

В. М. Ли*, М. Ф. Будыка

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
АЗАГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ
2-СТИРИЛАНТРАЦЕНА**

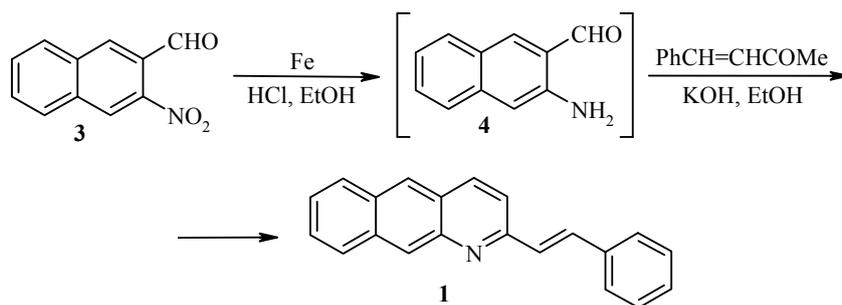
Из 3-нитро-2-нафтольного альдегида и 2-бром-4-метилбензойной кислоты синтезированы новые азаетероароматические производные 2-стирилантрацена: 2-стирилбензо[g]хинолин и 3-стирилакридин, исследованы их спектральные свойства.

Ключевые слова: 3-стирилакридин, 2-стирилантрацен, 2-стирилбензо[g]хинолин, кротоновая конденсация, реакция Фридлендера.

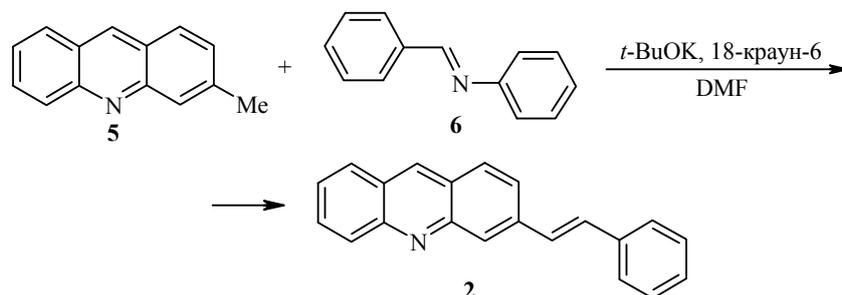
Гетероциклические аналоги стильбенов, широко используемые в качестве фотосенсибилизаторов, органических люминофоров, флуоресцентных красителей, оптических отбеливателей [1], всегда вызывали большой интерес у различных исследователей, о чём свидетельствует большое количество работ, посвящённых изучению их спектральных и фотохимических свойств. Среди фотохимических свойств наибольшее внимание уделяется свойствам, проявляемым в реакциях *транс-цис*-фотоизомеризации [2–4], фотоциклоприсоединения с образованием циклобутана [5–7], электроциклической реакции [8–10]. В настоящее время совершенно неизученными остаются азаетероароматические производные 2-стирилантрацена, хотя для самого 2-стирилантрацена широко известно явление так называемой односторонней *цис-транс*-фотоизомеризации (*one-way photoisomerization*), когда обратная реакция *транс-цис*-фотоизомеризации не идёт [11]. В настоящей работе мы описываем синтез двух изомерных азаетероароматических производных 2-стирилантрацена – 2-стирилбензо[g]хинолина (**1**) и 3-стирилакридина (**2**).

Производные бензо[g]хинолина являются труднодоступными соединениями, поскольку большинство традиционных методов построения хинолиновой системы при использовании в них β-нафтиламина приводят к ангулярным соединениям – бензо[f]хинолинам [12]. Альтернативным методом построения линейной бензохинолиновой системы служит реакция Фридлендера между 3-амино-2-нафтольным альдегидом и различными кетонами [13]. Реакцию Фридлендера также можно использовать и для получения 2-стирилхинолина, если в конденсацию с 2-аминобензальдегидом вводить метилстирилкетон (бензальацетон) [14]. В современной модификации реакции Фридлендера 2-аминобензальдегид генерируют *in situ* при восстановлении 2-нитробензальдегида порошком железа в кислой среде, а затем вводят в реакцию с бензальацетоном [15].

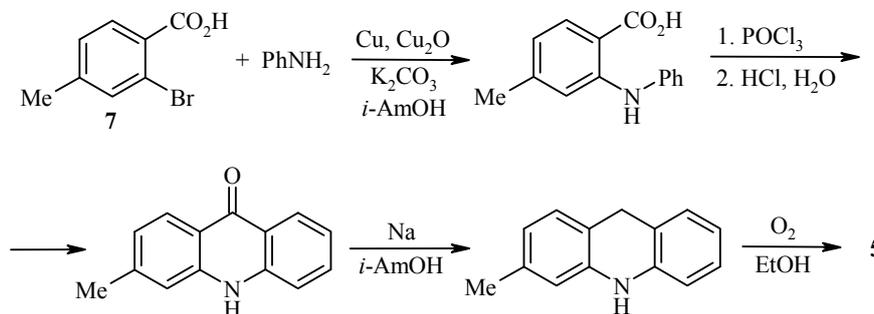
В качестве исходного соединения для синтеза соединения **1** мы использовали 3-нитро-2-нафтольный альдегид (**3**) [16], который был восстановлен порошкообразным железом в спиртовом растворе, содержащем $\sim 10^{-2}$ моль/л HCl. Полученный в результате восстановления 3-амино-2-нафтольный альдегид (**4**) без выделения из реакционной смеси вводили в конденсацию с бензальацетоном в щелочной среде.



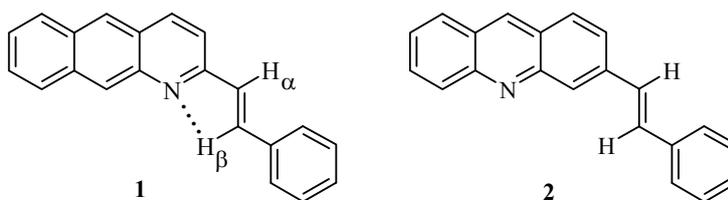
3-Стирилакридин (2) был получен по реакции кротоновой конденсации 3-метилакридина (5) с бензальанилином (6) под действием *трет*-бутилата калия в присутствии 18-краун-6.



Соединение 5 синтезировали из 2-бром-4-метилбензойной кислоты (7) по стандартной схеме построения акридиновой системы [17, 18].



В спектре ЯМР ^1H соединения 1 присутствуют сигналы этиленовых протонов H_α при 7.52 и H_β при 7.76 м. д. с $J = 16.4$ Гц, что свидетельствует о *транс*-конфигурации двойной связи. Большой химический сдвиг β -этиленового (относительно гетероциклического ядра) протона по сравнению с H_α наблюдался ранее для аналогичных соединений и, по-видимому, обусловлен образованием внутримолекулярной водородной связи между этим протоном и атомом азота $\text{N}\cdots\text{H}_\beta$ [19–21].



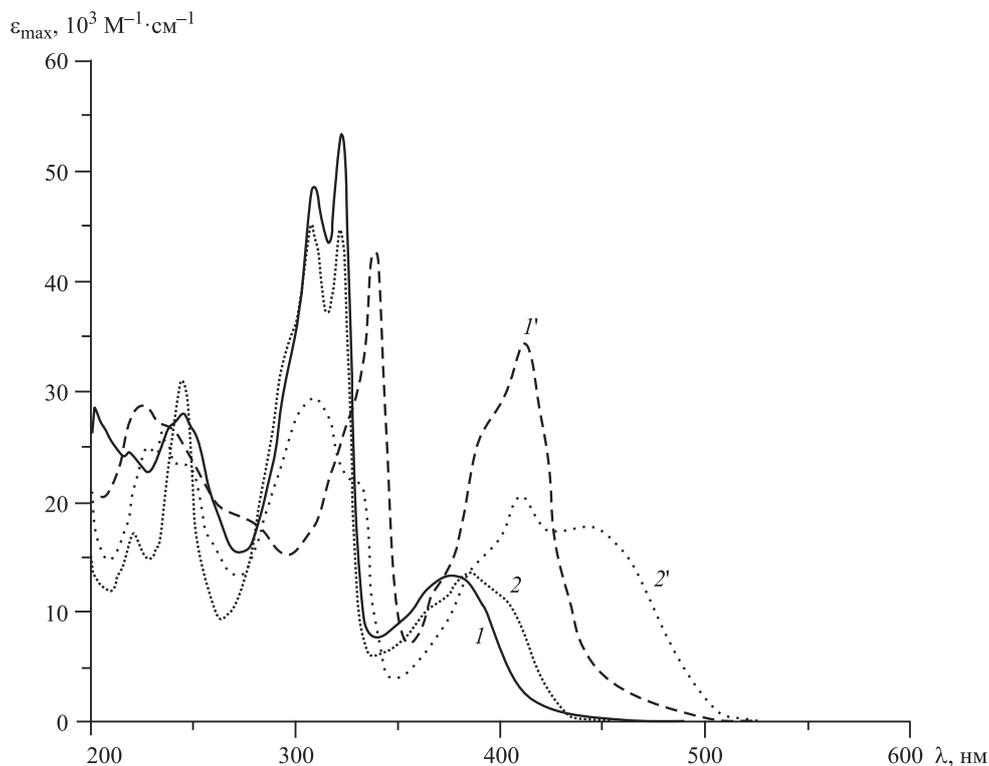
Спектральные характеристики соединений 1 и 2 в нейтральной и протонированной формах

Соединение	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	Соединение	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
1	309	48600	2	308	45100
	322	53700		322	44800
	376	13500		384	13700
1·HCl	338	42900	2·HCl	307	29500
	411	34400		410	20900
				437	18100

В соединении **2** образование такой водородной связи невозможно, и его этиленовые протоны проявляются в спектре ЯМР 1H в виде мультиплета с протонами фенильной группы в области 7.37–7.45 м. д.

В ИК спектрах обоих соединений присутствуют полосы внеплоскостных деформационных колебаний связей C–H при $965\text{--}967\text{ cm}^{-1}$, что также подтверждает *транс*-конфигурацию двойной связи в соединениях **1** и **2**.

При сравнении спектров поглощения соединений **1** и **2** видно, что в нейтральной форме две длинноволновые полосы практически совпадают (таблица, рисунок, спектры *1* и *2*). При протонировании для соединения **1** наблюдается bathochromic сдвиг длинноволновой полосы поглощения на 35 нм и существенное увеличение её интенсивности (рисунок, спектр *1'*). Для соединения **2**, наоборот, наблюдается небольшое увеличение интенсивности длинновол-



Спектры поглощения соединений **1** и **2** в нейтральной (*1*, *2*) и протонированной формах **1·HCl** и **2·HCl** (*1'*, *2'*) в этаноле

новой полосы поглощения и значительный батохромный сдвиг на 53 нм (рисунок, спектр 2'). Большой батохромный сдвиг для гидрохлорида соединения **2** по сравнению с гидрохлоридом соединения **1**, по-видимому, связан с тем, что в соединении **2** длиннее цепь сопряжения между стирильной группой и протонированным атомом азота.

Таким образом, используя разные способы построения гетероароматических ядер, нами синтезированы *транс*-изомеры двух аза-аналогов 2-стирил-антрацена: 2-стирилбензо[*g*]хинолин и 3-стирилакридин. Сравнение свойств синтезированных соединений показало, что введение аза-функции в ароматическую систему практически не влияет на спектры поглощения в нейтральной форме, в то время как спектры протонированных форм существенно зависят от того, в какое из бензольных колец антраценового ядра – центральное или боковое – вводится атом азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Spectrum BX-2 в КВт. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (500 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на анализаторе vario MICRO cube Elementar. Температуры плавления определены на столике Кофлера со скоростью нагрева 4 °С/мин. Для колоночной хроматографии использовали силикагель фирмы Silpearl.

2-[(E)-2-Фенилэтенил]бензо[*g*]хинолин (1). Смесь 250 мг (1.24 ммоль) 3-нитро-2-нафтольного альдегида (**3**), 312 мг (5.58 ммоль) порошкообразного железа, 1 мл 0.1 М HCl и 6 мл EtOH нагревают в течение 2 ч при 90–95 °С. Затем осторожно добавляют раствор 181 мг (1.24 ммоль) бензальацетона в 1.5 мл EtOH и 90 мг (1.60 ммоль) KOH и нагревают при той же температуре ещё в течение 2 ч, реакционную смесь охлаждают, разбавляют 30 мл H_2O и экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 25 мл). Растворитель отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 1 мл конц. HCl и промывают EtOAc, полученный гидрохлорид нейтрализуют при нагревании с водно-ацетоновым раствором щёлочи, полученный осадок свободного основания **1** отфильтровывают и перекристаллизовывают из 80% EtOH. Выход 103 мг (30%), жёлтые кристаллы, т. пл. 163–165 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3054, 3028, 1635 (ν , C=C), 1604, 967 (δ , –CH=CH), 887, 807, 744, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.39 (1H, т, $J = 7.4$, H Ph); 7.47 (2H, т, $J = 7.5$, H Ph); 7.52 (1H, д, $J = 16.4$, Ph–CH=CH–); 7.54–7.59 (2H, м, H Ph); 7.70–7.73 (2H, м, H-7,8); 7.74 (1H, д, $J = 8.8$, H-3); 7.76 (1H, д, $J = 16.4$, Ph–CH=CH–); 8.06 (1H, д, $J = 9.0$, H-6(9)); 8.12 (1H, д, $J = 9.0$, H-9(6)); 8.34 (1H, д, $J = 8.9$, H-4); 8.40 (1H, с, H-5); 8.69 (1H, с, H-10). Найдено, %: C 89.33; H 5.48; N 4.76. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено, %: C 89.65; H 5.37; N 4.98.

3-[(E)-2-Фенилэтенил]акридин (2). Смесь 0.80 г (4.1 ммоль) 3-метилакридина (**5**), 1.50 г (8.3 ммоль) бензальанилина (**6**), 0.82 г (7.3 ммоль) *t*-BuOK, 0.50 г (1.9 ммоль) 18-краун-6 и 10 мл ДМФА нагревают при ~100 °С в течение 4 ч в атмосфере аргона. После охлаждения реакционную смесь разбавляют водой, образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат экстрагируют бензолом (2 × 30 мл). Бензол отгоняют, образовавшийся твёрдый остаток и ранее отделённый осадок хроматографируют на силикагеле (ацетон – петролейный эфир, 1:5). Выход 0.66 г (57%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 159–161 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3054, 3025, 1626 (ν , C=C), 1613, 1506, 965 (δ , –CH=CH), 908, 791, 746, 693. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.33 (1H, д, $J = 7.4$, H Ph); 7.37–7.45 (4H, м, Ph–CH=CH–, H Ph); 7.55 (1H, т, $J = 7.4$, H-7); 7.62 (2H, д, $J = 7.3$, H Ph); 7.81 (1H, т, $J = 7.4$, H-6); 7.85 (1H, д, $J = 8.8$, H-2); 7.99–8.03 (2H, м, H-1,8); 8.24–8.30 (2H, м, H-5,9); 8.75 (1H, с, H-4). Найдено, %: C 89.43; H 5.25; N 5.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено, %: C 89.65; H 5.37; N 4.98.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, *Органические люминофоры*, Химия, Москва, 1984, с. 95.
2. М. Ф. Будыка, В. М. Ли, Н. И. Поташова, Т. Н. Гавришова, *Химия высоких энергий*, **45**, 144 (2011).
3. J. Bossert, C. Daniel, *Chem.–Eur. J.*, **12**, 4835 (2006).
4. S. Ciorba, G. Bartocci, G. Galiazzo, U. Mazzucato, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol., A*, **195**, 301 (2008).
5. Л. Г. Кузьмина, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, С. К. Сазонов, С. С. Басок, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1161 (2009).
6. A. I. Vedernikov, S. K. Sazonov, P. S. Loginov, N. A. Lobova, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, **17**, 29 (2007).
7. H. S. Banu, A. Lalitha, K. Pitchumani, C. Srinivasan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 607 (1999).
8. A. S. Kelkar, R. M. Letcher, K.-K. Cheung, K.-F. Chiu, G. D. Brown, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 3732 (2000).
9. М. Ф. Будыка, Н. И. Поташова, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли, *Химия высоких энергий*, **43**, 424 (2009).
10. O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, E. N. Andryukhina, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, R. Lapouyade, *Org. Lett.*, **5**, 4533 (2003).
11. T. Arai, K. Tokumaru, *Chem. Rev.*, **93**, 23 (1993).
12. Р. Эльдерфильд, *Гетероциклические соединения*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1955, т. 4, с. 480.
13. E. Taffarel, S. Chirayil, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.*, **59**, 823 (1994).
14. V. Ismailsky, *J. Prakt. Chem.*, **85**, 90 (1912).
15. A.-H. Li, E. Ahmed, X. Chen, M. Cox, A. P. Crew, H.-Q. Dong, M. Jin, L. Ma, B. Panicker, K. W. Siu, A. G. Steining, K. M. Stolz, P. A. R. Tavares, B. Volk, Q. Weng, D. Werner, M. J. Mulvihill, *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 61 (2007).
16. F. Kienzle, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 2364 (1980).
17. K. Gleu, S. Nitzsche, *J. Prakt. Chem.*, **153**, 200 (1939).
18. R. A. Reed, *J. Chem. Soc.*, 679 (1944).
19. S. Ciorba, F. Fontana, G. Ciancaleoni, T. Caronna, U. Mazzucato, A. Spalletti, *J. Fluoresc.*, **19**, 759 (2009).
20. L. Giglio, U. Mazzucato, G. Musumarra, A. Spalletti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4005 (2000).
21. I. Baraldi, A. Spalletti, D. Vanossi, *Spectrochim. Acta, Part A*, **59**, 75 (2003).

Институт проблем химической физики РАН,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия
e-mail: leevit@icp.ac.ru

Поступило 9.07.2011