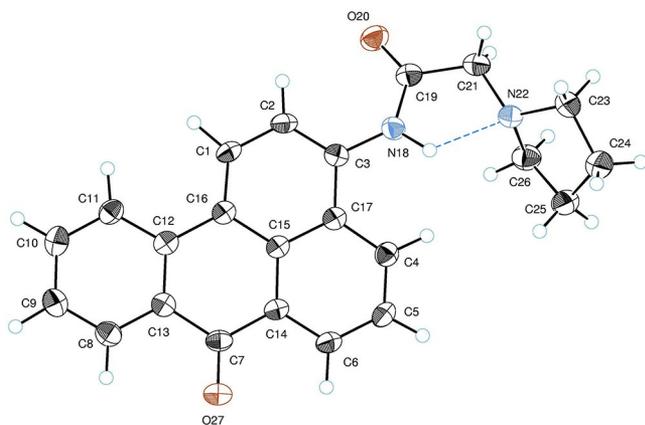


Рисунок 1. Строение молекулы соединения **2** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

и карбонильным кислородом O(20) имеются слабые межмолекулярные водородные связи $\text{CH}\cdots\text{O}$ с параметрами: $\text{C}(21)\cdots\text{O}(20)$ 3.339(2) Å, $\text{H}(21\text{b})\cdots\text{O}(20)$ 2.54 Å, $\text{C}(21)\text{—H}(21\text{b})\cdots\text{O}(20)$ 141°. Посредством этих связей в кристаллической структуре молекулы объединяются в centrosymmetric димеры (рис. 2). Также в кристаллической структуре наблюдается межмолекулярное π – π -взаимодействие между бензантироновыми системами; наименьший межатомный контакт (между атомами C(6) и C(7) в соседних молекулах) несколько меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов и составляет 3.432(2) Å.

Аналогично амиду **2** в молекуле соединения **3** (рис. 3) также имеется внутримолекулярная водородная связь $\text{NH}\cdots\text{N}$ между аминогруппой и гетероциклом. Эта связь немного слабее, чем связь в амиде **2** ($\text{N}(18)\cdots\text{N}(22)$ 2.654(1) Å, $\text{H}(18)\cdots\text{N}(22)$ 2.10(1) Å, $\text{N}(18)\text{—H}(18)\cdots\text{N}(22)$ 120(2)°). В кристаллической структуре соединения **3** также обнаружены укороченные контакты $\text{C}\cdots\text{O}$, которые можно рассматривать как слабые водородные

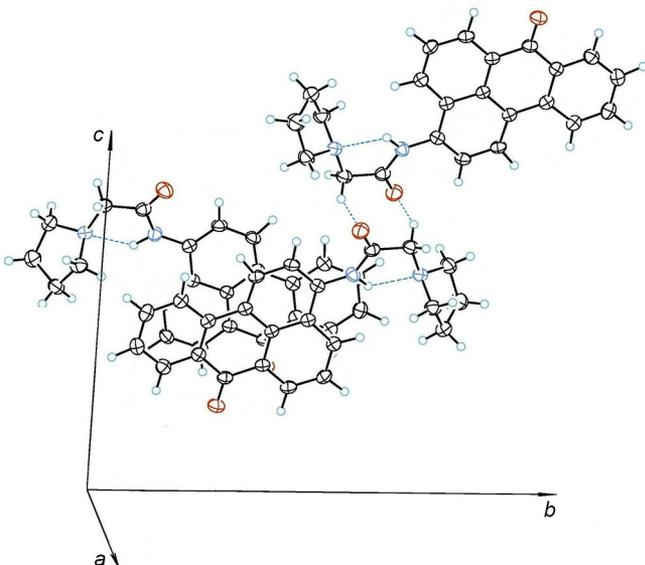


Рисунок 2. Фрагмент упаковки молекул соединения **2**.

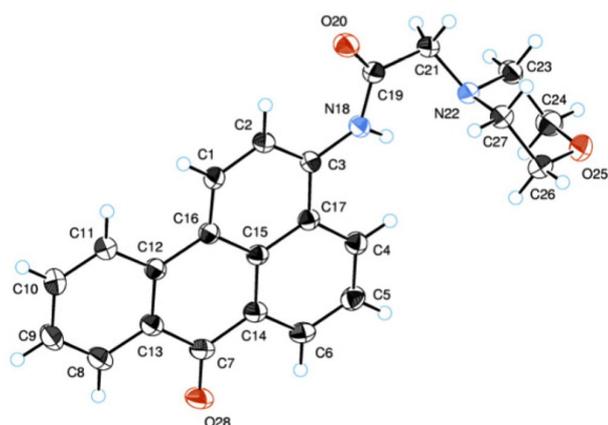


Рисунок 3. Строение молекулы соединения **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

связи $\text{CH}\cdots\text{O}$, однако аналогичных амиду **2** centrosymmetric димеров в соединении **3** нет.

В отличие от моноклинных кристаллов амидов **2** и **3**, монокристаллы соединения **11** принадлежит к ромбической сингонии (рис. 4). Длина водородной связи между аминогруппой и гетероциклом в соединении **11** составляет 2.711(1) Å ($\text{H}(18)\cdots\text{N}(22)$ 2.73(1) Å, $\text{N}(18)\text{—H}(18)\cdots\text{N}(22)$ 111(1)°).

С целью оценки возможности использования синтезированных соединений в качестве люминофоров были изучены их оптические свойства в разных средах. В спектрах поглощения соединений **2–11** наблюдается длинноволновая полоса поглощения при 410–450 нм. Полоса флуоресценции (рис. 5) в неполярных растворителях расположена в зеленой области с максимумом интенсивности при 530–560 нм и Стоксовым сдвигом 100–130 нм.

Наблюдаемый батохромный сдвиг как в спектрах поглощения, так и в спектрах люминесценции при увеличении полярности растворителя свидетельствует об электронных переходах $\pi\rightarrow\pi^*$ при поглощении излучения молекулами синтезированных соединений и о частичном переносе заряда с атома азота амидного заместителя на карбонильную группу. Это подтверждается данными предыдущих исследований,⁹ в которых

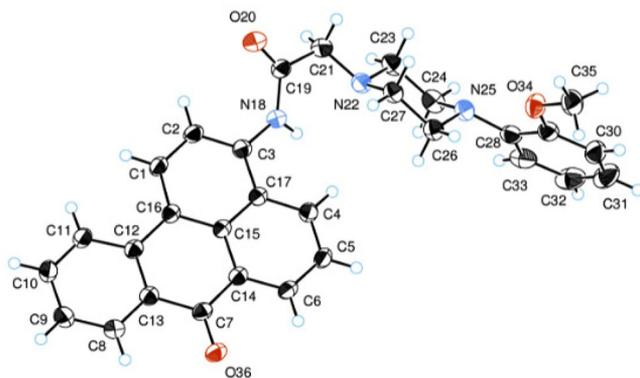


Рисунок 4. Строение молекулы соединения **11** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

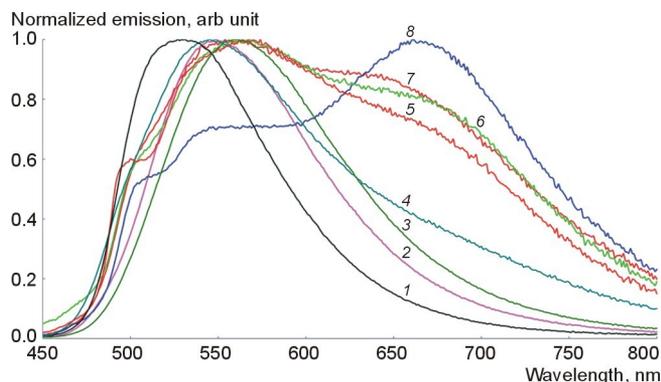


Рисунок 5. Спектры флуоресценции соединения **4** в гексане (1), PhH (2), CHCl₃ (3), EtOAc (4), EtOH (5), ДМФА (6), Me₂CO (7) и ДМСО (8).

установлено, что длинноволновые полосы в спектрах поглощения соединений бензантрона с донорными заместителями в положении 3 принадлежат переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ и характеризуются частичным переносом заряда с электронодонорного заместителя на карбонильную группу. Положение полос поглощения и люминесценции в спектрах таких соединений в значительной степени зависит от донорной силы заместителя и свойств растворителя. В Me₂CO, EtOH, ДМФА и ДМСО, помимо широкого максимума эмиссии в районе 550–570 нм, наблюдается появление второй полосы в спектре с максимумом интенсивности при 650–670 нм.

Таким образом, для синтезированных соединений обнаружено явление двухполосной флуоресценции, суть которой заключается в существовании двух пиков испускания в полярных растворителях и одной полосы флуоресценции в неполярных. Физическая интерпретация данного явления была дана в рамках модели скрученного состояния, или ТИСТ-состояния,¹⁰ согласно которой коротковолновая полоса в спектре флуоресценции обусловлена существованием молекул, имеющих плоскую конфигурацию, а излучение в длинноволновой области обуславливают молекулы, в которых плоскости донорной и акцепторной частей взаимно перпендикулярны. Образование ТИСТ-состояния наиболее вероятно в полярных растворителях для молекул с сильными донорно-акцепторными группами, что и наблюдается в спектрах полученных соединений, а также было найдено в предыдущей работе по изучению фотофизических свойств 3-аминопроизводных бензантрона.¹¹

Следовательно, из 3-(2-хлорацетиамидо)бензантрона в реакциях нуклеофильного замещения с рядом гетероциклических вторичных аминов образуются люминесцирующие сольватохромные красители.

Одно из полученных соединений (соединение **2**) показало себя перспективным для визуализации соматического зародыша в культурах каллуса льна, красного клевера и люцерны с использованием конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.¹² Помимо этого ведутся исследования по использованию полученных люминесцентных красителей **2–11** для визуализации ряда живых организмов. В качестве

одного из предварительных результатов можно упомянуть обнаруженную половую дифференциацию при окрашивании красителем **3** органов репродуктивной системы у некоторых видов гельминтов.¹³

Очевидно, что полученные люминофоры, благодаря совокупности различных возможных межмолекулярных (дипольных, гидрофобных, донорно-акцепторных) взаимодействий, весьма специфически связываются с различными биологическими тканями, что позволяет лучше их визуализировать и различать между собой. Изучение упомянутых специфических взаимодействий является предметом дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре SHIMADZU Prestige-21FT в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Varian-Mercury (400 и 100 МГц соответственно) в растворе CDCl₃, внутренний стандарт TMC. Масс-спектры зарегистрированы на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 с системой ввода образца в ионный источник (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector EA 3000. Контроль за чистотой синтезированных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах MERCK Silica gel F₂₅₄ в системе PhH–MeCN, 3:1, проявление в УФ свете. Температуры плавления определены на приборе MP70 Melting Point System. Спектры флуоресценции соединения **4** записаны на спектрофлуориметре FLSP920 (Edinburgh Instruments Ltd.) в видимом диапазоне 450–800 нм. Исследования проведены в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя (1) 1 см при концентрации растворов соединения **4** в органических растворителях 10⁻⁵ моль/л.

Исходные 3-аминобензантрон и 3-(2-хлорацетиамидо)бензантрон (**1**) получены по известным методикам.^{4,5}

Синтез замещенных 3-ацетиамидобензантронов 2–11 (общая методика). Смесь 0.96 г (3 ммоль) 3-*N*-(2-хлорацетиамидо)бензантрона (**1**) и 0.5 мл соответствующего вторичного амина кипятят в течение 6–7 ч в 50 мл диоксана. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливают в 20 мл H₂O и экстрагируют CH₂Cl₂ (2 × 50 мл), полученный экстракт промывают насыщенным раствором NaCl (2 × 15 мл), сушат над Na₂SO₄, упаривают до 10–15 мл и хроматографируют на колонке с силикагелем, элюент CHCl₃, собирают фракцию с желто-зеленой люминесценцией.

***N*-(7-Оксо-7*H*-бензо[*de*]антрацен-3-ил)-2-(пирролидин-1-ил)ацетиамид (**2**)**. Желтые кристаллы, т. пл. 162 °С (CHCl₃). Синтезирован по литературной методике, аналитические данные совпадают с описанными.¹²

2-(Морфолин-1-ил)-*N*-(7-оксо-7*H*-бензо[*de*]антрацен-3-ил)ацетиамид (3**)**. Желтые кристаллы, т. пл. 159–160 °С (CHCl₃). Синтезирован по литературной методике, аналитические данные совпадают с описанными.^{13,14}

***N*-(7-Оксо-7*H*-бензо[*de*]антрацен-3-ил)-2-(пиперидин-1-ил)ацетиамид (**4**)**. Выход 0.72 г (65%), желтый порошок, т. пл. 130–131 °С (CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3288 (NH), 2969, 2804 (CH), 1686 (C=O), 1642 (C=O),

1571, 1494, 1475, 1306, 767, 695. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.38–1.74 (6H, м, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$); 2.46 (4H, т, $^3J = 7.6$, CH_2NCH_2); 3.27 (2H, с, OCCH_2N); 7.56 (1H, т. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.3$, Н-9); 7.77 (1H, т. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$, Н-10); 8.25–8.37 (3H, м, Н-2,5,8); 8.49–8.55 (3H, м, Н-1,4,11); 8.81 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.1$, Н-6); 10.10 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 183.8; 155.3; 149.6; 135.5; 133.3; 132.0; 130.3; 129.9; 129.8; 129.2; 128.5; 128.0; 127.7; 127.6; 126.2; 122.5; 121.8; 112.4; 55.0; 40.3; 34.5; 26.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 243 (20), 228 (7), 221 (8), 154 (10), 112 (100), 99 (8), 70 (8), 58 (5), 57 (11). Найдено, %: С 76.38; Н 5.49; N 7.71. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 77.81; Н 5.99; N 7.56.

2-(4-Метилпиперазин-1-ил)-N-(7-оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-ил)ацетамид (5). Выход 0.74 г (64%), светло-коричневый порошок, т. пл. 158–159 °С (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3292 (NH), 3089, 2886, 2878 (CH), 1702 (C=O), 1668 (C=O), 1632, 1554, 1203, 1122, 782, 696. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.26 (3H, с, NCH_3); 2.31–2.39 (8H, м, Н пиперазин); 3.27 (2H, с, OCCH_2N); 7.42 (1H, т. д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.2$, Н-9); 7.52 (1H, т. д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.2$, Н-10); 7.56 (1H, д, $^3J = 7.0$, Н-2); 7.76 (1H, д. д, $^3J = 7.0$, Н-5); 8.19–8.33 (3H, м, Н-1,4,11); 8.47 (1H, д. д, $^3J = 7.0$, $^4J = 1.2$, Н-8); 8.83 (1H, д. д, $^3J = 7.0$, $^4J = 1.0$, Н-6); 10.15 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 184.3; 155.6; 136.9; 133.1; 130.3; 130.0; 128.7; 128.3; 128.0; 127.0; 125.5; 122.4; 120.4; 117.3; 64.5; 54.3; 29.7; 28.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 385 [M]⁺ (16), 217 (6), 114 (13), 113 (100), 112 (5), 99 (8), 98 (6), 71 (8), 70 (51), 58 (5), 56 (11).

N-(7-Оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-ил)-2-(4-этилпиперазин-1-ил)ацетамид (6). Выход 0.68 г (57%), светло-коричневый порошок, т. пл. 154 °С (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3286 (NH), 2960, 2811 (CH), 1723 (C=O), 1696 (C=O), 1628, 1596, 1530, 1497, 1300, 1181, 1127, 775, 703. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.10 (3H, т, $^3J = 7.2$, CH_2CH_3); 2.49 (2H, к, $^3J = 7.2$, CH_2CH_3); 2.56 (4H, уш. с, Н пиперазин); 2.79 (4H, уш. с, Н пиперазин); 3.27 (2H, с, OCCH_2N); 7.47 (1H, т. д, $^3J = 7.8$, $^4J = 0.9$, Н-9); 7.66 (1H, т. д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.4$, Н-10); 7.75 (1H, д. д, $^3J = 8.2$, $^3J = 7.4$, Н-5); 8.12 (1H, д. д, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.1$, Н-4); 8.19 (1H, д, $^3J = 8.2$, Н-11); 8.32 (1H, д, $^3J = 8.5$, Н-2); 8.38 (1H, д. д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.4$, Н-8); 8.41 (1H, д, $^3J = 8.2$, Н-1); 8.69 (1H, д. д, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.1$, Н-6); 10.14 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 183.8; 154.3; 150.1; 135.7; 133.2; 132.1; 130.4; 130.0; 129.8; 129.3; 128.5; 128.0; 127.7; 127.5; 126.2; 122.5; 121.7; 65.5; 45.9; 39.9; 15.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 (100), 228 (7), 217 (9), 189 (8), 113 (14), 70 (10), 56 (5). Найдено, %: С 74.54; Н 6.17; N 10.31. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 75.16; Н 6.31; N 10.52.

2-[(4-Изопропил)пиперазин-1-ил]-N-(7-оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-ил)ацетамид (7). Выход 0.79 г (64%), желтый порошок, т. пл. 186–188 °С (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3287 (NH), 2971, 2815 (CH), 1673 (C=O), 1646 (C=O), 1577, 1492, 1450, 1325, 1177, 1140, 978, 837, 768, 696. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (6H, д, $^3J = 6.5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.40–2.47 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.69–2.73 (8H, м, Н пиперазин); 3.27 (2H, с, OCCH_2N); 7.46

(1H, т. д, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.0$, Н-9); 7.68 (1H, т. д, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.5$, Н-10); 7.77 (1H, д. д, $^3J = 7.8$, $^3J = 7.3$, Н-5); 8.18 (1H, д. д, $^3J = 8.4$, $^4J = 1.2$, Н-4); 8.23 (1H, д. д, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.2$, Н-11); 8.37 (1H, д, $^3J = 8.4$, Н-2); 8.40 (1H, д. д, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.3$, Н-8); 8.45 (1H, д, $^3J = 8.3$, Н-1); 8.73 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.2$, Н-6); 10.21 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 183.8; 158.3; 149.6; 135.8; 133.3; 131.9; 130.3; 129.8; 129.3; 129.1; 128.7; 128.1; 127.9; 127.4; 126.2; 122.5; 121.3; 65.3; 38.4; 16.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 413 [M]⁺ (18), 205 (24), 142 (23), 141 (100), 127 (30), 98 (32), 84 (20), 70 (48), 56 (46).

2-(4-Аллилпиперазин-1-ил)-N-(7-оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-ил)ацетамид (8). Выход 0.83 г (67%), желтый порошок, т. пл. 189 °С (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290 (NH), 3092, 2883, 2879 (CH), 1700 (C=O), 1678 (C=O), 1642, 1551, 1204, 1120, 782, 697. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.78 (8H, уш. с, Н пиперазин); 3.08 (2H, д, $^3J = 6.6$, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{}$); 3.28 (2H, с, OCCH_2N); 5.14–5.23 (2H, м, $=\text{CH}_2$); 5.80–5.90 (1H, м, $=\text{CH}$); 7.46 (1H, т. д, $^3J = 7.7$, $^4J = 0.9$, Н-9); 7.68 (1H, т. д, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.5$, Н-10); 7.78 (1H, д. д, $^3J = 8.2$, $^3J = 7.4$, Н-5); 8.15 (1H, д. д, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.2$, Н-4); 8.22 (1H, д, $^3J = 8.2$, Н-11); 8.36 (1H, д, $^3J = 8.2$, Н-2); 8.40 (1H, д. д, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.4$, Н-8); 8.44 (1H, д, $^3J = 8.2$, Н-1); 8.73 (1H, д. д, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.2$, Н-6); 10.16 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 183.4; 152.3; 136.5; 133.3; 130.9; 130.4; 129.9; 129.3; 128.2; 128.1; 127.5; 125.9; 125.0; 122.7; 122.1; 120.2; 116.4; 115.2; 53.5; 49.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 412 [M]⁺ (18), 406 (17), 316 (9), 290 (27), 188 (49), 175 (100), 161 (17), 160 (22), 132 (72), 120 (21), 119 (29), 106 (20), 105 (30), 104 (35), 90 (18), 84 (19), 77 (27), 70 (76), 56 (53).

N-(7-Оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-ил)-2-[4-(2-фенилэтил)пиперазин-1-ил]ацетамид (9). Выход 0.86 г (60%), желтый порошок, т. пл. 214–215 °С (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3210 (NH), 3070, 2842, 2780 (CH), 1715 (C=O), 1662 (C=O), 1535, 1508, 1470, 1304, 769, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.67–2.72 (4H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$); 2.82–2.86 (8H, м, Н пиперазин); 3.33 (2H, с, OCCH_2N); 7.21–7.23 (3H, м, Н Ph); 7.27–7.32 (2H, м, Н Ph); 7.52 (1H, т. д, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.1$, Н-9); 7.74 (1H, т. д, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.5$, Н-10); 7.86 (1H, д. д, $^3J = 7.4$, $^3J = 7.3$, Н-5); 8.25 (1H, д. д, $^3J = 8.5$, $^4J = 1.2$, Н-4); 8.31 (1H, д, $^3J = 8.1$, Н-11); 8.46–8.49 (2H, м, Н-2,8); 8.56 (1H, д, $^3J = 8.3$, Н-1); 8.82 (1H, д. д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.2$, Н-6); 10.28 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 184.3; 152.9; 151.8; 136.9; 132.9; 131.9; 130.1; 129.4; 128.6; 128.2; 127.9; 126.7; 125.8; 125.2; 122.3; 120.5; 113.2; 40.4; 34.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 477 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (15), 413 (16), 217 (18), 205 (86), 190 (19), 162 (11), 142 (22), 141 (100), 127 (38), 120 (12), 98 (36), 84 (23), 70 (80), 56 (58).

N-(7-Оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-ил)-2-(4-фенилпиперазин-1-ил)ацетамид (10). Выход 0.86 г (64%), желтый порошок, т. пл. 254–255 °С (CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3202 (NH), 2939, 2838 (CH), 1688 (C=O), 1647 (C=O), 1577, 1518, 1496, 1305, 1246, 1141, 988, 755, 689. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.98 (4H, т, $^3J = 5.0$, Н пиперазин); 3.41 (4H, т, $^3J = 5.0$, Н пиперазин); 3.44

(2H, с, ОССН₂N); 6.94–7.04 (3H, м, Н Ph); 7.33–7.37 (2H, м, Н Ph); 7.56 (1H, т. д., ³J = 7.2, ⁴J = 1.0, Н-9); 7.78 (1H, т. д., ³J = 7.2, ⁴J = 1.0, Н-10); 7.85 (1H, д. д., ³J = 8.3, ³J = 7.3, Н-5); 8.25 (1H, д. д., ³J = 8.4, ⁴J = 1.2, Н-8); 8.34 (1H, д. д., ³J = 8.1, ⁴J = 1.0, Н-11); 8.48 (1H, д., ³J = 8.3, Н-2); 8.51 (1H, д. д., ³J = 7.7, ⁴J = 1.4, Н-4); 8.60 (1H, д., ³J = 8.3, Н-1); 8.82 (1H, д. д., ³J = 7.3, ⁴J = 1.1, Н-6); 10.27 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 183.2; 160.7; 133.4; 132.0; 131.8; 131.4; 131.3; 130.7; 130.4; 129.3; 129.1; 128.7; 128.5; 128.2; 128.0; 127.9; 126.6; 125.7; 125.6; 125.1; 124.7; 123.6; 122.9; 63.4; 29.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 448 [M]⁺ (12), 447 (35), 281 (8), 231 (15), 228 (30), 223 (9), 207 (22), 200 (100), 191 (12), 147 (8), 116 (10), 96 (9), 73 (14).

2-[4-(2-Метоксифенил)пиперазин-1-ил]-N-(7-оксо-7H-бензо[de]антрацен-3-ил)ацетамид (11). Выход 0.96 г (67%), желтый порошок, т. пл. 219 °С (СНCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3308 (NH), 2947, 2842, 2818 (CH), 1690 (C=O), 1643 (C=O), 1578, 1522, 1501, 1300, 1237, 1133, 1016, 931, 841, 769, 751, 703. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.02 (4H, т., ³J = 4.7, Н пиперазин); 3.32 (4H, т., ³J = 4.7, Н пиперазин); 3.43 (3H, с, ОСН₃); 3.93 (2H, с, ОССН₂N); 6.93–7.11 (4H, м, Н Аг); 7.54 (1H, т. д., ³J = 7.1, ⁴J = 1.0, Н-9); 7.75 (1H, т. д., ³J = 7.1, ⁴J = 1.5, Н-10); 7.83 (1H, д. д., ³J = 8.4, ³J = 7.3, Н-5); 8.25 (1H, д. д., ³J = 8.4, ⁴J = 1.2, Н-4); 8.30 (1H, д. д., ³J = 8.2, ⁴J = 1.1, Н-11); 8.43 (1H, д., ³J = 8.4, Н-2); 8.48 (1H, д. д., ³J = 7.8, ⁴J = 1.3, Н-8); 8.54 (1H, д., ³J = 8.2, Н-1); 8.79 (1H, д. д., ³J = 7.3, ⁴J = 1.1, Н-6); 10.32 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 183.8; 158.9; 151.0; 149.6; 142.5; 135.9; 133.4; 131.1; 130.7; 130.4; 128.4; 128.3; 128.2; 126.6; 125.6; 124.6; 122.8; 122.4; 57.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 246 (20), 245 (100), 218 (5), 217 (18), 216 (10), 190 (9), 189 (22), 94 (7).

Рентгеноструктурный анализ соединений 2, 3, 11. Монокристаллы соединения **2** получены кристаллизацией из СНCl₃, моноклиническая сингония. Параметры кристаллической решетки: *a* 6.9390(2), *b* 17.8501(6), *c* 14.1543(4) Å; β 98.003(1)°; *V* 1736.10(9) Å³; *F*(000) 752; μ 0.0885 мм⁻¹; *d*_{выч} 1.364 г×см⁻³; *Z* 4; пространственная группа *P*₂₁/*a*. Интенсивности 4120 независимых отражений измерены на автоматическом дифрактометре Nonius КарраССD (молибденовое излучение с λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор) до 2θ_{max} 56° при температуре –110 °С. В процессе расчетов использовано 2639 рефлексов с *I* > 2σ(*I*). Структура расшифрована с использованием комплекса программ SIR97.¹⁵ Уточнение проведено МНК в полномаатричном анизотропном приближении по комплексу программ SHELXL.¹⁶ Окончательное значение фактора расхождения *R* 0.0554. Рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 11569371).

Монокристаллы соединения **3** получены кристаллизацией из СНCl₃, моноклиническая сингония. Параметры кристаллической решетки: *a* 7.3044(2), *b* 22.1881(5), *c* 11.5029(3) Å; β 102.871(2)°; *V* 1817.44(8) Å³; *Z* 4; *T* 150.0(1) К; μ(CuKα) 0.735 мм⁻¹; *d*_{выч} 1.361 г×см⁻³; *Z* 4; пространственная группа *P*₂₁/*n*. Интенсивности 14182

независимых отражений измерены на автоматическом дифрактометре Rigaku, XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix при температуре 150.0(1) К. В процессе расчетов использовано 3855 рефлексов (*R*_{int} 0.0274, *R*_{sigma} 0.0248). Структура расшифрована с использованием Olex2¹⁷ по программе ShelXT¹⁸ с процедурой внутреннего фазирования (Intrinsic Phasing) и уточнена с помощью пакета программ olex2.refine¹⁹ с использованием минимизации Гаусса–Ньютона. Окончательное значение факторов расходимости *R* 0.0382 (*I* > 2σ(*I*)) и *wR*₂ 0.1141 (для всех данных). Рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1962360).

Монокристаллы соединения **11** получены кристаллизацией из СНCl₃, ромбическая сингония. Параметры кристаллической решетки: *a* 7.8925(2), *b* 15.0818(3), *c* 39.7311(9) Å; *V* 4729.32(19) Å³; *Z* 8; *T* 160.0(1) К; μ(CuKα) 0.701 мм⁻¹; *d*_{выч} 11.341 г×см⁻³; пространственная группа *Pbca*. Интенсивности 23699 независимых отражений (2θ ≤ 155.0°) измерены на автоматическом дифрактометре Rigaku, XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix при температуре 150.0(1) К. В процессе расчетов использовано 4967 рефлексов (*R*_{int} 0.0268, *R*_{sigma} 0.0243). Структура расшифрована с использованием ShelXT¹⁸ с процедурой внутреннего фазирования (Intrinsic Phasing) и уточнена МНК с помощью пакета программ ShelXL.¹⁸ Окончательное значение факторов расходимости *R* 0.0372 (*I* > 2σ(*I*)) и *wR*₂ 0.1028 (для всех данных). Рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1962362).

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского фонда регионального развития (проект № 1.1.1.1/16/A/211).

Список литературы

- (a) Bugaenko, D. I.; Karchava, A. V.; Yunusova, Z. A.; Yurovskaia, M. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 483. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, *55*, 483.] (b) Gao, H.; Wu, X. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 125. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 125.] (c) Pugachov, D. E.; Kostryukova, T. S.; Zatonky, G. V.; Vatsadze, S. Z.; Vasil'ev, N. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 528. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 528.]
- (a) Kirilova, E. M.; Meirovics, I. A.; Belyakov, S. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, *38*, 789. [Химия гетероцикл. соединений **2002**, 896.] (b) Kirilova, E. M.; Kalnina, I.; Kirilov, G. K.; Meirovics, I. *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 645. (c) Gonta, S.; Utinans, M.; Kirilov, G.; Belyakov, S.; Ivanova, I.; Fleisher, M.; Savenkov, V.; Kirilova, E. *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, *101*, 325. (d) Kirilova, E. M.; Puckins, A. I.; Romanovska, E.; Fleisher, M.; Belyakov, S. V. *Spectrochim. Acta, Part A* **2018**, *202*, 41.
- (a) Trusova, V. M.; Kirilova, E.; Kalnina, I.; Kirilov, G.; Zhytniakivska, O. A.; Fedorov, P. V.; Gorbenko, G. P. *J. Fluoresc.* **2012**, *22*, 953. (b) Vus, K.; Trusova, V.; Gorbenko, G.; Kirilova, E.; Kirilov, G.; Kalnina, I.; Kinnunen, P. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *532*, 110. (c) Ryzhova, O.; Vus, K.; Trusova, V.; Kirilova, E.; Kirilov, G.; Gorbenko, G.; Kinnunen, P. *Methods Appl. Fluoresc.* **2016**, *4*(3), 034007.

4. Staneva, D.; Betcheva, R. *Dyes Pigm.* **2007**, 74, 148.
5. Luttringhaus, A.; Neresheimer, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 473, 259.
6. (a) Rama Rao, A. V.; Vaidyanathan, A. *Spectrochim. Acta, Part A* **1981**, 37, 145. (b) Ueda, T.; Abliz, Z.; Sato, M.; Nishimura, M.; Iwashima, S.; Aoki, J.; Kan, T.; Matsunaga, S.; Tanaka, R. *J. Mol. Struct.* **1990**, 224, 313. (c) Takekawa, M.; Aoki, J.; Iwashima, S.; Ueda, T. *Magn. Reson. Chem.* **1994**, 32, 87.
7. (a) Abliz, Z.; Ueda, T.; Kubogata, K.; Iwashima, S.; Takekawa, M.; Aoki, J.; Kan, T. *Org. Mass Spectrom.* **1990**, 25, 345. (b) Holčapek, M.; Volná, K.; Vaněrková, D. *Dyes Pigm.* **2007**, 75, 156.
8. Lukevics, E.; Ignatovich, L.; Belyakov, S. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 243. [Химия гетероцикл. соединений **2007**, 299.]
9. Kapusta, P.; Machalický, O.; Hrdina, R.; Nepraš, M.; Zimmt, M. B.; Fidler, V. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 9740.
10. (a) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rubaszewska, W.; Kirkor-Kaminski, E. *Acta Phys. Pol., A* **1978**, 54, 767. (b) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899.
11. Shivraj; Siddlingeshwar, B.; Kirilova, E. M.; Belyakov, S. V.; Divakar, D. D.; Alkheraif, A. A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, 17, 453.
12. Kirilova, E.; Mickevica, I.; Mežaraupe, L.; Puckins, A.; Rubenina, I.; Osipovs, S.; Kokina, I.; Bulanovs, A.; Kirjusina, M.; Gavarane, I. *Luminescence* **2019**, 34, 353.
13. Gavarane, I.; Kirilova, E.; Rubeniņa, I.; Mežaraupe, L.; Osipovs, S.; Deksnē, G.; Pučkins, A.; Kokina, I.; Bulanovs, A.; Kirjušina, M. *Microsc. Microanal.* **2019**, 25, 1491.
14. Staneva, D.; Vasileva-Tonkova, E.; Kukeva, R.; Stoyanova, R.; Grabchev, I. *J. Mol. Struct.* **2019**, 1197, 576.
15. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
16. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
17. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
18. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 3.
19. Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 59.