

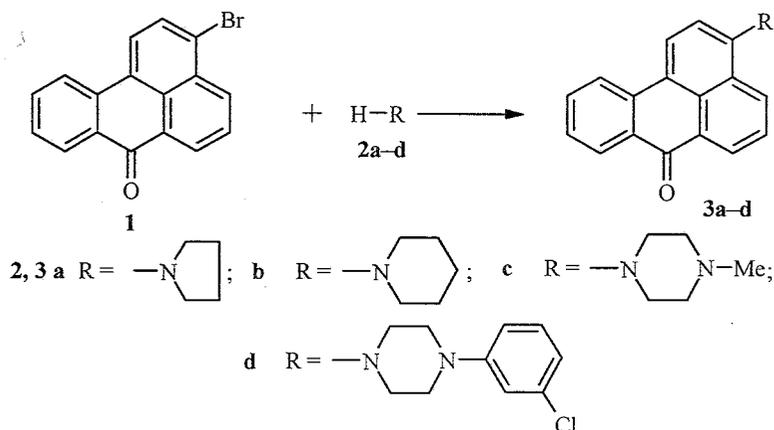
Е. М. Кирилова, И. А. Мейровиц, С. В. Беляков

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АЗАПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗАНТРОНА С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
ФРАГМЕНТАМИ

Описано получение новых азотсодержащих производных бензантрона.
Приведены данные РСА 3-N-пирролидинобензантрона.

Ключевые слова: бензантрон, флуоресцентные зонды, РСА.

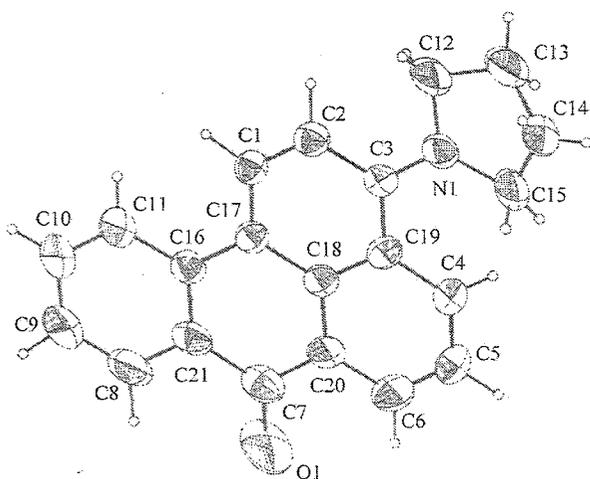
Настоящая работа посвящена синтезу и изучению новых флуоресцирующих соединений на основе бензантрона. Производные бензантрона обладают ярко выраженными люминесцентными свойствами и поэтому находят применение в качестве люминесцентных красителей [1], а в последнее время (вследствие чувствительности их люминесценции к внешним факторам) и как флуоресцентные зонды в биохимии и медицине [2].



Для получения новых флуоресцирующих соединений нами использовалась реакция нуклеофильного замещения атома брома в 3-бромбензантроне (**1**) с некоторыми азотсодержащими гетероциклическими соединениями **2a-d**, которую осуществляли кипячением смеси реагентов **1** и **2a-c** или **d**. Продукты выделяли осаждением водным спиртом с последующей очисткой хроматографированием на колонке. Данные ИК, УФ и ЯМР ¹H спектров, а также элементного анализа подтверждают состав и строение синтезированных соединений.

В УФ спектрах соединений **3a-d** наблюдаются полосы поглощения, характерные для конденсированных ароматических соединений с λ_{\max} в области 260–280, а также 430–510 нм.

В ИК спектрах соединений **3a-d** наблюдаются полосы поглощения, характерные для групп: СН ароматических колец – 3080–3020, СН алифатической части – 2960–2810, С=О – 1630–1650, С=С конденсированных ароматических колец при 1570–1590 см⁻¹.



Структура соединения **3a**

В спектрах ЯМР ^1H синтезированных соединений присутствует мультиплетный сигнал ароматических протонов в области 7.80–9.10 м. д., соответствующие сигналы дают протоны гетероциклической части молекул.

Нами были изучены люминесцентные свойства синтезированных производных бензантрона. Полученные данные позволяют рассматривать соединения **3a–d** как перспективные органические люминофоры, характеризующиеся высокой интенсивностью люминесценции и большими значениями батохромного сдвига в зависимости от полярности растворителя. Значения длин волн максимумов люминесценции соединений **3a–d** в различных растворителях приведены в работе [3].

Осуществлен также РСА бензантрона **3a**. На рисунке приведена схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в молекуле соединения **3a**.

Как показал анализ, остаток бензантрона имеет плоскую структуру, а остаток пирролидина – конформацию конверта с плоским фрагментом $\text{N}_{(1)}\text{--C}_{(15)}\text{--C}_{(13)}\text{--C}_{(12)}$. Четвертый атом $\text{C}_{(14)}$ выходит из плоскости конверта на 0.551(4) Å. Угол между остатком бензантрона и плоскостью $\text{N}_{(1)}\text{--C}_{(15)}\text{--C}_{(13)}\text{--C}_{(12)}$ равен 151.4(1)°. Связь $\text{N}_{(1)}\text{--C}_{(3)}$ короче стандартной (1.394 Å [4]), благодаря делокализации электронной пары азота в π -системе бензантрона. Остальные длины связей близки к стандартным (см. табл. 1). В табл. 2 даны некоторые валентные углы в молекуле соединения **3a**.

Таблица 1

Длины связей в молекуле соединения **3a**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
$\text{C}_{(1)}\text{--C}_{(2)}$	1.373(4)	$\text{C}_{(7)}\text{--C}_{(20)}$	1.459(4)	$\text{C}_{(13)}\text{--C}_{(14)}$	1.501(5)
$\text{C}_{(1)}\text{--C}_{(17)}$	1.381(4)	$\text{C}_{(7)}\text{--O}_{(1)}$	1.233(4)	$\text{C}_{(14)}\text{--C}_{(15)}$	1.519(4)
$\text{C}_{(2)}\text{--C}_{(3)}$	1.405(4)	$\text{C}_{(8)}\text{--C}_{(9)}$	1.373(5)	$\text{C}_{(15)}\text{--N}_{(1)}$	1.472(4)
$\text{C}_{(3)}\text{--N}_{(1)}$	1.374(3)	$\text{C}_{(8)}\text{--C}_{(21)}$	1.393(4)	$\text{C}_{(16)}\text{--C}_{(17)}$	1.448(6)
$\text{C}_{(3)}\text{--C}_{(19)}$	1.446(4)	$\text{C}_{(9)}\text{--C}_{(10)}$	1.388(5)	$\text{C}_{(16)}\text{--C}_{(21)}$	1.412(4)
$\text{C}_{(4)}\text{--C}_{(5)}$	1.371(4)	$\text{C}_{(10)}\text{--C}_{(11)}$	1.359(4)	$\text{C}_{(17)}\text{--C}_{(18)}$	1.429(3)
$\text{C}_{(4)}\text{--C}_{(19)}$	1.424(4)	$\text{C}_{(11)}\text{--C}_{(16)}$	1.420(4)	$\text{C}_{(18)}\text{--C}_{(19)}$	1.423(4)
$\text{C}_{(5)}\text{--C}_{(6)}$	1.368(4)	$\text{C}_{(12)}\text{--N}_{(1)}$	1.469(4)	$\text{C}_{(18)}\text{--C}_{(20)}$	1.424(4)
$\text{C}_{(6)}\text{--C}_{(20)}$	1.392(4)	$\text{C}_{(12)}\text{--C}_{(13)}$	1.516(4)		

Валентные углы в молекуле соединения 3а

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(1)-C(17)-C(16)	123.3(5)	C(14)-C(13)-C(12)	101.8(4)
C(1)-C(17)-C(18)	116.4(8)	C(15)-C(14)-C(13)	103.1(1)
C(2)-C(1)-C(17)	124.0(5)	C(16)-C(21)-C(8)	121.0(1)
C(3)-C(2)-C(1)	121.4(7)	C(17)-C(16)-C(11)	123.4(2)
C(3)-C(19)-C(4)	122.5(7)	C(17)-C(16)-C(21)	121.1(3)
C(3)-C(19)-C(18)	119.8(6)	C(17)-C(18)-C(19)	120.9(6)
C(3)-N(1)-C(12)	120.0(6)	C(17)-C(18)-C(20)	119.6(1)
C(3)-N(1)-C(15)	126.2(0)	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(7)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(4)	C(18)-C(20)-C(6)	119.7(8)
C(4)-C(19)-C(18)	117.5(4)	C(19)-C(3)-C(2)	116.6(8)
C(5)-C(6)-C(20)	120.8(7)	C(19)-C(4)-C(5)	121.5(5)
C(7)-C(20)-C(6)	118.6(3)	C(20)-C(7)-C(21)	117.7(2)
C(7)-C(20)-C(18)	121.5(9)	C(20)-C(18)-C(19)	119.3(8)
C(7)-C(21)-C(8)	119.3(1)	C(21)-C(8)-C(9)	121.3(8)
C(7)-C(21)-C(16)	119.6(8)	N(1)-C(3)-C(2)	119.5(8)
C(8)-C(9)-C(10)	118.6(9)	N(1)-C(3)-C(19)	123.6(9)
C(9)-C(10)-C(11)	120.6(6)	N(1)-C(12)-C(13)	109.9(1)
C(10)-C(11)-C(16)	122.7(4)	N(1)-C(15)-C(14)	103.6(1)
C(11)-C(16)-C(21)	115.4(4)	O(1)-C(7)-C(20)	122.2(3)
C(13)-C(12)-N(1)	103.5(2)	O(1)-C(7)-C(21)	120.0(1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker WH-90DS (90 МГц) в растворе CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры синтезированных соединений снимали на приборе Specord M-80 в таблетках КВг. УФ спектры 10^{-5} моль/л растворов веществ в хлороформе записаны на спектрофотометре Specord UV-vis. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент бензол-ацетонитрил, 6:1.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 3 и 4.

Кристаллы соединения 3а принадлежат ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 8.089(2)$, $b = 15.032(4)$, $c = 24.510(5)$ Å; $V = 2980(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.334(1)$ г/см³; $F(000) = 1264$, $\mu = 0.082$ мм⁻¹; $Z = 8$, пр. гр. *Pbca*. Для расшифровки структуры соединения 3а измерены интенсивности 2460 независимых отражений на автоматическом дифрактометре Syntex P2₁ (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование до $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Структура расшифрована прямым методом [5]

Таблица 3

Характеристики соединений 3а-d

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N	Cl		
3а	C ₂₁ H ₁₇ NO	84.19	5.73	4.60		114-115	69
		84.25	5.72	4.68			
3б	C ₂₂ H ₁₉ NO	84.27	6.07	4.51		165-166	46
		84.31	6.11	4.46			
3с	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O	79.32	8.41	6.17		180-181	50
		80.16	8.53	6.14			
3д	C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ O	75.65	4.95	6.35	9.42	247 (с разл.)	44
		76.32	4.93	6.52	9.25		

Спектральные характеристики соединений 3a–d

Соединение	УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ)	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д.
3a	282.8 (4.42); 510.2 (4.09)	1572 (C=C); 1634 (C=O); 2832, 2860, 2996 (C–H)	2.00 (4H, м, CH ₂); 3.56 (4H, м, NCH ₂); 6.78–8.76 (9H, м, CH аром.)
3b	277.2 (4.42); 457.9 (4.13)	1572 (C=C); 1644 (C=O); 2804, 2932 (C–H)	1.82 (6H, м, CH ₂); 3.16 (4H, м, NCH ₂); 7.13–8.75 (9H, м, CH аром.)
3c	271.7 (4.50); 437.1 (4.22)	1576 (C=C); 1642 (C=O); 2812, 2936, 3072 (C–H)	2.39 (3H, с, CH ₃); 2.70 (4H, м, CH ₂); 3.20 (4H, м, NCH ₂); 7.48–8.73 (9H, м, CH аром.)
3d	263.7 (4.43); 437.1 (4.05)	1576, 1594 (C=C); 1644 (C=O); 2836, 2948 (C–H)	3.49 (8H, д, NCH ₂); 6.93–8.97 (13H, м, CH аром.)

(начальный *R*-фактор 0.198) и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении до *R* = 0.0617. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса [6].

3-N-Пирролидинобензантрон (3a). Смесь 0.3 г (0.001 моль) 3-бромбензантрона **1** и 10 мл (0.12 моль) пирролидина кипятят в течение 8 ч, охлаждают, приливают 10 мл водного этанола (1:1). Осадок отфильтровывают, сушат. После хроматографирования на колонке 1.5×30 см с силикагелем (40/100, бензол) получают 0.22 г (69%) соединения **3a**. Темно-красное кристаллическое вещество.

3-N-Пиперидинобензантрон (3b) получают из 0.3 г (0.001 моль) соединения **1** и 10 мл (0.10 моль) пиперидина аналогично соединению **3a**. Оранжевое кристаллическое вещество.

3-N-(N'-Метил)пиперазинобензантрон (3c) получают из 0.3 г (0.001 моль) соединения **1** и 10 мл (0.10 моль) N-метилпиперазина аналогично соединению **3a**. Оранжевое кристаллическое вещество.

3-N-[N'-(3'-Хлорфенил)пиперазино]бензантрон (3d). Смесь 0.3 г (0.001 моль) соединения **1**, 3 мл (0.04 моль) N-(3-хлорфенил)пиперазина и 3 мл (0.02 моль) триэтиламина кипятят в течение 5 ч. Охлаждают, продукт отфильтровывают, сушат. После хроматографирования на колонке аналогично соединению **3a** получают оранжевое кристаллическое вещество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, *Органические люминофоры*, Химия, Ленинград, 1976, 344.
2. Г. Е. Добрецов. *Флуоресцентные зонды в исследованиях клеток, мембран и липопротеинов*, Наука, Москва, 1989, 277.
3. I. Kalnina, I. Meirovics, E. Rashkina, in *Functional Materials*, Institute for Single Crystals, Kharkov, 1996, 3, 551.
4. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, No. 12, S1 (1987).
5. А. Ф. Мишнев, С. В. Беляков, *Кристаллография*, **33**, 835 (1988).
6. В. И. Андрианов, *Кристаллография*, **32**, 228 (1987).

Рижский технический университет,
Riga, LV-1048
e-mail: elenkir@hotmail.com

Поступило в редакцию 30.06.2000
После переработки 06.06.2001

Латвийский институт органического
синтеза, Riga LV-1006