

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»**

УДК 535.372+542.953
547.642.832+547.831+547.832+547.835

**ЖИХАРКО
Юрий Дмитриевич**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДО[2,3-*g*]ХИНОЛИНА,
АКРИДИНО[4,3-*c*]АКРИДИНА И БЕНЗО[*b*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Минск, 2014

Работа выполнена в Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

Научный руководитель

Козлов Николай Гельевич,
доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией
органического катализа
Института физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси

Официальные оппоненты:

Хрипач Владимир Александрович,
член-корреспондент,
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией химии стероидов
Института биоорганической химии
Национальной академии наук Беларуси

Ольховик Вячеслав Константинович,
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией полисопряженных
органических соединений
Института химии новых материалов
Национальной академии наук Беларуси

Оппонирующая организация

Белорусский государственный
технологический университет

Защита состоится «27» мая 2014 года в 10⁰⁰ часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.21.01 при Институте биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси по адресу: 220141, г. Минск, ул. Купревича, д. 5/2, e-mail: babitskaya@iboch.bas-net.by, тел. (+375 17)267-85-53

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке им. Я. Коласа Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, ул. Сурганова, 15

Автореферат разослан « 24 » апреля 2014 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций Д 01.21.01
кандидат химических наук



С.В. Бабицкая

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития науки и техники основной задачей органической химии является поиск новых веществ и материалов, обладающих полезными свойствами. Синтез и модификация природных соединений относится к одному из приоритетных направлений современных научно-исследовательских работ. Это связано в первую очередь с тем, что многие природные соединения и их аналоги проявляют высокую биологическую активность и уникальные физико-химические свойства. Наибольший интерес среди них вызывают функционализированные гетероциклические соединения, на основе которых создается большое количество лекарственных средств, биорациональных пестицидов и оптически активных материалов.

Так, например, некоторые спироциклические производные пиперидина и хинолина являются алкалоидами растений и токсинами животных, а полиядерные азагетероциклические молекулы, содержащие в своей структуре акридиновый фрагмент, послужили основой для создания противораковых препаратов и лекарств, применяющихся для уменьшения расстройств памяти при болезни Альцгеймера. Также некоторые производные бензоакридинов, за счет наличия большого числа сопряженных π -связей зачастую проявляют нелинейно-оптические свойства и находят применение в качестве люминофоров, широко востребованных в криминалистике, судебной химии, производстве пластмасс и микроэлектронике. Среди родственных им по строению производных аза- и диазафенантрена найдены вещества анальгетического и антиаллергического действия, эффективные бактерициды, стимуляторы дыхания, диагностические средства, а также антиферментные препараты.

Поэтому разработка простых, универсальных методов синтеза сложных биомолекул является краеугольным камнем синтетической органической химии. Особый интерес вызывают те подходы, которые позволяют при наименьшем числе стадий получить с препаративными выходами максимально функционализированные многоядерные гетероциклические соединения. Наиболее привлекательной стратегией синтеза полиядерных гетероциклических систем являются процессы гетероциклизации и мультикомпонентной конденсации ароматических иминов и аминов. Высокая востребованность азометинов и вторичных аминов в качестве промежуточных соединений в органическом синтезе, а также как субстратов в процессах циклизации обусловлена простотой их получения и высокой реакционной способностью.

Из выше сказанного следует, что существует необходимость в оптимизации и усовершенствовании методик синтеза функционально

замещенных азометиннов и ароматических вторичных аминов, а также в разработке методов синтеза полициклических производных пиперидина, хинолина, бензоакридина аза- и диазафенантрена исходя из данных соединений.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006 – 2010 гг. (раздел 3 «Физические, химические, биологические и генетические методы и технологии получения новых веществ, материалов, модифицированных биологических форм, наноматериалов и нанотехнологий», пункт 3.5 «Органический синтез новых веществ»), а также на 2011 – 2015 гг. (раздел 2 «Супрамолекулярная химия, химический синтез новых веществ и материалов с заданной структурой функциональными и физико-химическими свойствами. Новые химические продукты и технологии», пункт 2.1 «Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей "структура–свойства", супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров»).

Диссертационная работа является частью плановых научных исследований Лаборатории органического катализа ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», выполненных в рамках ГППИ «Полимерные материалы и технологии», задание 3.15 «Разработка методов синтеза компонентов для специальных люминесцирующих составов» (№ государственной регистрации 2006840 от 26.04.2006 г.); ГПОФИ «Химия и основы технологии получения физиологически активных веществ, биорегуляторов, материалов медицинского назначения и диагностических средств»; задание 1.02 «Разработка новых методов синтеза и структурной модификации терпеноидов и азафенантронов для получения биологически активных веществ» (№ государственной регистрации 2006718 от 01.01.2006 г.); ГПОФИ «Биорациональные пестициды-2», задание. 4.01 «Синтез новых пестицидов хинолинового ряда из природных соединений, ариламинов и циклических моно-, ди- и трикетонов» (№ государственной регистрации 2009284 от 05.11.2009 г.); ГПНИ «Фундаментальная и прикладная медицина и фармация», задание 2.04 «Разработка методов синтеза хиральных азотсодержащих гетероциклов и терпеноидов – структурных аналогов

природных биорегуляторов» (№ государственной регистрации 20112537 от 11.08.2011 г.); по проекту БРФФИ № X11M-028 «Трехкомпонентная конденсация β -дикетон с 1,5-диаминонафталином и ароматическими альдегидами в дизайне новых азагетероциклов» (№ государственной регистрации 20112532 от 11.08.2011г.).

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – разработка методов синтеза новых производных хинолина, акридина, фенантролина и поиск путей их практического использования.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- разработать методы синтеза производных пиридо[2,3-*g*]хинолина, акридино[4,3-*c*]акридина и бензо[*b*][1,10]фенантролина;
- выявить особенности и закономерности протекания исследуемых химических превращений;
- синтезировать новые производные N^1, N^5 -диарилиден нафталин-1,5-диаминов, N, N' -диарил *n*-фенилендиаминов, N, N' -дициклогексил *n*-фенилендиаминов, а также продукты их гетероциклизации: спироциклические пиридо[2,3-*g*]хинолиноны, производные акридин[4,3-*c*]акридиндиона и бензо[*b*][1,10]фенантролинона;
- установить строение вновь полученных производных методами ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии и изучить их люминесцентные свойства.

Объектами исследования являются ароматические амины нафталинового и анилинового рядов, N^1, N^5 -диарилиденнафталин-1,5-диамины, N, N' -дициклоалкил-*n*-фенилендиамины, N, N' -диарил-*n*-фенилендиамины, спироциклические производные пиридо[2,3-*g*]хинолинонов, производные диарилзамещенных акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-диононов, диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов, гидробензо[*b*][1,10]-фенантролин-8(5*H*,7*H*,9*H*)-ононов и гидробензо[*b*][1,10]фенантролинонов и метил гидробензо[*b*][1,10]фенантролин-9-карбоксилатов.

Предметом исследований являются разработка новых и оптимизация существующих методов синтеза азометинов, вторичных аминов и новых полициклических продуктов их циклизации и трехкомпонентной конденсации, мультикомпонентные реакции получения новых гетероциклических соединений на основе *n*-фенилендиамина, 8-аминохинолина, замещенных альдегидов и СН-кислот, а также процессы гетероциклизации N^1, N^5 -диарилиденнафталин-1,5-диаминов циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями.

Положения, выносимые на защиту:

- Метод синтеза производных пиридо[2,3-*g*]хинолина, акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-диононов, диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-

дикарбоксилатов, гидробензо[*b*][1,10]-фенантролин-8(5*H*,7*H*,9*H*)-онов и метил гидробензо[*b*][1,10]фенантролин-9-карбоксилатов.

- Первый препаративный синтез новых производных спироциклических пиридо[2,3-*g*]хинолинонов трехкомпонентной конденсацией *N,N'*-дизамещенных *n*-фенилендиаминов с формальдегидом и 1,3-дикетонами.

- Региоселективный синтез новых производных акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов, диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов реакцией гетероциклизации *N*¹,*N*⁵-диарилиденнафталин-1,5-диаминов с циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями.

- Синтез производных бензо[*b*][1,10]фенантролинона взаимодействием 8-аминохинолина с двумя эквивалентами α,β -ненасыщенного дикетона, сопровождающийся двумя перегруппировками по типу Гофмана–Марциуса в хинолиновое кольцо.

- Обнаружение нелинейно-оптических свойств гидробензо[*b*][1,10]-фенантролин-8(5*H*,7*H*,9*H*)-онов и метил гидробензо[*b*][1,10]фенантролин-9-карбоксилатов.

Личный вклад соискателя: заключается в выполнении экспериментальной части работы, разработке методик, установлении или доказательстве структуры синтезированных соединений, анализа литературных данных. Планирование исследований, постановка задач и подготовка материалов для научных публикаций осуществлялась совместно с научным руководителем д.х.н., доц. Н.Г. Козловым. Синтез производных бензо[*b*][1,10]фенантролинона проводился совместно с к.х.н. Л.И. Басалаевой, *N,N'*-диарил-*n*-фенилендиаминов и спироциклических производных пиридо[2,3-*g*]хинолинона совместно с науч. сотр. А.П. Кадуцким. Анализ спектров ЯМР осуществлялся совместно с к.х.н. А.В. Барановским (Институт биоорганической химии НАН Беларуси) и к.х.н., доц. Е.Д. Скаковским. Люминесцентные свойства производных бензо[*b*][1,10]фенантролинона регистрировали совместно с сотрудниками Института физики им Б.И. Степанова НАН Беларуси к.ф.-м.н. С.Л. Бондаревым, к.ф.-м.н. В.Н. Кнюкшто, к.х.н. А.П. Ступаком.

Апробация результатов диссертации. Полученные в ходе выполнения работы результаты были представлены на II Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 17-21 мая 2010 г.), XXII Українська конференція з органічної хімії (Ужгород, 18-21 октября 2010), I всероссийской конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 18-22 апреля 2011г.), VII международной конференции «Radostim 2011. Фитогормоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве» (Минск, 2-4 ноября 2011 г.), II всероссийской научной конференции с международным участием

«Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 23-27 апреля 2012г.), XXVI Международной научно-технической конференции «Реактив 2012. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, 2-4 октября 2012 г.), III Международной научно-практической конференции «Научные стремления 2012» (5–9 ноября 2012 г.).

Опубликованность результатов диссертации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, из них 5 статей в научных изданиях, включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований общим объемом 2.7 авторских листа, 5 тезисов докладов, 4 статьи в научных и научно-популярных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из оглавления, перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, 3 глав, заключения и библиографического списка. В главе 1 приводится обзор литературных данных по синтезу азометинов, вторичных аминов и продуктов их гетероциклизации. Глава 2 посвящена обсуждению полученных результатов. Глава 3 содержит экспериментальные данные. Работа изложена на 97 страницах, содержит 2 рисунка на 2 страницах, 31 схему на 9 страницах, 5 таблиц на 3 страницах. Список цитируемой литературы включает 132 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В главе 1 диссертации обобщены и систематизированы литературные данные по методам синтеза и химическим свойствам азометинов, вторичных ароматических аминов и продуктов их гетероциклизации.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

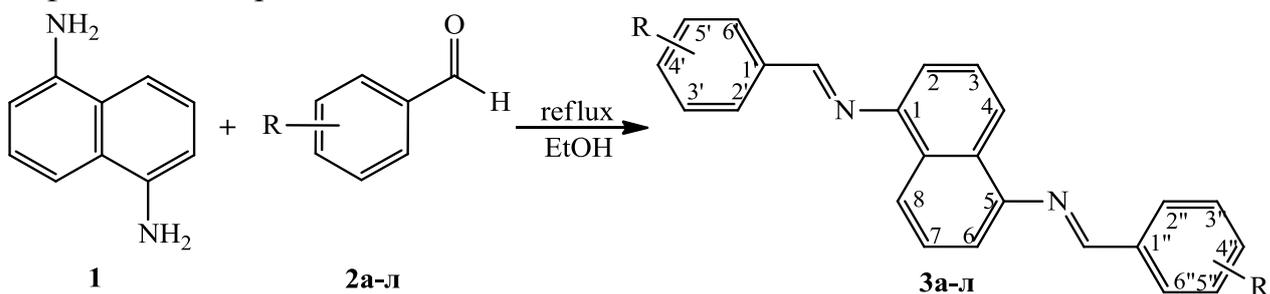
В ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси» ведутся научно-исследовательские работы, направленные на синтез новых полифункциональных азаетероциклических соединений путем гетероциклизации и мультикомпонентной конденсации, исходя из азометинов и вторичных аминов. Данная работа посвящена разработке простых, удобных, региоселективных методов синтеза производных пиридо[2,3-*g*]хинолина, акридино[4,3-*c*]акридина, бензо[*b*][1,10]фенантролина, а также усовершенствованию и оптимизации методов получения субстратов для их

синтеза. Изучены спектральные и фотофизические свойства синтезированных азотистых гетероциклических соединений.

2.1 Синтез (N^1E, N^5E)- N^1, N^5 -ди- R -бензилиденнафталин-1,5-диаминов

Азометины широко используются в органическом синтезе для получения вторичных аминов и гетероциклических соединений, применяются в электронике для создания жидкокристаллических мониторов датчиков и индикаторов, используются в качестве красителей, люминофоров, стабилизаторов полимеров. Также основания Шиффа обладают широким диапазоном биологической активности, на их основе разработаны эффективные медицинские препараты. Близость их строения к некоторым природным соединениям делает чрезвычайно перспективным их применение в качестве средств защиты растений.

С целью получения субстратов для синтеза новых гетероциклических соединений, исходя из 1,5-диаминонафталина (**1**) и моно- и дизамещенных бензальдегидов (**2а-л**), синтезированы ранее не описанные азометины нафталинового ряда (**3а-л**).



$R = H$ (**2а**, **3а**); $R = 4\text{-OMe}$ (**2б**, **3б**); $R = 4\text{-NMe}_2$ (**2в**, **3в**); $R = 4\text{-F}$ (**2г**, **3г**); $R = 4\text{-Cl}$ (**2д**, **3д**); $R = 4\text{-Br}$ (**2е**, **3е**); $R = 4\text{-NO}_2$ (**2ж**, **3ж**); $R = 3,4\text{-OCH}_2\text{O}$, (**2з**, **3з**); $R = 3\text{-OMe-4-OH}$ (**2и**, **3и**); $R = 3\text{-OEt-4-OH}$ (**2к**, **3к**); $R = 3\text{-OMe-4-OC(O)Me}$ (**2л**, **3л**).

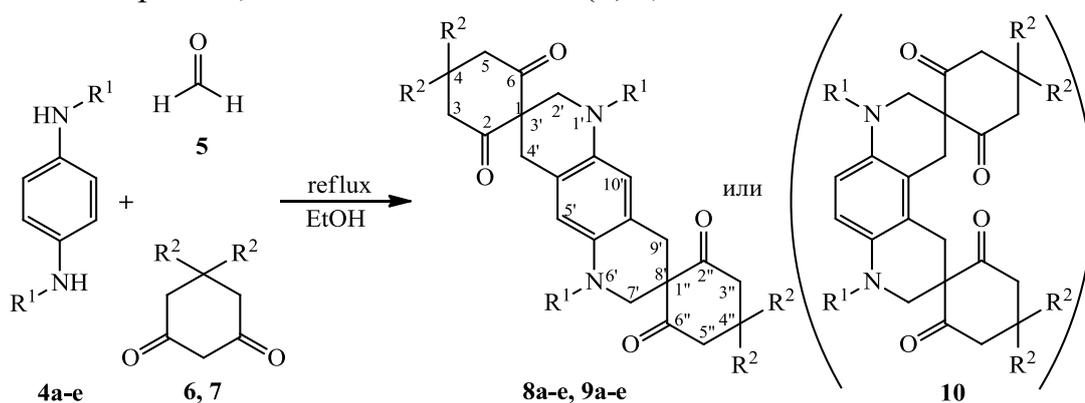
Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ЯМР ^1H и ИК спектроскопии, элементного анализа. Согласно данным ЯМР ^1H спектроскопии помимо основного E,E -изомера в продуктах реакции присутствуют «следовые» количества примеси Z,Z -изомера азометина. Соответствующие ему сигналы протонов при $\text{N}=\text{HC}$ группах и атомах $\text{C}^{2',6',2'',6''}$ и $\text{C}^{3',5',3'',5''}$ сдвинуты в спектрах ПМР в область сильного поля на 0.1 м.д., т.к. попадают в область экранирования нафталинового цикла.

2.2 Гетероциклизация *N,N'*-дизамещенных *p*-фенилендиаминов циклическими β -дикетонами и формальдегидом. Синтез новых производных пиридо[2,3-*g*]хинолина

2.2.1 Одностадийный синтез азгетероциклических биспиропроизводных *N,N'*-диарилзамещенных пиридо[2,3-*g*]хинолинов

Полициклические конденсированные соединения, содержащие в своей структуре пиперидиновый или хинолиновый фрагменты, часто встречаются в многочисленных природных продуктах и лекарственных препаратах. Среди множества классов различных азгетероциклических молекул особый интерес вызывают спиросоючленные пиридиновые системы. В первую очередь это связано с особенностями их физиологического действия. Кроме того, некоторые спироциклические производные пиперидина и хинолина являются алкалоидами растений и токсинами животных.

Трехкомпонентная конденсация ароматических аминов, альдегидов и циклических β -дикарбонильных соединений представляет собой удобный одностадийный метод синтеза полиядерных гетероциклических систем. Ранее в мультикомпонентные конденсационные процессы подобного рода вводили только ароматические моноамины. В данной работе в аналогичный процесс трехкомпонентной конденсации вовлекали ароматические диамины. Для осуществления данного процесса синтезирован ряд симметричных *N,N'*-дизамещенных *p*-фенилендиаминов (**4a-e**), которые далее использовали в реакции трехкомпонентной конденсации с формальдегидом (**5**) и циклическими β -дикетонами ряда 1,3-циклогександиона (**6, 7**).



$R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**4a**); $R^1 = 2,3\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ (**4b**); $R^1 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**4в**); $R^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**4r**); $R^1 = 4\text{-OH-3-EtOC}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ (**4д**); $R^1 = 4\text{-(Me)}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**4e**); $R^2 = \text{H}$ (**6**); $R^2 = \text{Me}$ (**7**); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**8a**); $R^1 = 2,3\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**8б**); $R^1 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**8в**); $R^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**8r**); $R^1 = 4\text{-OH-3-EtOC}_6\text{H}_3\text{CH}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**8д**); $R^1 = 4\text{-(Me)}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**8e**); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{Me}$ (**9a**); $R^1 = 2,3\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$, $R^2 = \text{Me}$ (**9б**); $R^1 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{Me}$ (**9в**); $R^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{Me}$ (**9r**); $R^1 = 4\text{-OH-3-EtOC}_6\text{H}_3\text{CH}_2$, $R^2 = \text{Me}$ (**9д**); $R^1 = 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $R^2 = \text{Me}$ (**9e**).

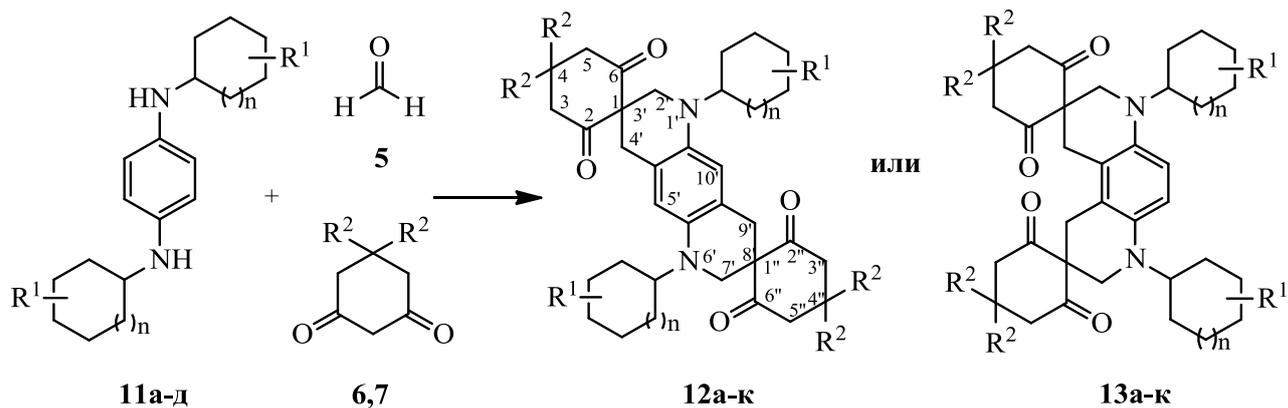
положение 5 по отношению к первой аминогруппе. Далее обе аминогруппы бис-аминодикетона **B** претерпевают внутримолекулярную конденсацию Манниха, в результате чего и образуются продукты пиридо[2,3-*g*]хинолиновой структуры. Теоретически, аминокетон **B** может присоединить вторую молекулу дикетона **A** и в положение 6 с образованием бис-аминодикетона **D**, однако положения 3 и 5 согласованно активированы электронодонорными аминогруппой, находящейся в положении 2 и *n*-дикетометильным (практически алкильным) фрагментом, а положение 6 – только аминогруппой, находящейся в положении 2. Соответственно, образование бис-аминодикетона **D** является маловероятным. Вследствие того, что положение 3 в соединении **B** экранировано двумя объемными заместителями, присоединение непредельного дикетона **A** по нему стерически затруднено, в то время как положение 5 пространственно более доступно для электрофильной атаки α,β -непредельного дикетона **A**. Поэтому образование промежуточного соединения **B**, а следовательно и соединений (**8a-e**, **9a-e**), является наиболее предпочтительным.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Таким образом, найден новый одностадийный метод синтеза производных пиридо[2,3-*g*]хинолина, основанный на реакции трехкомпонентной конденсации *N,N'*-дизамещенных *n*-фенилендиаминов с формальдегидом и циклическими β -дикетонами. Впервые показана возможность использования ароматических диаминов в качестве субстратов в реакциях трехкомпонентной конденсации описываемого типа.

2.2.2 Одностадийный синтез новых спироциклических *N,N'*-дициклоалкил пиридо[2,3-*g*]хинолинов

Продолжая разработку универсальной методики синтеза новых потенциально биологически активных полиядерных гетероциклических соединений, осуществлена трехкомпонентная конденсация *N,N'*-дициклоалкил *n*-фенилендиаминов (**11a-d**) с формальдегидом (**5**) и β -дикарбонильным соединением (**6**, **7**). При этом впервые получен ряд новых производных дициклоалкилпиридо[2,3-*g*]хинолинов (**12a-k**) или дициклоалкил-4,7-фенантролинов (**13a-k**):



$R^1 = H, n = 1$ (**11а**); $R^1 = 3\text{-Me}, n = 1$ (**11б**); $R^1 = 4\text{-Me}, n = 1$ (**11в**); $R^1 = H, n = 2$ (**11г**); $R^1 = H, n = 7$ (**11д**); $R^1 = H, n = 1, R^2 = H$ (**12а, 13а**); $R^1 = 3\text{-Me}, n = 1, R^2 = H$ (**12б, 13б**); $R^1 = 4\text{-Me}, n = 1, R^2 = H$ (**12в, 13в**); $R^1 = H, n = 2, R^2 = H$ (**12г, 13г**); $R^1 = H, n = 7, R^2 = H$ (**12д, 13д**); $R^1 = H, n = 1, R^2 = Me$ (**12е, 13е**); $R^1 = 3\text{-Me}, n = 1, R^2 = Me$ (**12ж, 13ж**); $R^1 = 4\text{-Me}, n = 1, R^2 = Me$ (**12з, 13з**); $R^1 = H, n = 2, R^2 = Me$ (**12и, 13и**); $R^1 = Me, n = 7, R^2 = Me$ (**12к, 13к**).

Продуктами трехкомпонентной конденсации являются соединения (**12а-к**). Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии, а также расчетами значений минимальных стерических энергий ($E_{стер.}$) промежуточных соединений, используя метод молекулярной механики.

Азагетероциклические соединения (**12а-к**), содержащие модифицированный циклоалкильными заместителями пиридохинолиновый фрагмент, являются структурными аналогами известных биологически активных веществ и могут оказаться перспективными в качестве ингибиторов ферментов, антагонистов простагландинового рецептора E1. Таким образом, считаем синтез новых соединений ряда пиридо[2,3-*g*]хинолина, содержащих циклоалкильные заместители, представляется целесообразным для получения биологически активных веществ.

2.3 Синтез и строение новых производных акридино[4,3-*c*]акридиндионов

2.3.1 Синтез производных акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-диона

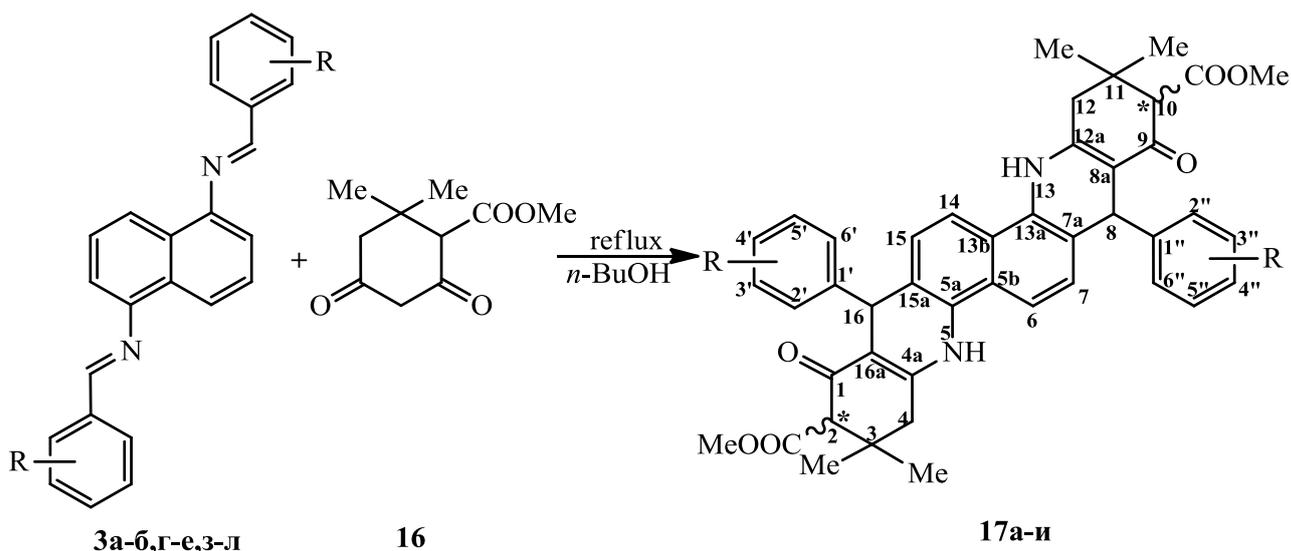
Известно, что некоторые азагетероциклические молекулы, содержащие в своей структуре акридиновый фрагмент, обладают широким спектром биологической активности. Так, например, фармацевтические средства на основе 9-амино-1,2,3,4-тетрагидроакридина и 9-амино-1,2,3,4-тетрагидро-1-акридинола применяют для уменьшения расстройств памяти при болезни Альцгеймера. Также производные бензоакридинов, за счет наличия большого числа сопряженных π -связей, проявляют нелинейно-оптические свойства и находят применение в качестве люминофоров, которые широко востребованы в

Предположительно реакция образования (**14а-и**, **15а-и**) протекает в несколько стадий через ряд промежуточных соединений. На первой стадии енольная форма β -дикетона в виде α,β -ненасыщенного карбонильного соединения (**6**, **7**) вступает в реакцию Манниха с диазометином (**3**), вследствие чего образуется промежуточное соединение **A**. Далее **A** претерпевает перегруппировку Гофмана – Марциуса, в результате которой формируется соединение **Б**. Последнее, в свою очередь, вступает в процесс внутримолекулярной конденсации, продуктом которой является полициклический кетон **В**, который взаимодействует со вторым эквивалентом β -дикетона. В результате образуется промежуточное соединение **Г**, которое также претерпевает перегруппировку Гофмана – Марциуса (**Д**) с последующей внутримолекулярной конденсацией с образованием конечного акридиндиона (**14**, **15**).

Структура и состав полученных соединений (**14а-и**, **15а-и**) установлены на основании данных ЯМР ^1H , ИК спектроскопии и элементного анализа. Для подтверждения структуры и уточнения сигналов в спектрах ЯМР синтезированных соединений, а также для установления положения карбонильных групп в молекуле были выполнены корреляционные двумерные эксперименты COSY-45, NOE, ROESY и HMBC на соединениях (**14з** и **15з**), у которых оказалась лучшая растворимость в DMCO-d_6 из всех синтезированных образцов. Все экспериментальные данные получены и обработаны с использованием пакета программ XWIN-NMR 3.5.

2.3.2 Синтез производных диметил акридино[4,3-с]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилата

В продолжение работ по поиску новых люминесцентных материалов и фармацевтически активных соединений, имеющих в своей структуре кетогруппу в открытой или циклической цепи, осуществлен синтез ранее не описанных соединений ряда диметил акридино[4,3-с]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилата. Для решения поставленной задачи проведена гетероциклизация ($\text{N}^1\text{E},\text{N}^5\text{E}$)- N^1,N^5 -ди-*R*-бензилиденнафталин-1,5-диаминов (**3а-б,г-е,з-л**), имеющих заместители, наличие которых в молекуле обуславливает интенсивную флуоресценцию, с метил 2,2-диметил-4,6-диоксоциклогексанкарбоксилатом (**16**).



R = H (**3а**, **17а**); R = 4-OMe (**3б**, **17б**); R = 4-F (**3г**, **17в**); R = 4-Cl (**3д**, **17г**); R = 4-Br (**3е**, **17д**); R = 3,4-OCH₂O, (**3з**, **17е**); R = 3-OMe-4-OH (**3и**, **17ж**); R = 3-OEt-4-OH (**3к**, **17з**); R = 3-OMe-4-OC(O)Me (**3л**, **17и**).

Строение и количественный состав полученных соединений (**17а-и**) установлены на основании данных ЯМР ¹H, ИК спектроскопии и элементного анализа. Для подтверждения структуры и уточнения сигналов в спектрах ЯМР синтезированных соединений, а также для установления положения карбонильных и карбоксильных групп в молекуле были выполнены корреляционные двумерные эксперименты COSY-45 и HMBC на соединении (**17ж**). В ходе установления строения конечного диметил акридино[4,3-с]акридин-2,10(2H,5H)-дикарбоксилата также выяснилось, что в результате реакции образуется смесь диастереомеров. Для получения и обработки экспериментальных данных использовался пакет программ XWIN-NMR версии 3.5.

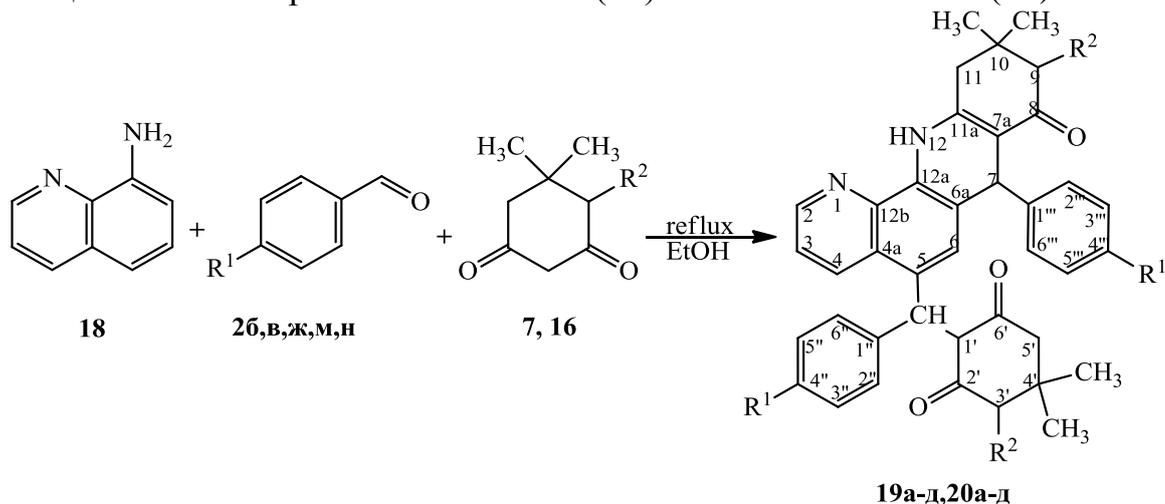
2.4 Синтез производных гидробензо[*b*]фенантролинов на основе 8-аминохинолина и их спектрально-люминесцентные свойства

2.4.1 Синтез производных гидробензо[*b*]фенантролинов

Из всех известных аминохинолинов наименее изученным является 8-аминохинолин. Из литературных данных известно, что 8-аминохинолин при взаимодействии с *n*-замещенными бензальдегидами образует только аминали. Вероятно, влияние электронного облака неподеленной пары электронов атома азота гетероцикла на отрицательный заряд атома азота, расположенной по соседству аминогруппы, препятствует образованию азометиновой связи при взаимодействии 8-аминохинолина с бензальдегидами. В результате такого влияния происходит реакция нуклеофильного замещения у атома углерода

бензальдегида на вторую молекулу 8-аминохинолина, что и приводит к образованию аминалей. Ранее было отмечено, что в тех случаях, когда выделение азометинов затруднительно или невозможно, для получения гетероциклических продуктов реакции эффективна трехкомпонентная конденсация исходных реагентов.

В настоящей работе впервые осуществлена трехкомпонентная конденсация бензальдегидов (**2б,в,ж,м,н**), двух 1,3-дикетоннов: 5,5-диметил-1,3-циклогександиона (димедона) (**7**) или метилового эфира 2,2-диметил-4,6-диоксициклогексанкарбоновой кислоты (**16**) и 8-аминохинолина (**18**).



$R^1 = \text{OH}$ (**2м**); $R^1 = \text{OMe}$ (**2б**); $R^1 = \text{NMe}_2$ (**2в**); $R^1 = \text{NEt}_2$ (**2н**); $R^1 = \text{NO}_2$ (**2ж**); $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{H}$ (**19а**); $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{H}$ (**19б**); $R^1 = \text{NMe}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**19в**); $R^1 = \text{NEt}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**19г**); $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**19д**); $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{COOMe}$ (**20а**); $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{COOMe}$ (**20б**); $R^1 = \text{NMe}_2$, $R^2 = \text{COOMe}$ (**20в**); $R^1 = \text{NEt}_2$, $R^2 = \text{COOMe}$ (**20г**); $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{COOMe}$ (**20д**).

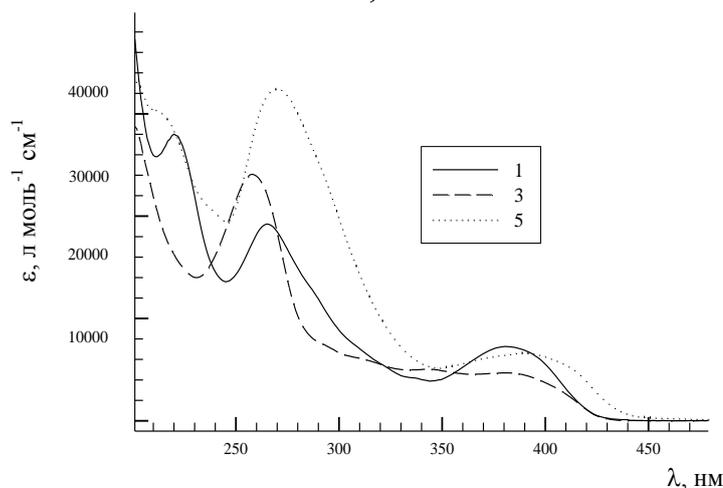
При трехкомпонентной конденсации ароматических альдегидов (**2б,в,ж,м,н**), метилового эфира 2,2-диметил-4,6-диоксициклогексанкарбоновой кислоты (**16**) и 8-аминохинолина (**18**) реакция протекает строго региоселективно. Образование региоизомеров (**20а-д**) соответствует промежуточному формированию интермедиата по стерически более доступной (не экранированной сложноэфирным заместителем) карбонильной группе дикетона (**16**).

Структура и состав полученных соединений (**19а-д, 20а-д**) установлены на основании данных ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Для подтверждения структуры и уточнения сигналов в спектрах ЯМР синтезированных соединений были выполнены корреляционные двумерные эксперименты COSY-45, NOESY, HSQC и HMBC на соединении (**19б**), у которого оказалась лучшая растворимость в DMCO-d_6 из всех синтезированных образцов ряда (**19а-д, 20а-д**). Все экспериментальные данные получены и обработаны с использованием пакета программ XWIN-NMR 3.5.

2.4.2 Спектрально-люминесцентные свойства производных гидробензо[*b*]фенантролинов

Спектрально-люминесцентные исследования синтезированных соединений (**19а-д**, **20а-д**) показали, что они обладают большими силами осцилляторов f для разрешенных электронных переходов $S_n \leftarrow S_0$ ($n = 1-3$). (рисунок 1)

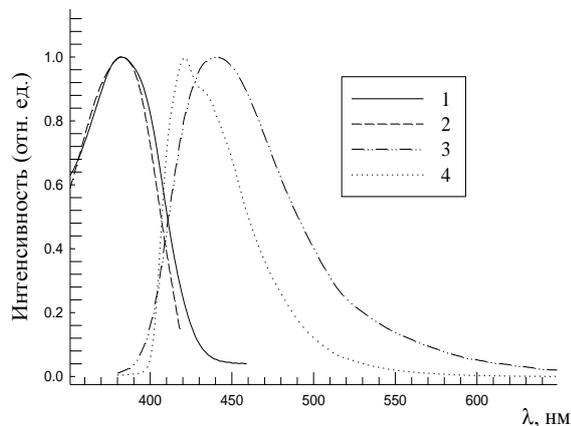
Рисунок 1 – Спектры поглощения [1 – соединения (**19а**), 3 – (**19в**), 5 – (**19д**)], этанол, 293К.



Необходимо отметить различие в спектрах поглощения соединений (**19а,в,д**) (см. рисунок 1), которое заключается в уширении спектров поглощения, при переходе от соединения (**19а**) к (**19в**) и (**19д**). Этот эффект объясняется переносом заряда от электронодонорной диметиламиногруппы соединения (**19в**) к сопряженной системе молекулы в основном S_0 - состоянии и к электроноакцепторной нитрогруппе от сопряженной системы соединения (**19д**).

Невысокие квантовые выходы флуоресценции для ряда исследованных соединений ($\Phi_f \sim 10^{-4} - 10^{-3}$) в этаноле, их возрастание в толуоле ($\sim 10^{-2}$) при комнатной температуре и при понижении температуры до 77 К ($\sim 10^{-1}$) удовлетворительно объясняются исходя из теории Маркуса, согласно которой тушение флуоресценции происходит через дополнительное состояние с переносом заряда. Положение состояния с переносом заряда зависит от электронных донорно-акцепторных свойств молекулы и свойств среды (полярность и вязкость) (рисунок 2).

Рисунок 2 – Спектры поглощения (1), флуоресценции (3,4, $\lambda_{\text{возб.}}=380$ нм) и возбуждения флуоресценции (2, $\lambda_{\text{рег.}}=450$ нм) соединения **19a** в этаноле при 293 К (1-3) и 77 К (4).



В связи с этим целесообразным представляется применение данных люминесцентных соединений в полимерных жестких матрицах при комнатной температуре, на основе которых возможно создание тонкопленочных, гибких, больших размеров панелей для фотовольтаических элементов, оптических ограничителей света и электролюминесцентных дисплеев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. На основе процессов мультикомпонентной конденсации разработаны препаративные методы получения производных пиридо[2,3-*g*]хинолинонов, акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов, диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов, гидробензо[*b*][1,10]-фенантролин-8(5*H*,7*H*,9*H*)-онон и метил гидробензо[*b*][1,10]фенантролин-9-карбоксилатов [1–4,7–11,13,14].

2. Впервые трехкомпонентной конденсацией *N,N'*-дизамещенных *n*-фенилендиаминов с формальдегидом и 1,3-дикетонами осуществлен синтез двадцати двух новых спироциклических производных пиридо[2,3-*g*]хинолинонов, содержащих структурные фрагменты природных алкалоидов [1–4,8,10].

3. Реакцией гетероциклизации *N*¹,*N*⁵-диарилиденнафталин-1,5-диаминов [5,6,9,12] с циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями впервые осуществлен регионаправленный синтез новых производных акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов и диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов. Полученные соединения являются структурными аналогами активного компонента противораковых препаратов и известных

фармацевтических средств («Такрин®», «Cognex®»), используемых при лечении болезни Альцгеймера [9,11,13,14].

4. Впервые осуществлен региоселективный синтез производных бензо[*b*][1,10]фенантролинона в результате взаимодействия 8-аминохинолина с двумя эквивалентами α,β -ненасыщенного дикетона, сопровождающегося двумя перегруппировками Гофмана–Марциуса в хинолиновое кольцо. Определены люминесцентные характеристики полученных производных бензо[*b*][1,10]фенантролинона [7].

Рекомендации к практическому использованию результатов

В практике тонкого органического синтеза может использоваться: метод получения спироциклических производных пиридо[2,3-*g*]хинолинонов, препаративный метод синтеза производных акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов, диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов, метод региоселективного синтеза производных бензо[*b*][1,10]фенантролинона.

Производные пиридо[2,3-*g*]хинолинонов, содержащие модифицированный циклоалкильными заместителями пиридохинолиновый фрагмент, являются структурными аналогами известных биологически активных веществ и могут оказаться перспективными в качестве ингибиторов ферментов, антагонистов простагландинового рецептора E1.

Производные акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов, диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов могут оказаться эффективными фармацевтическими противораковыми и антихолинэстеразными препаратами.

Производные бензо[*b*][1,10]фенантролинона могут использоваться в качестве люминесцентных соединений в полимерных жестких матрицах при комнатной температуре, на основе которых возможно создание тонкопленочных, гибких, больших размеров панелей для фотовольтаических элементов, оптических ограничителей света и электролюминесцентных дисплеев [7].

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе высших учебных заведений, с целью повышения качества подготовки специалистов по синтезу азотистых гетероциклических соединений в органической химии.

Список публикаций соискателя

Статьи

1. Однобурцев, Б.А. Синтез спиропроизводных 6,6'-бихинолина и пиридохинолина. Синтез с применением микроволнового излучения / Б.А. Однобурцев, Н.Г. Козлов, Ю.Д. Жихарко // Сборник научных статей «Химия и технология новых веществ и материалов». – 2009. – Вып. 3. – С. 248–276.
2. Жихарко, Ю.Д. Моно и бициклические терпеновые кетоны в синтезе производных пиридо[2,3-*g*]хинолина / Ю.Д. Жихарко, Н.Г. Козлов. // Техническая химия. От теории к практике: сборник статей II Международной конференции, Пермь, 17-21 мая 2010 г. / Уральское отделение РАН, Институт технической химии. – Пермь, 2010. – Т. 1. – С. 193 – 196.
3. Козлов, Н.Г. Синтез новых пестицидов ряда N,N' -добензил и N,N' -дициклоалкил пиридо[2,3-*g*]хинолина / Н.Г. Козлов, Ю.Д. Жихарко // Химресурс. – 2011. – № 1(14). – С. 46 – 48.
4. Кадуцкий, А.П. Гетероциклизация N,N' -дизамещенных п-фенилендиаминов циклическими β -дикетонами и формальдегидом. Синтез новых производных пиридо[2,3-*g*]хинолина / А.П. Кадуцкий, Н.Г. Козлов, Ю.Д. Жихарко // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 419–423.
5. Жихарко, Ю.Д. Синтез (N^1E,N^5E)- N^1,N^5 -ди-*R*-бензилиденнафталин-1,5-диаминов / Ю.Д. Жихарко // Научные стремления. – 2012. – Вып. 1, № 1. – С. 77–80.
6. Жихарко, Ю.Д. Синтез (N^1E,N^5E)- N^1,N^5 -ди-*R*-бензилиденнафталин-1,5-диаминов / Ю.Д. Жихарко, Н.Г. Козлов, Л.И. Басалаева // ЖОХ. – 2012. – Т. 82, №. 9. – С. 1562–1564.
7. Синтез производных гидробензо[*b*]фенантролинов на основе 8-аминохинолина и их спектрально-люминесцентные свойства / Н.Г. Козлов, С.Л. Бондарев, Ю.Д. Жихарко, В.Н. Кнюкшто, Л.И. Басалаева // ЖОрХ. – 2012 – Т. 48, № 11. – С. 1455–1462.
8. Жихарко, Ю.Д. Одностадийный синтез новых спироциклических N,N' -дициклоалкил пиридо[2,3-*g*]хинолинов / Ю.Д. Жихарко, Н.Г. Козлов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хімі. навук. – 2013. – № 2. – С. 50–54.
9. Жихарко, Ю.Д. (E,E)- N^1,N^5 -ди-*R*-бензилиденнафталин-1,5-диамины в синтезе производных ди-*R*-фенилакридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-диононов / Ю.Д. Жихарко // Вестник ФФИ. – 2013. – № 3.– С. 7–16.

Тезисы докладов

10. Козлов, Н.Г. Синтез дициклоалкил-4',4'-ди- R^2 -2',6'-диоксо-1,2,3,4,6,7,8,9-октагидроспиро[пиридо[2,3-*g*]хинолин-3,1'-циклогексан]-8,1'-

(4,4-ди- R^2 -2,6-диоксо)циклогексанов] / Н.Г. Козлов, Ю.Д. Жихарко. // сборник тезисов XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 18-21 октября 2010 г. / Ужгородский национальный университет; редкол.: М.О. Лозинський [и др.] – Ужгород «Патент», 2010. – С. 180.

11. Жихарко, Ю.Д. Синтез новых биядерных производных акридино[4,3-*c*]акридиндионов трехкомпонентной конденсацией 1,5-диаминонафталина, замещенных бензальдегидов и 1,3-дикетоннов / Ю.Д. Жихарко, Н.Г. Козлов. // Успехи синтеза и комплексообразования: сборник тезисов Первой всероссийской конференции с международным участием, Москва, РУДН, 18-22 апреля 2011 г. / Российский университет дружбы народов – Москва, «РУДН», 2011. – С.79.

12. Жихарко, Ю.Д. Синтез (N^1E, N^5E)- N^1, N^5 -бис((5-(*R*-фенил)фуран-2-ил)метилена)нафталин-1,5-диаминов / Ю.Д. Жихарко, Н.Г. Козлов, Н.Д. Обушак. // Radostim 2011. Фитогормоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве: сборник тезисов VII международной конференции, Минск, 2-4 ноября 2011 г. / ИБОХ НАН Беларуси – Минск, «Белорусская наука», 2011. – С.50–51.

13. Жихарко, Ю.Д. Гетероциклизация N^1, N^5 -бис((5-(*R*-фенил)фуран-2-ил)метилена)нафталин-1,5-диаминов β -дикарбонильными соединениями / Ю.Д. Жихарко, Н.Г. Козлов, Н.Д. Обушак. // Успехи синтеза и комплексообразования: сборник тезисов Второй всероссийской научной конференции с международным участием, Москва, РУДН, 23-27 апреля 2012 г. / Российский университет дружбы народов – Москва, «РУДН», 2012. – Т. 1. – С.114.

14. Жихарко, Ю.Д. Трехкомпонентная конденсация ароматических аминов, *n*-замещенных бензальдегидов и циклопентандиона-1,3 / Ю.Д. Жихарко, Н.Г. Козлов // Реактив 2012. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сборник тезисов XXVI Международной научно-технической конференции, Минск, 2-4 Октября 2012 г. / ИХНМ НАН Беларуси; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.] – Минск, «БГТУ», 2012. – С.72.

РЭЗІЮМЭ
Жыхарка Юрый Дзмітрыевіч

Сінтэз і ўласцівасці вытворных пірыда[2,3-*g*]хіналіна, акрыдзіна[4,3-*c*]акрыдзіна і бенза[*b*][1,10]фенантраліна

Ключавыя словы: N^1, N^5 -дыарылідэннафталін-1,5-дыаміны, N, N' -дыбензіл-*n*-фенілендыаміны, пірыда[2,3-*g*]хіналіны, акрыдзіна[4,3-*c*]акрыдзіны, бенза[*b*][1,10]фенантраліны, рэакцыя гетэрацыклізацыі, трохкампанентная кандэнсацыя.

Мэта работы: распрацоўка метадаў сінтэзу новых вытворных хіналіна, акрыдзіна і фенантраліна і пошук шляхоў іх практычнага выкарыстання.

Аб'екты даследавання: N^1, N^5 -дыарылідэннафталін-1,5-дыаміны, N, N' -дыбензіл-*n*-фенілендыаміны, пірыда[2,3-*g*]хіналіны, акрыдзіна[4,3-*c*]акрыдзіны, бенза[*b*][1,10]фенантраліны.

Прадмет даследавання: рэакцыі гетэрацыклізацыі азаметынаў β -дыкарбанильнымі злучэннямі, працэсы аднаўлення азаметынаў да другасных амінаў, рэакцыі трохкампанентнай кандэнсацыі араматычных амінаў і амінахіналінаў з альдэгідамі і СН-кіслотамі.

Метады даследавання: сучасныя метады прэпаратыўнай арганічнай хіміі, вылучэння і ачысткі атрыманых прадуктаў, метады элементнага аналізу, 1D і 2D ЯМР-спектраскапіі, мас-спектраметрыі, ІЧ спектраскапіі.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: На аснове працэсаў мультыкампанентнай кандэнсацыі распрацаваны прэпаратыўныя метады атрымання вытворных пірыда[2,3-*g*]хіналінонаў, акрыдзіна[4,3-*c*]акрыдзін-1,9(2*H*,5*H*)-дыенаў, дыметыл акрыдзіна[4,3-*c*]акрыдзін-2,10(2*H*,5*H*)-дыкарбаксілатаў, гідрабенза[*b*][1,10]фенантралін-8(5*H*,7*H*,9*H*)-онаў і метыл гідрабенза[*b*][1,10]фенантралін-9-карбаксілатаў. Упершыню ажыццяўлён сінтэз дваццаці дзвюх новых спірацыклічных вытворных пірыда[2,3-*g*]хіналінонаў, якія змяшчаюць структурныя фрагменты прыродных алкалоідаў. Упершыню ажыццяўлён рэгіянакіраваны сінтэз новых вытворных акрыдзіна[4,3-*c*]акрыдзін-1,9(2*H*,5*H*)-дыонаў і дыметыл акрыдзіна[4,3-*c*]акрыдзін-2,10(2*H*,5*H*)-дыкарбаксілатаў. Упершыню ажыццяўлён рэгіаселектыўны сінтэз вытворных бенза[*b*][1,10]фенантралінона. Вызначаны люмінесцэнтныя характарыстыкі атрыманых вытворных бенза[*b*][1,10]фенантралінона.

Вобласць ужывання: арганічная хімія, хімія прыродных злучэнняў, оптыка.

РЕЗЮМЕ
Жихарко Юрий Дмитриевич

**Синтез и свойства производных пиридо[2,3-*g*]хинолина,
акридино[4,3-*c*]акридина и бензо[*b*][1,10]фенантролина**

Ключевые слова: N¹,N⁵-диарилиденнафталин-1,5-диамины, N,N'-дибензил-*n*-фенилендиамины, пиридо[2,3-*g*]хинолины, акридино[4,3-*c*]акридины, бензо[*b*][1,10]фенантролины, реакция гетероциклизации, трехкомпонентная конденсация.

Цель работы: разработка методов синтеза новых производных хинолина, акридина, фенантролина и поиск путей их практического использования.

Объекты исследования: N¹,N⁵-диарилиденнафталин-1,5-диамины, N,N'-дибензил-*n*-фенилендиамины, пиридо[2,3-*g*]хинолины, акридино[4,3-*c*]акридины, бензо[*b*][1,10]фенантролины.

Предмет исследования: реакции гетероциклизации азометинов β-дикарбонильными соединениями, процессы восстановления азометинов до вторичных аминов, реакции трехкомпонентной конденсации ароматических аминов и аминохинолинов с альдегидами и СН-кислотами.

Методы исследования: современные методы препаративной органической химии, выделения и очистки полученных продуктов, методы элементного анализа, 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК спектроскопии.

Полученные результаты и их новизна: На основе процессов мультикомпонентной конденсации разработаны препаративные методы получения производных пиридо[2,3-*g*]хинолинонов, акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов, диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов, гидробензо[*b*][1,10]фенантролин-8(5*H*,7*H*,9*H*)-онон и метил гидробензо[*b*][1,10]фенантролин-9-карбоксилатов. Впервые осуществлен синтез двадцати двух новых спироциклических производных пиридо[2,3-*g*]хинолинонов, содержащих структурные фрагменты природных алкалоидов. Впервые осуществлен регионаправленный синтез новых производных акридино[4,3-*c*]акридин-1,9(2*H*,5*H*)-дионов и диметил акридино[4,3-*c*]акридин-2,10(2*H*,5*H*)-дикарбоксилатов. Впервые осуществлен региоселективный синтез производных бензо[*b*][1,10]фенантролинона. Определены люминесцентные характеристики полученных производных бензо[*b*][1,10] фенантролинона.

Область применения: органическая химия, химия природных соединений, оптика.

SUMMARY

Zhykharka Yury Dzmitryevich

Aromatic amines in the synthesis of azaheterocyclic binuclear spiro-derivatives of piperidine and N-substituted-1,2,3,4-tetrahydroquinoline

Keywords: N¹,N⁵-diarilidennaphthalene-1,5-diamines, N,N'-dibenzyl-*n*-phenylenediamines, pyrido[2,3-*g*]quinoline, acridic[4,3-*c*]acridines, benzo[*b*][1,10]phenanthrolines, heterocyclization reaction, three-component condensation.

Research target: to develop new methods of synthesizing quinoline, acridine and phenanthroline derivatives and to find new ways of their practical use.

Research object: N¹,N⁵-diarilidennaphthalene-1,5-diamines, N,N'-dibenzyl-*p*-phenylenediamines, pyrido[2,3-*g*]quinolines, acridino[4,3-*c*]acridines, benzo[*b*][1,10]phenanthrolines.

Research subject: reactions of azomethines heterocyclization with β -dicarbonyl, process of azomethines reduction to secondary amines, reactions of three-component condensation of aromatic amines and aminoquinolines with aldehydes and CH-acids.

Research method: contemporary methods of preparative organic chemistry, derivatives disengagement and refinement, elemental analysis method, 1D and 2D NMR-spectroscopy, mass-spectrometry, IR spectroscopy.

Obtained results and their novelty: Based on the multicomponent condensation processes preparative methods for receiving derivatives of pyrido[2,3-*g*]quinolinones, acridino[4,3-*c*]acridine-1,9(2*H*,5*H*)-diones, dimethyl acridino[4,3-*c*]acridine-2,10(2*H*,5*H*)-dicarboxylates, gidrobenzo[*b*][1,10]phenanthroline-8(5*H*,7*H*,9*H*)-ones and methyl gidrobenzo[*b*][1,10]phenanthroline-9-carboxylate were developed. Twenty-two new spirocyclic derivatives of pyrido[2,3-*g*]quinolinones containing structural fragments of natural alkaloids were synthesized for the first time. Regiodirected synthesis of new acridino[4,3-*c*]acridine-1,9(2*H*,5*H*)-diones and dimethyl acridino[4,3-*c*]acridine-2,10(2*H*,5*H*)-dicarboxylates derivatives was carried out for the first time. Regioselective synthesis of benzo[*b*][1,10]phenanthroline derivatives was carried out for the first time. Luminescent parameters of benzo[*b*][1,10]phenanthroline derivatives received were defined.

Application field: organic chemistry, natural product chemistry, optics.

