Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Омский государственный технический университет»

На правах рукописи



Черненко Сергея Александровича

3Н-НАФТО[1,2,3-DE]ХИНОЛИН-2,7-ДИОНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Специальность 1.4.3 Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
Профессор, доктор химических наук
Фисюк Александр Семёнович

Омск - 2026

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ 2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 4
ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. Синтез, свойства и применение антрапиридонов (Литературный обзор) 10
1.1 Исходные соединения для синтеза антрапиридонов. 11
1.2 Синтез антрапиридонов и антрадипиридонов. Реакция Кэмпса. 11
1.3. Реакции антрапиридонов по положению 1 17
1.4. Диазониевые соли 21
1.5. Реакции по положениям 2 и 3 24
1.6 Аннелирование антрапиридонов 27
1.7 Фотохромные свойства антрапиридонов 32
1.8 Фотофизические свойства антрапиридонов 33
1.9 Электрохимические свойства антрапиридонов 35
1.10 Применение антрапиридонов 37
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 42
2.1. Синтез исходных соединений 42
2.2. Синтез 1-тозилантрапиридонов и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов 43
2.3. Реакции 1-тозилантрапиридонов с аминами и азидом натрия. 44
2.4. Замещение тозильной группы в молекуле 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов на *O*-нуклеофилы 50
2.5. Замещение тозильной группы в молекуле 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов на *S*-нуклеофилы 52
2.6. Получение 6-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов 53
2.7. Аннелирование 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов 57
2.8 Синтеза и свойства бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов 61
2.9. Однореакторный синтез замещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов 65
2.10. Получение 1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7]фенантролино [2,1,10,9-*defgh*][2,8]фенантролин-2,8-дионов (тетраазокороненов) 67
2.11. Фотохромизм 1-арилоксизамещенных антрапиридонов 69

2.12. Применение антрапиридонов для визуализация липидных капель в живых клетках. 72

2.13. Аминокислоты на основе антрапиридона как колориметрические зонды для определения Cu^{2+} 75

2.13.1 Оптические свойства и сенсорная способность аминокислот 42-45. 76

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть 85

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 141

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ 142

ПРИЛОЖЕНИЕ 164

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Alk – алкил

Ar – арил

Bu – бутил

ВЗМО – высшая заполненная молекулярная орбиталь

ДМФА – N,N-диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

E_g^{ec} – электрохимическая ширина запрещенной зоны

Et – этил

EtOAc – этилацетат

hv – облучение

IP – потенциал ионизации

J, КССВ – константа спин-спинового взаимодействия

Me – метил

MeCN – ацетонитрил

m.д. – миллионная доля

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

HEPES – (4-(2-гидроксиэтил)пиперазин-1-этансульфоновая кислота

Py – пиридин

PPA – полифосфорная кислота

ТГФ – тетрагидрофуран

ТМС – тетраметилсилан

ТСХ – тонкослойная хроматография

$Ф_{fl}$ – квантовый выход флуоресценции

Δ – кипячение

δ – химический сдвиг

ε – молярный коэффициент светопоглощения

ИК – инфракрасная спектроскопия

д – дублет

д.д – дублет дублетов

с – синглет

уш.с – уширенный синглет

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

λ – длина волны

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. Антрахинон и его производные являются структурной основой для большого количества красителей, пигментов и аналитических реагентов [1, 2]. К числу таких соединений относятся антрапиридоны (3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы), использующиеся как люминесцентные хемосенсоры для определения различных анионов и катионов [2-6], в том числе в живых клетках [6-9]. Они используются как флуоресцентные добавки в полимерных смесях [10], цветные чернила для струйных принтеров и пигменты для красок [11-109]. Производные антрапиридона обладают выраженной биологической активностью. В их ряду найдены вещества, обладающие противовирусной [110] и противораковой [111-115] активностями. Некоторые представители этих соединений, являются ингибиторами киназы 1, регулирующей сигнал апоптоза (ASK1) [116]. Несмотря на их широкое использование, методы получения антрапиридонов не всегда оптимальны, часто протекают в жестких условиях и с низкими выходами. Одним из давно известных подходов к синтезу 1-функциональнозамещенных антрапиридонов является реакция Кэмпса. Однако и она реализована не в полной мере. Например, 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы до недавнего времени получены не были. Количественные данные о спектрах испускания антрапиридонов в научной литературе представлены лишь на немногих примерах. Поэтому разработка новых методов получения, изучение свойств 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов является *актуальной задачей*.

Целью настоящей работы является разработка новых эффективных методов синтеза и изучение свойств антрапиридонов и родственных им бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов, а также поиск в их ряду практически полезных соединений. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие *задачи*:

1) Разработать метод получения 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов на основе N-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)хлорацетамидов и N,N'-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)дихлорацетамидов;

2) Изучить замещение тозильной группы в 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионах на *O*-, *N*- и *S*-нуклеофилы;

3) Изучить замещение тозильных групп в 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионах на *O*-, *N*- и *S*-нуклеофилы;

4) Выявить влияние строения синтезированных соединений на их фотофизические свойства;

5) Исследовать возможность использования синтезированных соединений в качестве клеточных красителей и аналитических реагентов для определения катионов металлов.

Научная новизна и теоретическая значимость. Показано, что взаимодействие N-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)хлорацетамидов и N,N'-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)дихлорацетамидов с р-толуолсульфонатом натрия в присутствии поташа в ДМФА приводит к ранее неизвестным 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионам и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионам.

Установлено, что реакция 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов с *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилами протекает в мягких условиях и приводит к замещению тозильной группы.

Найдены закономерности взаимодействия 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов с нуклеофилами.

Выявлено влияние строения синтезированных соединений на их фотофизические свойства.

Впервые установлено, что 1-фенокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы обладают фотохромными свойствами.

Показано, что взаимодействие 1,7-диаминобензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов с ароматическими альдегидами в РРА при нагревании приводит к ранее неизвестным 4,10-диарил-1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7]фенантролин[2,1,10,9-*defgh*][2,8]фенантролин-2,8-дионам. Изучены их фотофизические, электрохимические и электронные свойства.

Практическая значимость работы.

Разработаны препаративные методы синтеза 1-функциональнозамещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и 1,7-дизамещенных [1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов;

В ряду синтезированных соединений выявлены новые эффективные люминофоры;

Разработаны люминесцентные красители для визуализации липидных капель в живых клетках;

Найдены соединения, проявляющие фототоксическое воздействие по отношению к клеткам карциномы молочной железы человека линии ВТ 474.

Разработаны производные антрапиридона и α-аминокислот, которые можно использовать в качестве аналитических реагентов для селективного и чувствительного фотометрического определения катионов Cu^{2+}, а также для определения катионов Cu^{2+} на уровне ПДК невооруженным глазом.

Разработан способ получения новых производных тетраазакоронена, представляющих интерес в качестве материалов для органической электроники.

Методы исследования. Для установления строения полученных соединений, а также для исследования их свойств использовались методы ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-, УФ- и флуоресцентная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, элементный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1) Способ получения 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона.

2) Способ получения производных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона на основе 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона.

3) Результаты исследований зависимости «структура – фотофизические свойства» для полученных соединений.

4) Дизайн и синтез люминесцентного красителя для визуализации липидных капель.

5) Синтез и изучение свойств фотометрического сенсора на катионы Cu^{2+}.

Личный вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных о существующих методах получения производных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов, экспериментальных исследованиях, относящихся к синтезу,

изучению строения и свойств полученных соединений. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, написании научных статей и представлении полученных результатов на научных конференциях.

Апробация научных результатов.

Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 2020); 12, 13, 14, 15-ая Международная конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2022, 2023, 2024, 2025); Всероссийская конференция «Теоретическая и экспериментальная биофизика» (Пущино, 2023); 7-ая Международная конференция «Северо-Кавказский симпозиум по органической химии» (Ставрополь, 2024); 8-ая Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2024); 11ый Всероссийский форум «ХимБиоSeasons 2025» (Калининград, 2025).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемые в Web of Science и Scopus, 9 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка источников (274 наименований) и приложения. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 25 рисуноков, 68 схем и 22 таблицы.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа по своей цели, задачам и содержанию соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия в пунктах: 1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Благодарности. Автор выражает особую благодарность проф., д.х.н. А.С. Фисюку (ФГАОУ ВО "БФУ им. И. Канта"), за помощь при выполнении работы на

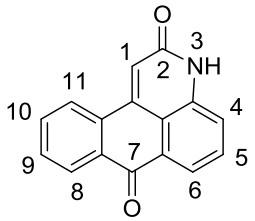
различных её этапах, Т.Ю. Железновой (ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»), Евдокимову С.Н. (ЦНХТ СО РАН) за регистрацию электронных и ЯМР-спектров, к.х.н. Ю. В. Шаталину и В. С. Шубиной (ИТЭБ РАН) за исследования фотоксичности и клеточной локализации красителей, а так же группу д.х.н. А. Г. Львова (ИОХ А.Е. Фаворского СО РАН) за исследования фотохромизма. Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-03-2026-455 от 19 января 2026 года на тему «Флуоресцентные зонды на основе гетероциклических систем для визуализации клеточных структур и процессов»)

ГЛАВА 1. Синтез, свойства и применение антрапиридонов (Литературный обзор)

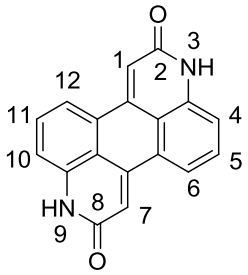
Антрапиридоны представляют собой гетероциклическую систему, состоящую из конденсированных ядер антрона и пиридонона-2 (Рис. 1). Соединения данного класса обычно характеризуются насыщенной яркой окраской и нередко проявляют флуоресцентные свойства. По этой причине антрапиридоны находят широкое применение в качестве красителей для струйной печати и полимерных материалов, а также как флуоресцентные сенсоры для определения различных катионов и анионов. Кроме того, некоторые антрапиридоны проявляют биологическую активность, в частности, противоопухолевые свойства. Также антрапиридоны служат важными промежуточными соединениями для синтеза азакороненов и антранафтиридонов, которые рассматриваются как перспективные материалы для органической электроники.

Первые патенты, относящиеся к красителям на основе антрапиридона, были опубликованы в начале XX века в Германии [117]. В СССР большой вклад в развитие химии антрапиридонов внесли М.В. Казанков [118-130], Л.С. Садченко и В.И. Гудзенко [131-135] в 1970–1980-е годы XX века. С начала 2000-х годов наблюдается заметный всплеск интереса к антрапиридонам: за последние 30 лет опубликовано более 90 патентов, посвящённых красителям на их основе [11-109].

В настоящее время в литературе отсутствуют обзоры, посвящённые синтезу, свойствам и применению антрапиридонов. В настоящем обзоре рассматриваются синтез, фотофизические и электрохимические свойства, а также области применения производных антрапиридона и родственных им бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов (бензодихинолонов) (Рис.1) .



3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион
(антрапиридон)



бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион
(бензодихинолон)

Рисунок 1

1.1 Исходные соединения для синтеза антрапиридонов

Исходными соединениями для синтеза антрапиридонов являются аминоантрахиноны. Они могут быть получены восстановлением соответствующих нитросоединений [136-138]. Некоторые из них являются товарными продуктами и выпускаются в качестве красных или фиолетовых пигментов, например Disperse Red 9 [139], Disperse Red 60 [140] или Solvent Violet 13 [141]. При алкилировании аминоантрахинонов образуются N-алкилзамещенные антрахиноны. Лучшие выходы при алкилировании аминоантрахинонов достигаются при проведении реакции в ДМСО с КОН в качестве основания, причем гидроксид калия рекомендуется брать в 10-кратном избытке по отношению к аминоантрахинону. Реакцию проводят при комнатной температуре в течение 30-60 минут, при увлечении времени реакции выходы снижаются. Алкилирование атома азота находящегося в положениях 1,4,5,8 аминоантрахинонов, как правило, останавливается на стадии моноалкилильного производного. В случае, когда аминогруппа находятся в положениях 2,3,6 или 7 чаще всего образуются диалкиламины. Такое поведение объясняют влиянием карбонила, блокирующего атом азота при введении второй алкильной группы (Схема 1) [142].

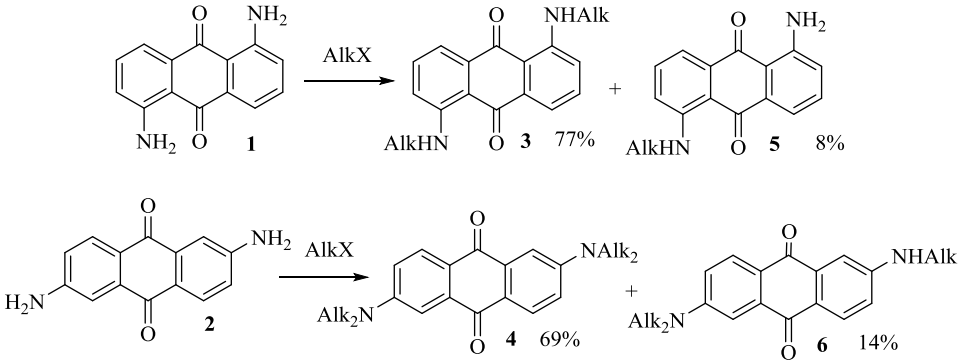


Схема 1

1.2 Синтез антрапиридонов и антрадипиридонов. Реакция Кэмпса

Антрапиридоны чаще всего получают из аминоантрахинонов реакцией Кэмпса. На первой стадии аминоантрахиноны **7** ацилируют с образованием амидов **8**, которые затем циклизуют действием оснований [143] (Схема 2).

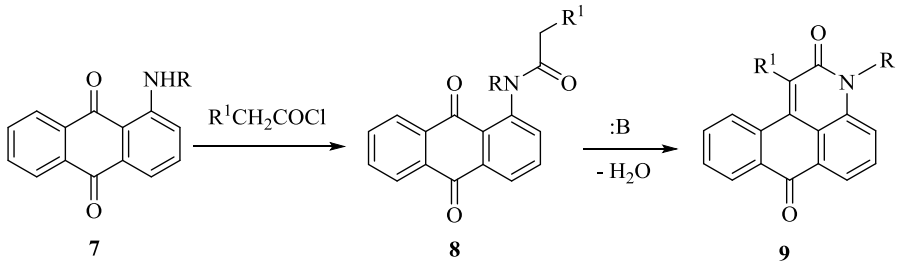


Схема 2

Ацилирование аминоантрахинонов хорошо изучено [144-148]. Для диамноантрахинонов **10** разработаны методы селективного введения ацетильной группы. Так, при нагревании 1-амино-4-метиламиноантрахинона **10** с уксусным ангидридом в отсутствии кислотного катализатора ацилирование протекает практически мгновенно по незамещённой аминогруппе, с образованием 1-ацетиламино-4-метиламиноантрахинона **11**. Ацилирования метиламиногруппы даже при длительном нагревании в этих условиях не наблюдается. При добавлении минеральной кислоты реакция приводит к диацетильному производному **12**, которое в условиях щелочного гидролиза, превращается в 1-амино-4-ацетилметиламиноантрахинон **13** при комнатной температуре [119] (Схема 3).

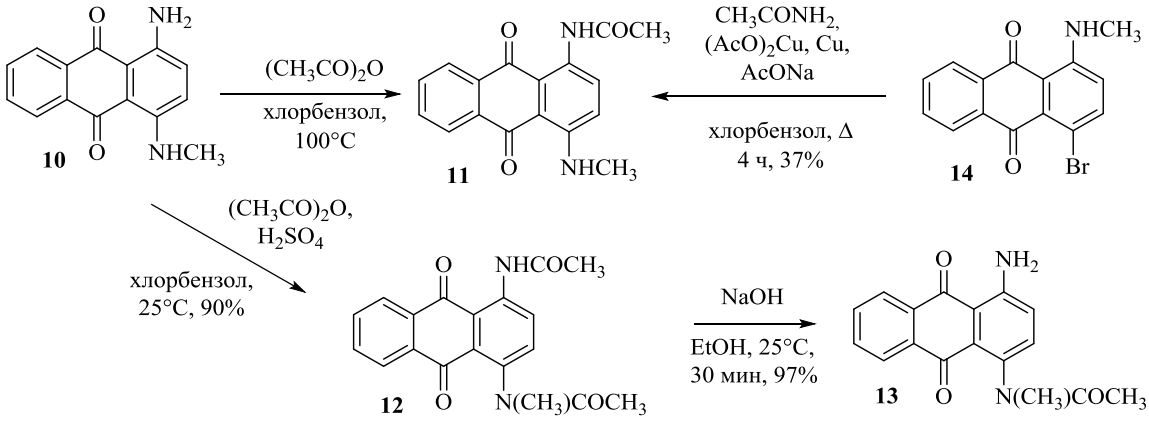
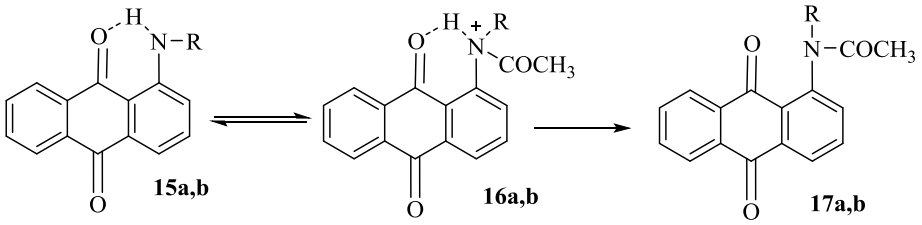


Схема 3

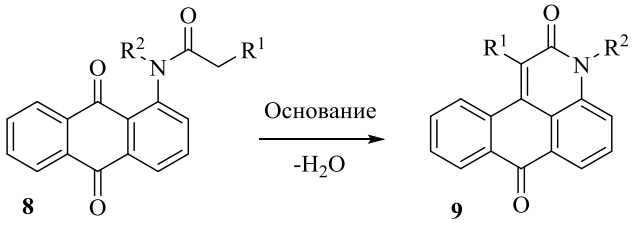
Необходимо отметить, что атом водорода N-H первичной и вторичной аминогруппы соединений **15a,b** включены во внутримолекулярную водородную связь (Схема 4) [144]. Более высокая скорость ацилирования первичного амина **15a** объясняется тем, что отрыв протона в интермедиате **16a,** приводящий к амиду **17a,** протекает намного быстрее по сравнению со стерически затрудненным интермедиатом **16b** (Схема 4) [119].



a R = H; **b** R = CH_3

Схема 4

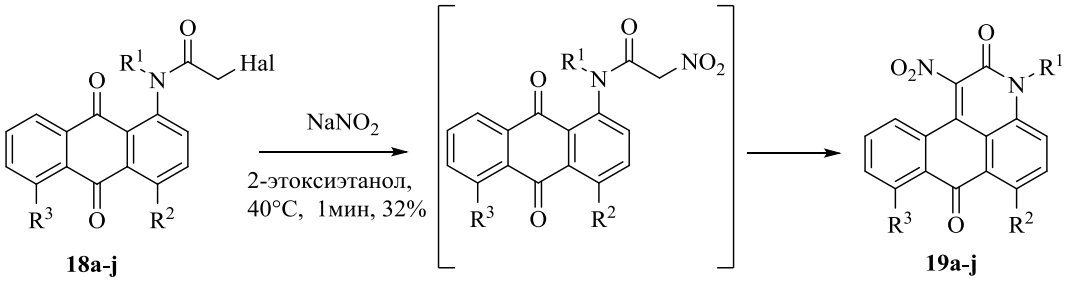
После ацилирования аминоантрахинона проводят циклизацию в присутствии основания. Обычно такая циклизация протекает под действием щелочи при температуре 60 - 150°C в спиртах или апротонных полярных (ДМФА, ДМСО, N-метилпиролидон) растворителях в течение 1-15 часов с хорошими выходами [97, 100, 119, 120, 149-151]. Этим методом могут быть получены как 1-алки- и 1-арилзамещенные, так и незамещенные по положению С(1) антрапиридоны-2. Таким образом получают подавляющее большинство красителей на основе антрапиридона [11-109, 152-153]. Электроноакцепторные заместители в α-карбамаильном положении облегчают циклизацию в соответствующие антрапиридоны [143, 154]. Если ацетамид содержит сильные электроотрицательные заместители, например COR, COOR или CN, то для циклизации достаточно более слабого основания, такого как CH_3COONa или K_2CO_3 [14, 98, 111, 155-157] (Схема 5).



R^1 = H, Alk, Ar, COR', COOR', COOH, CN;
R^2 = H, Alk, Ar

Схема 5

При действии нитрита натрия на галогенацетамиды **18a-j** в 2-этоксиэтаноле (Схема 6) [117, 153] протекает замещение галогена на нитрогруппу и последующая быстрая циклизация образующегося нитропроизводного в 1-нитроантрапиридон **19a-j**.



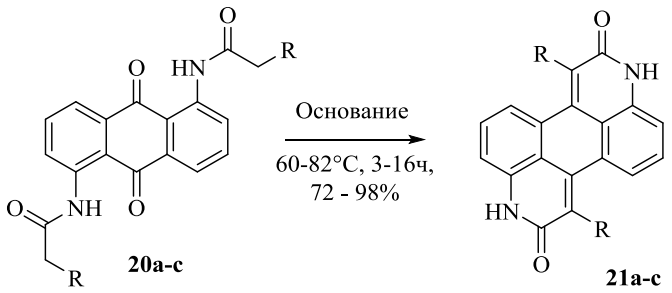
18a-j **19a-j**

18a,19a $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$; **18b**,**19b** $R^1 = CH_3$, $R^2 = Cl$, $R^3 = H$; **18c**,**19c** $R^1 = CH_2CH_3$, $R^2 = R^3 = H$; **18d**,**19d** $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = Br$; **18e**,**19e** $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = OH$; **18f**,**19f** $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = Cl$; **18g**,**19g** $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = OH$; **18h**,**19h** $R^1 = CH_2CH_3$, $R^2 = OH$, $R^3 = H$; **18i**,**19i** $R^1 = CH_2CH_3$, $R^2 = Cl$, $R^3 = H$; **18j**,**19j** $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = OH$; **18a,h-j** Hal = Cl; **18b-g** Hal = Br

Схема 6

Циклизацию в антрапиридоны можно осуществить с использованием микроволнового излучения, однако это не приводит к повышению выхода [158].

Для синтеза бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов также используется реакция Кэмпса. Циклизацию амидов **20a-c** проводят при действии таких основание как DBU, *трет*-бутилат калия в ацетонитриле или *трет*-бутиловом спирте при нагреве в течение 3-16 часов (Схема 7) [152, 159 - 161].



20a-c **21a-c**

a R = CN; **b** R = 2-Th; **c** $R = C_6H_5$

Схема 7

Циклизацией хлорацетамидов **22**,**23** под действием основания в спирте можно получить 1-хлорзамещенные антрапиридоны (Схема 8). Количественные выходы 1-галоенантрапиридонов достигаются при наличии алкильного заместителя у атома азота амидной группы [161]. В случае вторичных хлорацетамидов, способных к депротонированию атома азота, выходы оказываются существенно ниже [112].

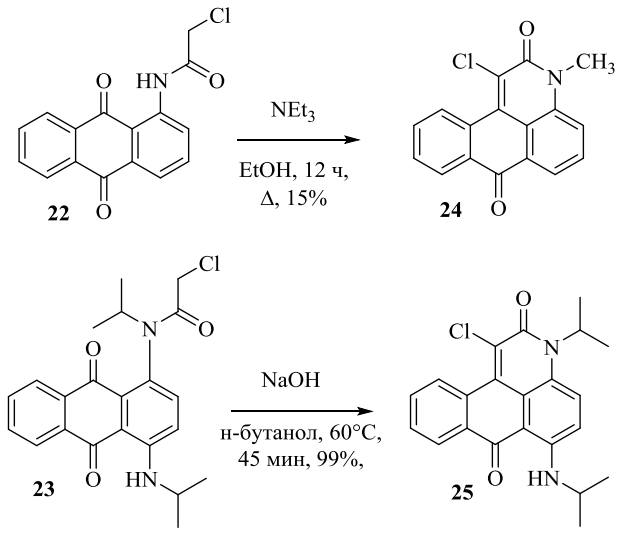
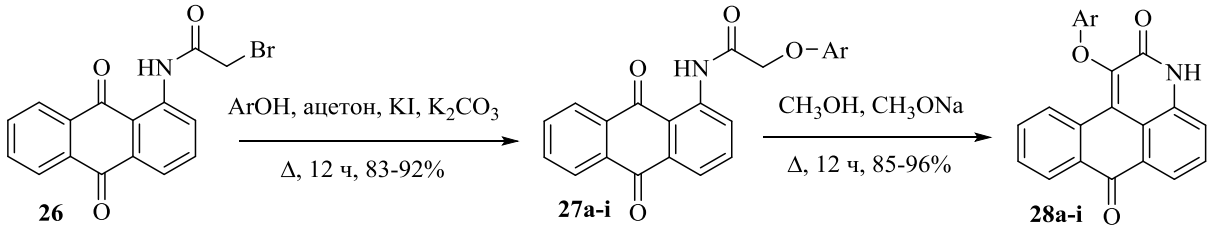


Схема 8

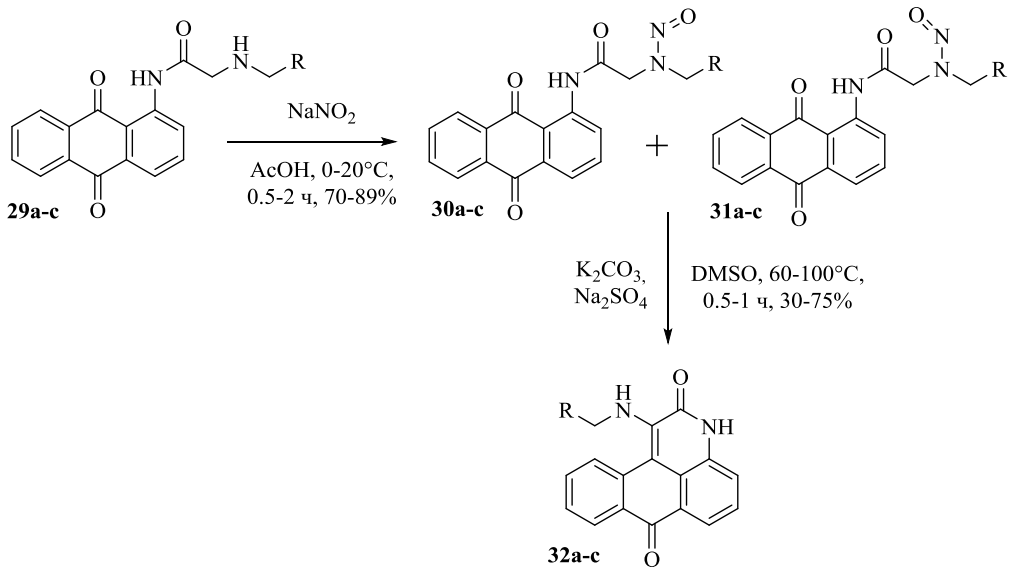
При действии на бромацетамид **26** фенолов в присутствии безводного карбоната калия в ацетоне протекает замещение атома брома на фенокси-группу. Последующая циклизация феноксиацетамидов **27a-i** в антрапиридоны-2 **28a-i** протекает при кипячении в растворе метанола, содержащем метилат натрия [162] (Схема 9).



a Ar = C_6H_5; **b** Ar = 4-CH_3CO-C_6H_4; **c** Ar = 4-Br-C_6H_4; **d** Ar = 4-NO_2-C_6H_4; **e** Ar = 3-Cl-4-CH_3-C_6H_3; **f** Ar = 2,4,6-$(Br)_3$-C_6H_2; **g** Ar = 2,4,6-$(Cl)_3$-C_6H_2; **h** Ar = 3,5-$(CF_3S)_2$-C_6H_3; **i** Ar = 2,3,4,5,6-F_5C_6

Схема 9

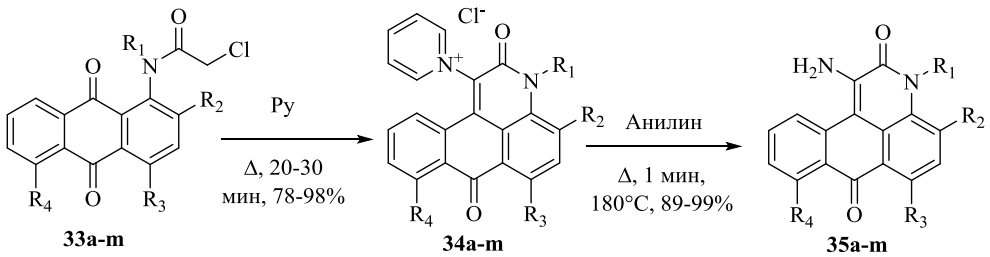
1-Аминозамещенные антрапиридоны получить с помощью циклизации Кэмпса не удается. В этом случае соответствующий амин предварительно нитрозируют и затем проводят циклизацию в мягких условиях (Схема 10). Реакция сопровождается разложением нитрозаминов **30a-c** и **31a-c** с образованием 1-аминоантрахинонов **32a-c** [6, 163].



a R = Me; **b** R = Ph; **c** R = $CH_2N(CH_3)_2$

Схема 10

Для получения 1-амиантрапиридонов **29a-m**, содержащих при C(1) первичный атом азота, используется другой подход, основанный на взаимодействии пиридина с хлорацетамидами **33a-m** при нагревании в бутаноле, приводящем к солям пиридиния **34a-m**. При нагревании этих соединений в высококипящих ароматических и алифатических аминах (анилин, толуидины, морфолин, гексиламин) протекает раскрытие пиридиниевого цикла с образованием 1-аминоантрапиридонов с количественными выходами (98-99%) (Схема 11). Использование других оснований, например, щелочей, дает плохие результаты по причине конденсации продуктов расщепления пиридинового кольца [4, 8, 9, 127, 161, 164].



a $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; **b** $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; **c** $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = CH_3$; **d** $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = OH$; **e** $R^1 = 4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; **f** $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = NH(4\text{-}CH_3C_6H_4)$; **g** $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = NH(2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2)$; **h** $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = NHCOC_6H_5$; **i** $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = Br$; **j** $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = Br$; **k** $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = NHC_6H_5$; **l** $R^1 = 4\text{-}CH_3C_6H_4$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = NH(4\text{-}CH_3C_6H_4)$; **m** $R^1 = CH(CH_3)_2$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = NHCH(CH_3)_2$

Схема 11

Аналогичным образом получают бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионы **38a-b** и **41a-b**. Следует отметить, что циклизацию хлорацетамидов **36a-b**, **39a-b** не содержащих алкильных групп при атоме азота следует проводить не в пиридине, а в смеси пиридин – вода. Причина этому плохая растворимость. Добавление воды позволяет увеличить растворимость и провести циклизацию с образованием соединений **37a-b** или **40a-b**. Расщепление двух пиридиновых циклов происходит труднее. Если пиридиниевую соль **34** достаточно нагреть в аналине до кипения, то дипиридининиевые соли **37, 40** требуют кипячения в течение 3 часов (Схема 12) [129, 7].

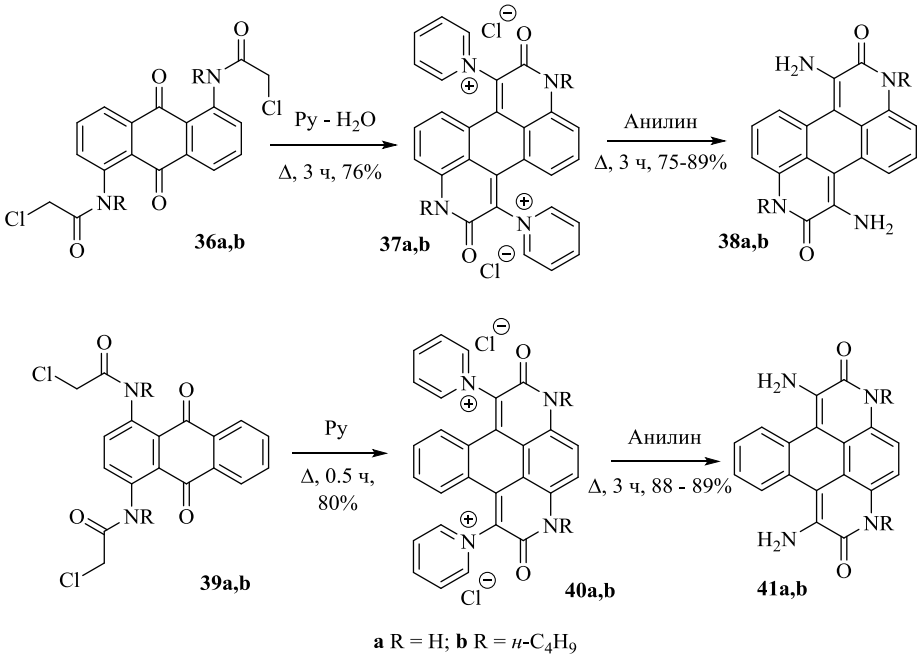


Схема 12

1.3 Реакции антрапиридонов по положению 1

Антрапиридон представляет собой систему с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. В работе [123] сообщалось, что по электроноакцепторным свойствам антрапиридон-1-ильный остаток сопоставим с 2,4-динитрофенильным. Поэтому антрапиридоны способны замещать атом водорода в первом положении. Так, при нагревании антрапиридона **42** с цианистым натрием в этиленгликоле образуются соответствующие нитрилы с количественными выходами. Аналогично, при нагревании антрапиридона **42** с

гидроксидом натрия в растворе диоксан – вода образуются гидроксипроизводные **44** [120, 165] (Схема 13).

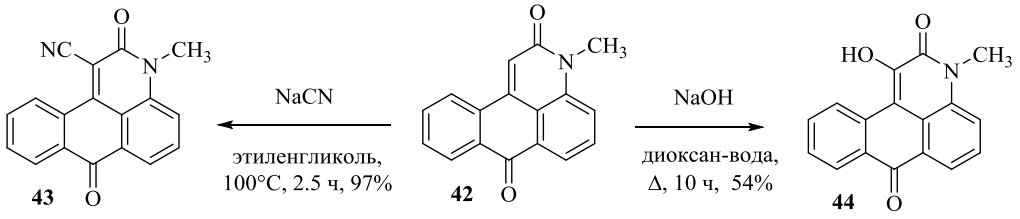


Схема 13

Следует отметить, что антрапиридоны **45,** с незамещенным атомом азота, с NaOH не реагируют, вследствие лактим-лактамной таутомерии, приводящей в щелочной среде к пиридоляту **46** (Схема 14), не способному реагировать с нуклеофилами [120, 130].

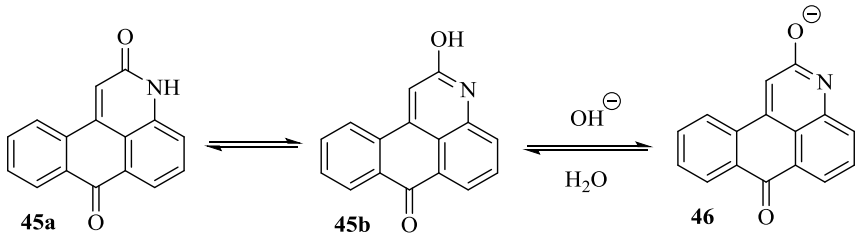
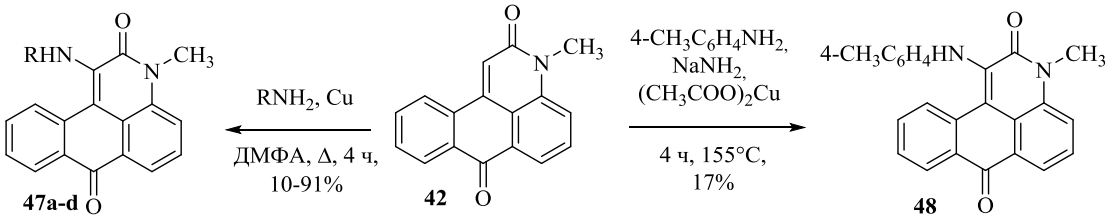


Схема 14

Незамещённые по положению С(1) антрапиридоны взаимодействуют с алифатическими аминами в условиях сольволиза или в DMF в присутствии меди, образуя 1-алкиламинопроизводные (Схема 15) в течение 4 часов. Эффективность процесса существенно зависит от структуры амина, так при реакции с пиперидином выход составляет всего 10%, а с циклогексиламином – 91%. Увеличение времени реакции приводит к осмолению без повышения выхода. Активность аминов, вероятно, связана с устойчивостью их комплексов с медью. В отсутствии меди реакция идёт медленно и с плохими выходами. Ароматические амины в этих условиях не реагируют, однако вступают в реакцию при добавлении амида натрия, что обусловлено образованием более нуклеофильных ариламидов натрия, выходы при этом, однако, оказываются низкими [120].



a R = *н*-C_4H_9; **b** R = *н*-C_6H_{13}; **c** R = *н*-$C_{18}H_{37}$; **d** R = $C_6H_{11}NH$

Схема 15

Придиниевую соль **34** можно восстановить до антропиридона **49** при действии гидросульфита натрия (Схема 16). При кипячении соединения **34m** в нитробензоле или при действии на него этилата натрия в спирте при нагревании протекает замещение пиридиниевой группы с образованием 1-хлор- или 1-этоксиантрапиридонов **50** или **51**. Выходы продуктов **50** и **51** не велики и составляют 54 и 65%, соответственно [161].

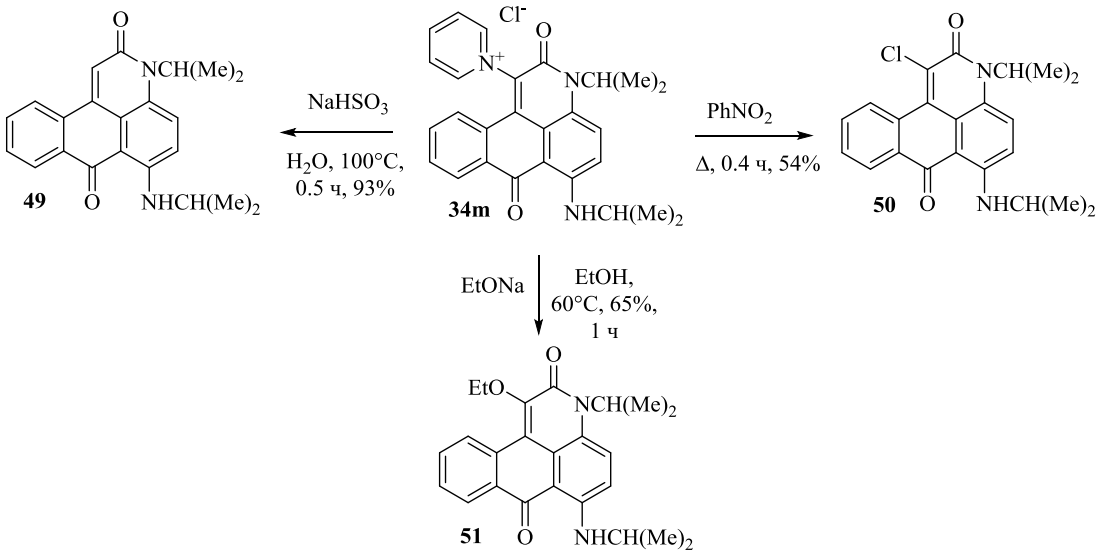
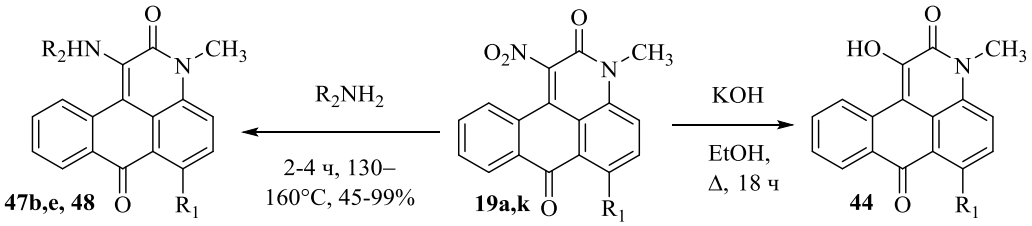


Схема 16

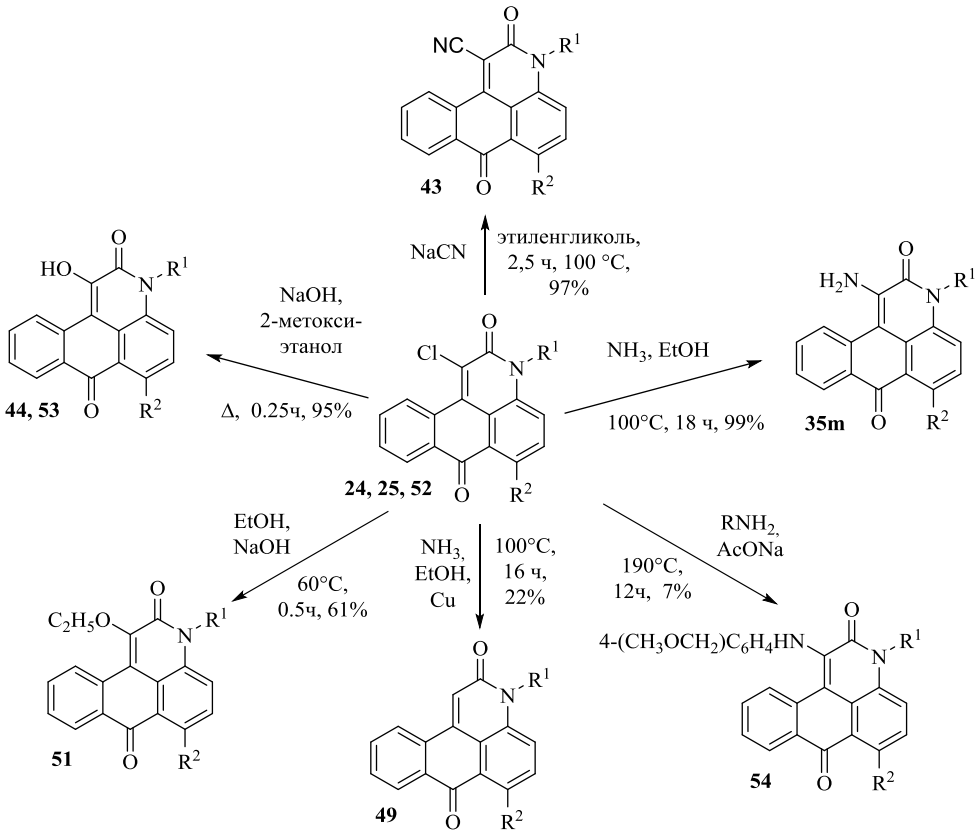
1-Нитроантрапиридоны **19** также способны к нуклеофильному замещению нитрогруппы. Как правило, замещение протекают в жестких условиях. Так, реакции с алифатическими аминами [166, 120] идут в условиях сольволиза, требует нагревания до 130-175°C в течение нескольких часов и приводят к аминопроизводным **47b,e, 48.** При длительном кипячении 1-нитроантрапиридоны **19a,k** со спиртовой щелочью превращаются в 1-гидропроизводные **44** [117] (Схема 17).



44 R_1 = H; **19a** R^1 = H; **19k** R^1 = Br; **47b** R^1 = H, R^2 = н-C_6H_{13}; **47e** R_1=Br, R_2 = н-C_4H_9; **48** R^1 = H, R^2 = 4-$CH_3C_6H_4$;

Схема 17

Для 1-хлор-антрапиридонов **24,25,52** было изучено замещение хлора на *O*- и *N*- и *C*-нуклеофилы. Кипячение соединений **24,52** с гидроксидом натрия в 2-метоксиэтаноле приводит к гидроксизамещенным антрапиридонам **44,53** с хорошими выходами. При нагревании соединения **25** с гидроксидом натрия в этаноле удается получить 1-этоксиантрапиридон **51** (Схема 18). Аналогично, при нагревании соединения **24** с NaCN в этиленгликоле образуются нитрилы **43** с количественным выходом [120, 130]. Для замещения хлора в 1-хлорантрапиридоне **25** на аминогруппу, требуется его нагревание в запаянной ампуле со спиртовым аммиаком при температуре в 100 °C в течение 18 часов. Выходы соединений **35m** количественные. При проведении этой реакции в присутствии меди, из реакционной смеси с выходом 22% был выделен антрапиридон **49** [161, 117]. Реакция соединения **52** с ароматическими аминами протекает с большим трудом (190 °C, AcOK, 12 часов) с низким выходом (7%) продукта **54** [112] (Схема 18).

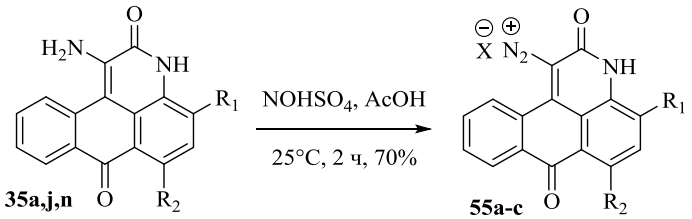


24,43,44 $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$; **25,35m,49,51,53** $R^1 = N(CH_3)_2$, $R^2 = NH(CH(CH_2)_2)$; **52,54** $R^1 = R^2 = H$

Схема 18

1.4 Диазониевые соли

Соли диазония **55a-c** получают действием нитрозилсерной кислоты на 1-аминоантрапиридоны **35a,j,n** и выделают в виде гидросульфатов, перхлоратов и борфторидов (Схема 19) [121-123].



35a,55a $R^1 = R^2 = H$; **35j,55b** $R^1 = CH_3$, $R^2 = Br$; **35n,55c** $R^1 = H$, $R^2 = Cl$

Схема 19

Диазониевые соли, содержащие у атома азота пиридонового цикла заместитель представляют собой устойчивые кристаллические вещества, обладающие интенсивной красной окраской. Такие физические свойства можно

объяснить внутримолекулярный перенос заряда диазониевой группы на гетероциклический атом азота (Схема 20).

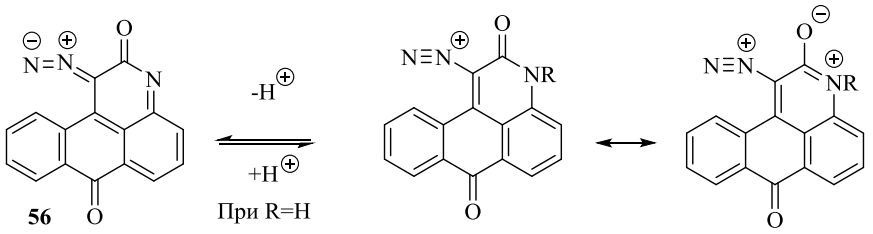
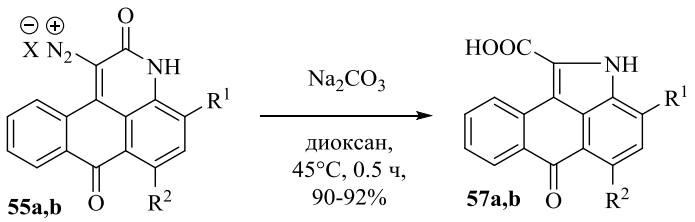


Схема 20

Незамещенные у атома азота соли **55a**,**b** при растворении в воде медленно претерпевают перегруппировку Вольфа с сужением гетероцикла, превращаясь в кислоты **57a,b**. Этот процесс ускоряется под действием щелочей, нагревания и освещения дневным или УФ светом. В сильнощелочной среде реакция протекает мгновенно, но сопровождается образованием большого количества примесей, преимущественно 1-оксиантрапиридона. Для повышения выхода соединений **57** используют мягкие основания, такие как ацетаты или карбонаты щелочных металлов [121-123] (Схема 21).



a $R^1 = R^2 = H$; **b** $R^1 = CH_3$, $R^2 = Br$

Схема 21

Делокализация заряда диазониевой группы в солях понижает их электрофильность, в результате чего они проявляют относительно низкую активность в ионных реакциях, и высокую в гомолитических. Так при взаимодействии солей 1-диазоантрапиридонов со спиртами происходит восстановительное элиминирование диазогруппы, а 1-алкоксиантрапиридон не обнаруживается (Схема 22). В свою очередь, превращение диазониевых солей в кислой среде приводит к 1-гидроксипроизовдному с выходом всего лишь 43%.

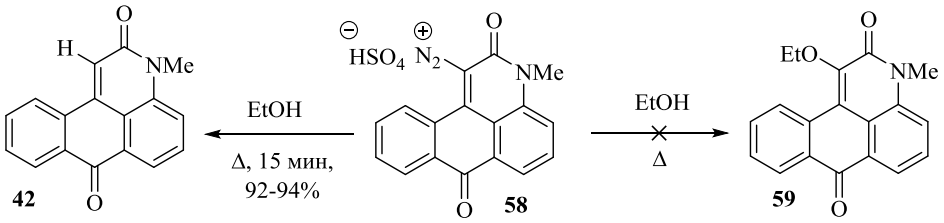
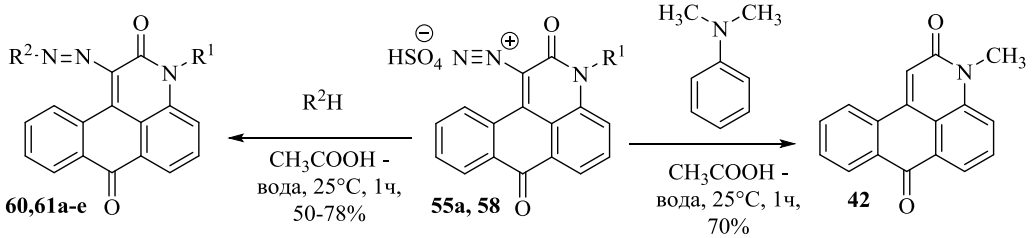


Схема 22

Азосочетание солей **55a, 58** с β-нафтолом и СН-кислотами в уксусной кислоте даёт продукты **60,61** с выходом 50-78%, а в случае N,N-диметиланилина, основным продуктом реакции соли **58** оказывается N-метилантрапиридон **42** (Схема 23) [123].



55a,60 R^1 = H; **58,61** R^1 = CH_3

a R^2 = В-нафтол; **b** R^2 = ацетоуксусный эфир; **c** R^2 = анилид ацетоуксусного эфира; **d** R^2 1-фенил-метилпиразол-5-он; **e** R^2 = N,N-диэтил-м-толуидин

Схема 23

При взаимодействии 1-диазоантрапиридонов с *O*-нуклеофилами формируются донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда типа $[ArN_2]+ \leftarrow B^-$ (B = OCH_3, OC_6H_5). Кроме того, 1-диазоантрапиридоны способны образовывать координационные комплексы и с нуклеофилами, не способными выступать в качестве стабильных анионов. Например, при взаимодействии с пиридином в неводной среде образуется координационный комплекс состава $[ArN_2Py]^+X^-$ (X =HSO_4^-, BF_4^-, ClO_4^-) [122].

Диазогруппа в солях **58** замещается анионами I^-, Br^-, Cl^-, NO_2^- и CN^- без участия медных катализаторов. Несмотря на то, что замещение на Cl^- обычно требует меди (реакция Зандмайера), соли **58** неожиданно эффективно (выход 78%) реагируют с NaCl без катализатора (Схема 24). Установлено, что процесс проходит через стадию образования промежуточного хлорида диазония, который в растворе или в твёрдом виде превращается в 1-хлор-N-метилантрапиридон **24a**. Замещение диазогруппы на атом хлора имеет радикальный характер [123].

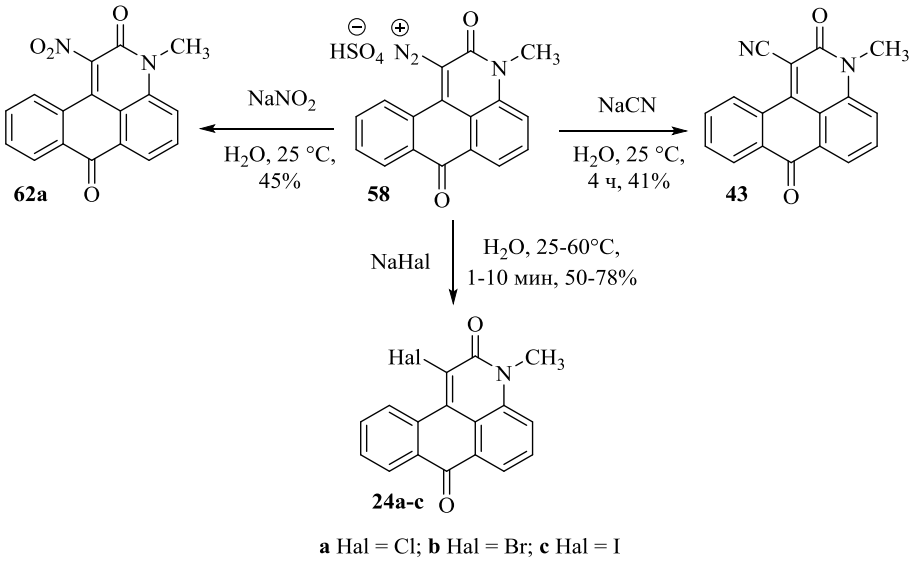


Схема 24

1.5 Реакции по положениям 2 и 3

Антрапиридоны, не содержащие у атома азота заместитель, часто обладают невысокой растворимостью в органических растворителях, что может затруднить процедуру их синтеза и очистки, а также ограничить практическое применение. Для повышения растворимости их алкилируют по амидной группе пиридонового цикла. Чаще всего, эта реакция протекает по 2 направлениям: по атому азота (**63)**, и по атому кислорода (**64)** (Схема 25). Еще сильнее задача осложняется в случае, если антрапиридон содержит в положении С(1) первичную аминогруппу.

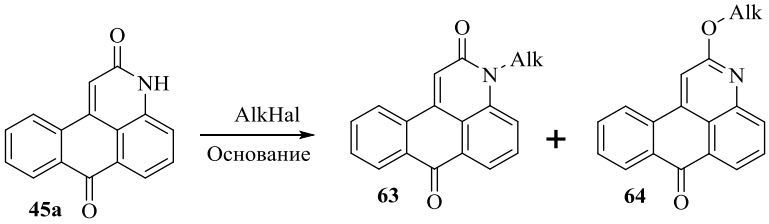


Схема 25

При алкилировании галогеналканами в ДМСО в присутствии K_2CO_3 или в условиях межфазного катализа (NMe_4OH, NBu_4HSO_4), выход *N*-алкилированного антрапиридона обычно не превышает 50% [167, 5], а иногда и вовсе, основным оказывает продукт *O*-алкилирования [160], как например в случае соединения **65** (Схема 26) [168]. Наилучшие результаты достигаются при проведении алкилировании в водной среде в присутствие большого количества NaOH и четвертичной соли $NMe_3Bn^+Cl^-$. Процесс проводят при кипячении суспензии

соединения **35a** в течение 1.5-5 часов. В таких условиях удается проалкилировать 1-аминоантрапиридон **35a** селективно по амидному атому азота с выходом 88% [169].

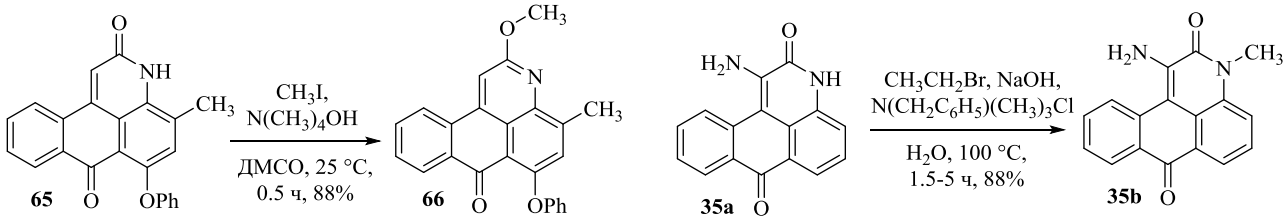


Схема 26

К сожалению, селективно провести эту реакцию для 1,7-диаминоантрадипиридонов **38a** и **41a** не удается. В присутствии $NMe_3Bn^+Cl^-$, в H_2O–Py при 100 °C в течение 5 часов, выходы продуктов алкилирования **38c** и **41c** не превышают 25% (Схема 27) [169].

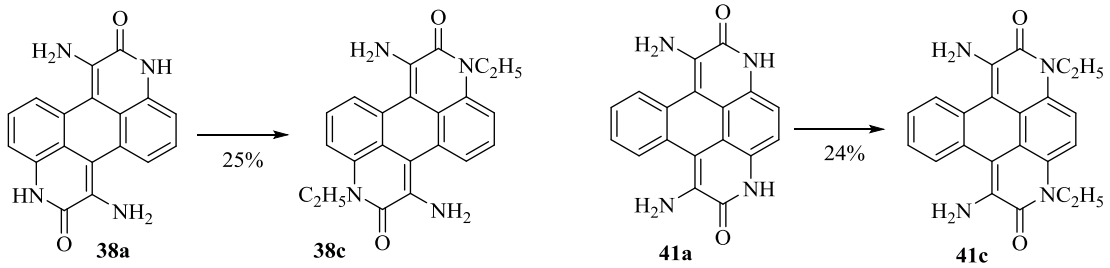
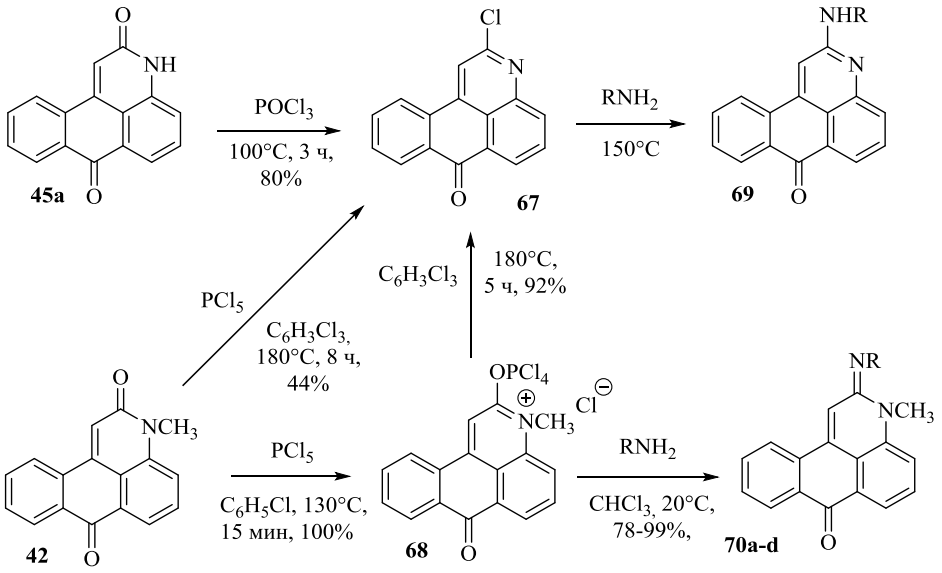


Схема 27

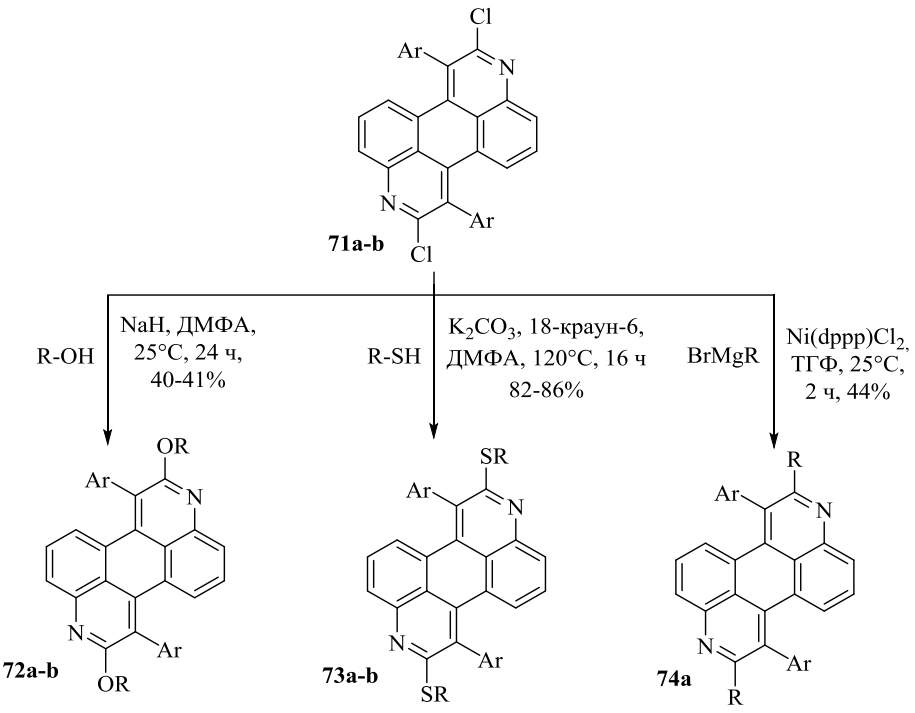
Антрапиридон **45a** при нагревании **с** пентахлоридом или оксихлоридом фосфора даёт 2-хлорантрапиридин **67**. Интересно отметить, что обработка *N*-метилантрапиридона **42** пентахлоридом фосфора при нагревании до 180°C сопровождается деметилированием и так же приводит к хлорпроизводному **67**. При более низкой температуре (130°C) с количественным выходом образуется соединение **68**. Соль **68** относительно стабильна, медленно гидролизуется на воздухе. При нагревании с водой она растворяется, а из раствора быстро выпадает исходный *N*-метилантрапиридон **42**. При нагревании в сухом трихлорбензоле соль **68** разлагается с образованием 2-хлороантрапиридина **67**. С аминами 2-хлороантрапиридина **67** взаимодействует при нагревании, с образованием 2-аминоантрапиридина **69**, а соединение **68** уже при комнатной температуре, превращается в 2-иминопроизводные **70a-d** [159, 170, 171] (Схема 28).



a R = 2-$CH_3C_6H_4$; **b** R = C_6H_5, **c** R = H, **d** R = CH_2CH_2OH

Схема 28

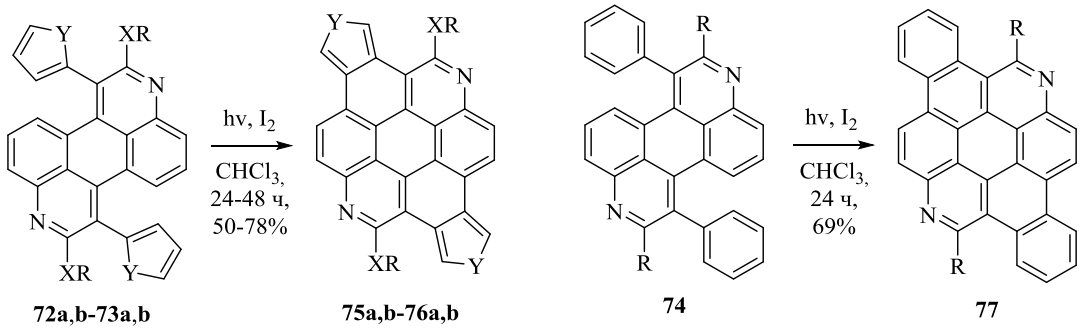
Для повышения растворимости 2,8-дихлорбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолинах **71a-b** вводили в реакцию с 2-этилгексиловым спиртом, с 2-этилгексил меркаптаном в ДМФА в присутствии оснований, а также с 2-этилгексилмагний бромидом в ТГФ в присутствии дихлор[1,3-бис(дифенилфосфино)пропан]никеля. Продукты **72a,b, 73a,b и 74a** были получены с выходами 40-86% [172] (Схема 29).



a Ar = Ph; **b** Ar = Th;
R = 2-Этилгексил

Схема 29

Соединения **72**–**74** в хлороформе в присутствии каталитических количеств йода при облучении УФ светом в течение 24 часов (реакция Мэллори) превращались в производные диазокороненов **75-77** с выходами 50-78%, которые были использованы как материалы для органической электроники (Схема 30) [152, 160, 172].



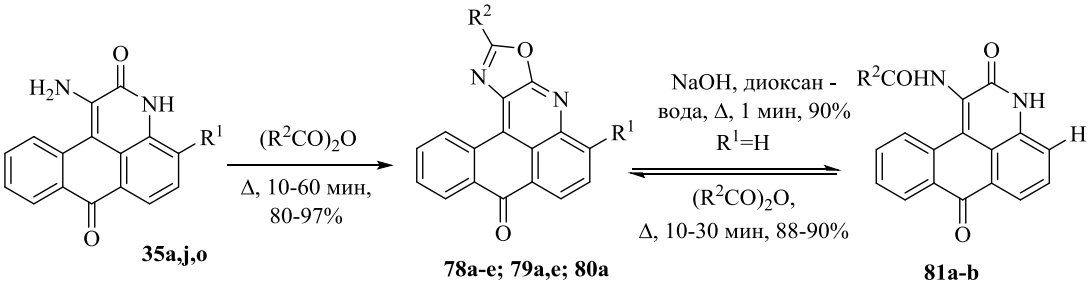
72a,**b-73a**,**b** **75a**,**b-76a**,**b** **74** **77**

72,75 X = O; **73,76** X = S; **a** Y = CH=CH; **b** Y = S;
R = 2-Этилгексил

Схема 30

1.6 Аннелирование антрапиридонов

При нагревании 1-аминоантрапиридонов **35** с ангидридами кислот образуются оксазолоантрапиридины **78-80**. Вместо ангидридов карбоновых кислот могут быть использованы хлорангидриды или сами кислоты в присутствии $POCl_3$ и PCl_5. Соединения **78-80** подвергаются гидролизу при действии водных растворов кислот или щелочей с образованием 1-ациламиноантрапиридонов **80**, которые при обработке ангидридами кислот или при термической дегидратации способны вновь превращаться в оксазолоантрапиридины **78-80** (Схема 31) [124].



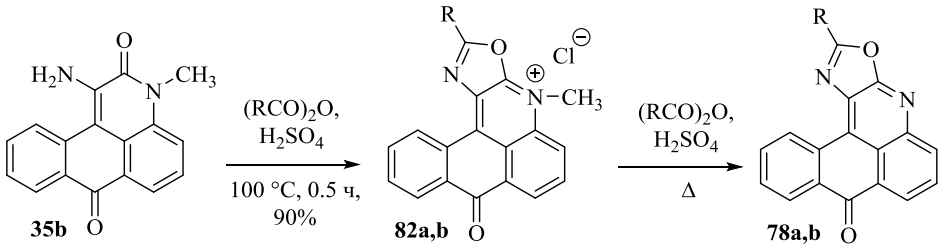
35a,j,o **78a-e; 79a,e; 80a** **81a-b**

35a R^1 = H,
35j R^1= CH,
35o $R^1 = C_6H_{11}$

78 R^1 = H; **79** R^1= CH_3; **80** $R^1 = C_6H_{11}$
a $R^2 = CH_3$; **b** $R^2 = C_6H_5$; **c** $R^2 = C_2H_5$; **d** $R^2 = C_3H_7$; **e** $R^2 = C_6H_{11}$

Схема 31

При взаимодействии 1-амино-N-метилантрапиридона **35b**, замещенного по атому азота, с ангидридами кислот так же образуются оксазолоантрапиридиниевые соли **82,** которые при нагревании отщепляют метильную группу (Схема 32).

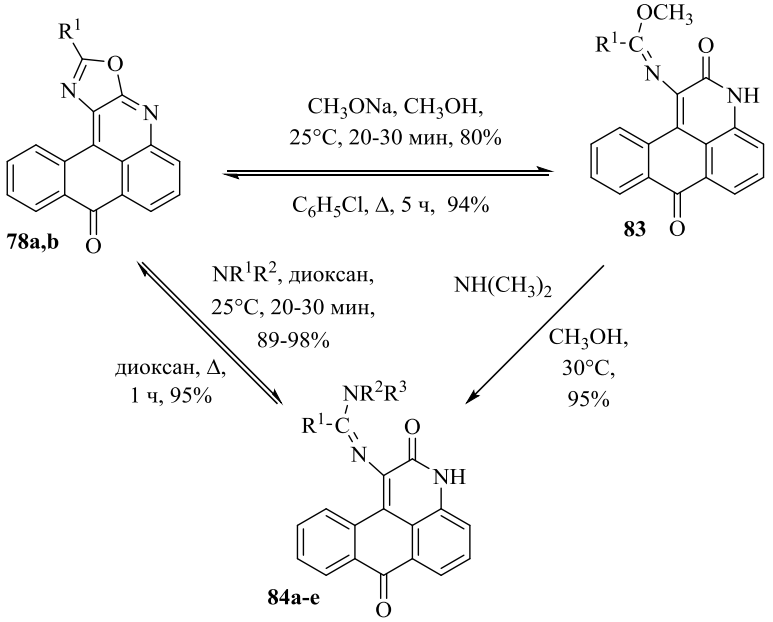


35b **82a,b** **78a,b**

a R = CH_3; **b** R = Ph

Схема 32

Оксазолы **78** при действии алкоголятов или аминов при комнатной температуре превращаются в имидаты **83** и амидины **84a-e.** При кипячении этих соединений в хлорбензоле или диоксане протекает обратная реакция с образованием оксазолоантрапиридинов **78,** проводя. Имидаты **83** могут взаимодействовать с аминами в мягких условиях, давая амидины (Схема 33) [124].

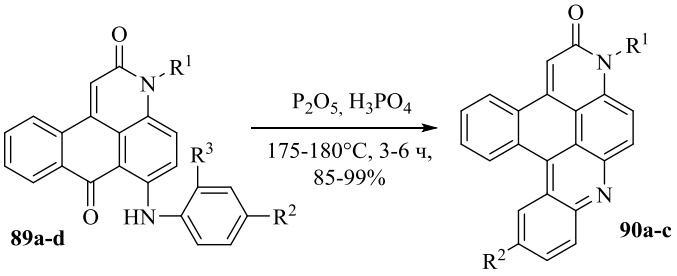


78a,b **83** **84a-e**

78a, 83 $R^1 = CH_3$; **78**,**84b** $R^1 = C_6H_5$
84a $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$; **84b** $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$; **84c** $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_{11}$, $R_3 = H$; **84d** $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$, $R_3 = H$; **84e** $R^1 = C_6H_5$, $R_2 = R_3 = CH_3$

Схема 33

6-Ариламиноантрапиридоны при нагревании в полифосфорной кислоте превращаются в трибензо[*c*,*f*,*lmn*][2,9]фенантролин-6(7*H*)-оны **90a-c** (Схема 34).



89a $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$; **89b** $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$; **89c** R^1 = 4-*и*-BuC_6H_4, R^2 = *и*-Bu, $R^3 = H$; **89d** $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; $R^3 = COOH$

90a $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; **90b** $R^1 = R^2 = CH_3$; **90c** R^1 = 4-*и*-BuC_6H_4, R^2 = *и*-Bu;

Схема 34

Аналогичным образом, из соответствующей пиридиниевой соли **34f** получают 5-аминотрибензо[*c*,*f*,*lmn*][2,9]фенантролин-6(7*H*)-он **92** (Схема 35) [125]. Обычно, введение аминогруппы в пиридоновый цикл приводит к значительному усилению флуоресценции [164], однако в случае соединения **92** наблюдается обратный эффект - флуоресценция угасает.

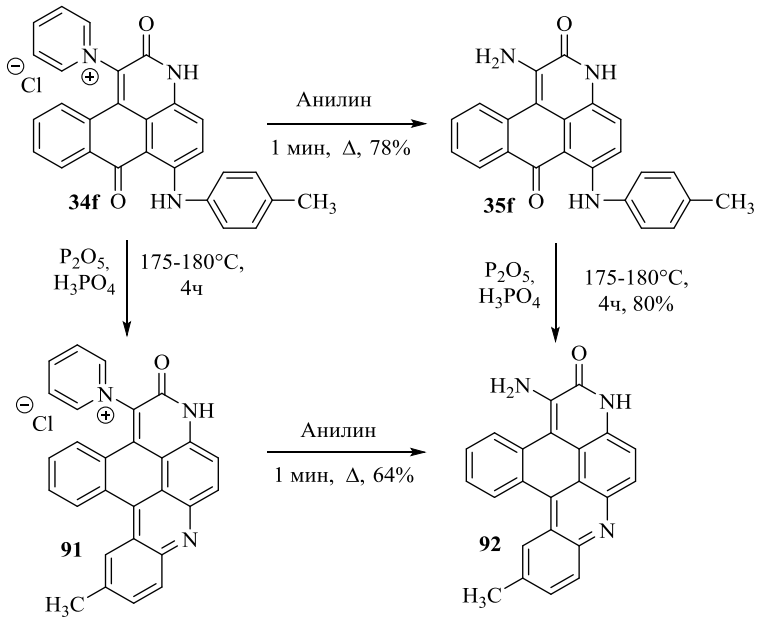


Схема 35

В ряду антрапиридонов аннелированных пиримидиновым циклом найдены соединения, проявляющие противоопухолевую активность способные преодолевать множественную лекарственную устойчивость [114], а так же красители для полимерных материалов [99]. Квантовый выход флуоресценции некоторых представителей достигает 0.98 [173]. Для их получения используют два основных подхода. Первый основана на аннелировании производных 6-амино- или

8-амино-7*H*-бензо[*e*]перимидин-7-онов **93** или **94** пиридоновым циклом, как показано на схеме 36, а второй на аннелировании антрапиридонов (Схема 36) [164].

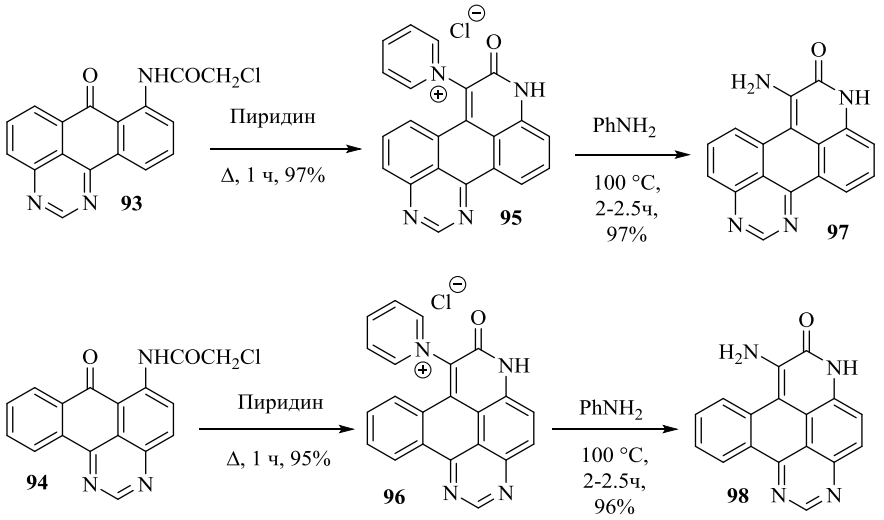


Схема 36

Пиримидиновый цикл в соединении **101** строят действием ДМФА и $POCl_3$ на 6-аминоантрапиридон **99** с последующей обработкой ацетатом аммония образующейся амидиниевой соли **100** (Схема 37) [126].

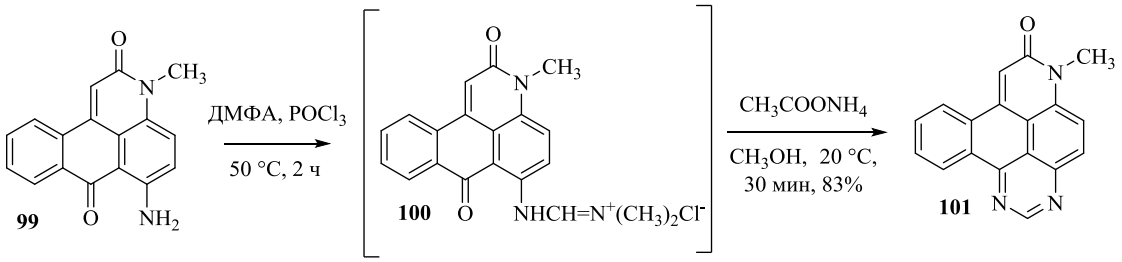


Схема 37

Полученный таким образом бензо[*e*]пиридо[4,3,2-*gh*]перимидин-7(6*H*)-он **98** при нагревании с уксусным ангидридом образует бензо[*e*]оксазоло[4',5':5,6]пиридо[4,3,2-*gh*]перимидин **103**, способный раскрывать оксазольный цикл при действии воды или аминов превращаясь в амид **102** или амидин **104** (Схема 38) [126].

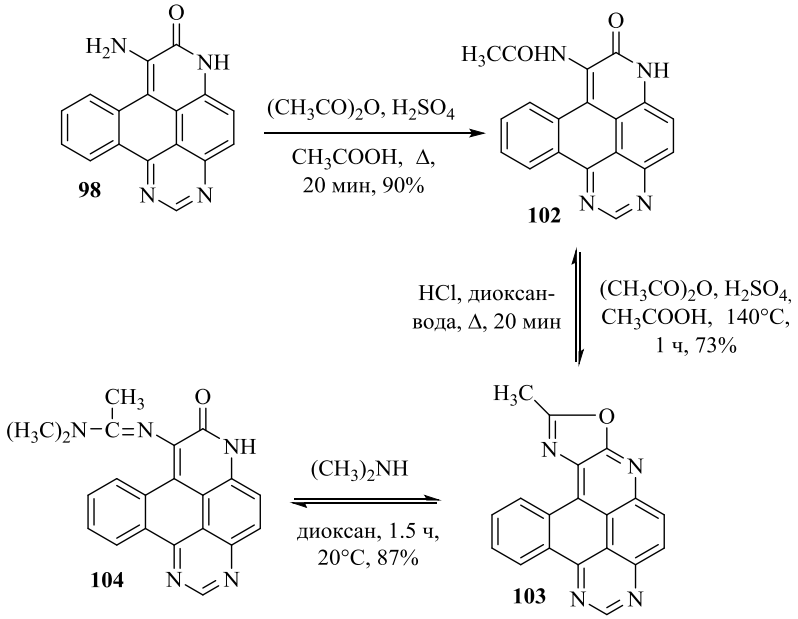


Схема 38

Малоновый, ацетоуксусный или бензоилуксусный эфир при нагревании с 1,8-диаминоантрахиноном **105** [174] или 1-амино-8-гидроксиантрахинона **108** [175] в присутствии ацетата калия подвергаются конденсации с образованием соединений **106, 107a,b** или **109**. Отмечалось, что соединения **106**, **107a,b** представляют интерес в качестве красителей и органических полупроводников n-типа [174-176] (Схема 39).

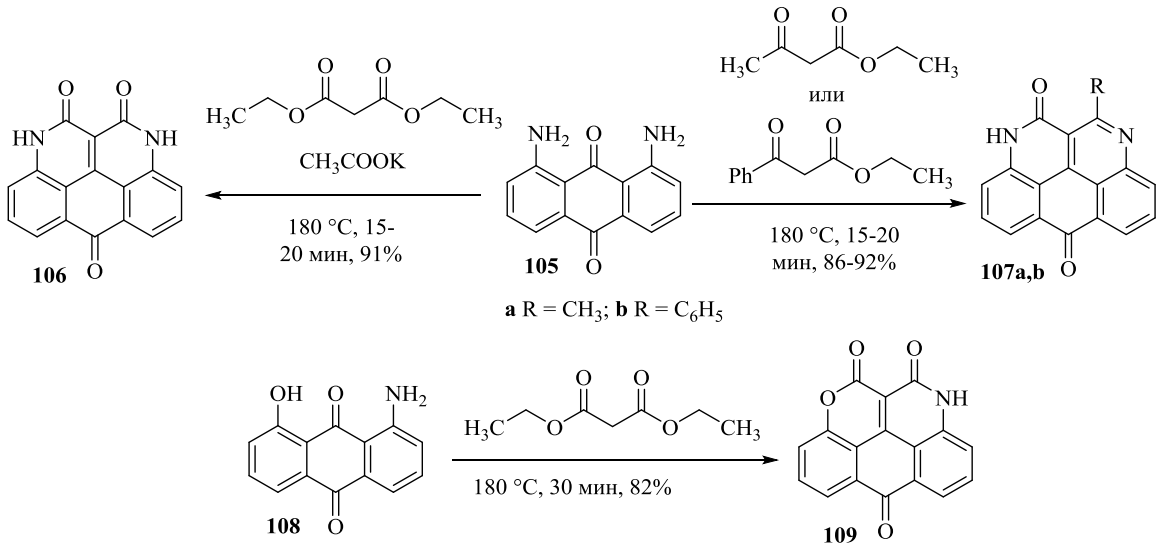


Схема 39

Аналогично, конденсацией 1,4,5,8-тетрааминоантрахинона **113** и малонового эфира при нагревании в ДМФА в присутствии ацетата калия были получены

тетраазокоронены **114** в качестве перспективных органических полупроводниковых материалов (Схема 40).

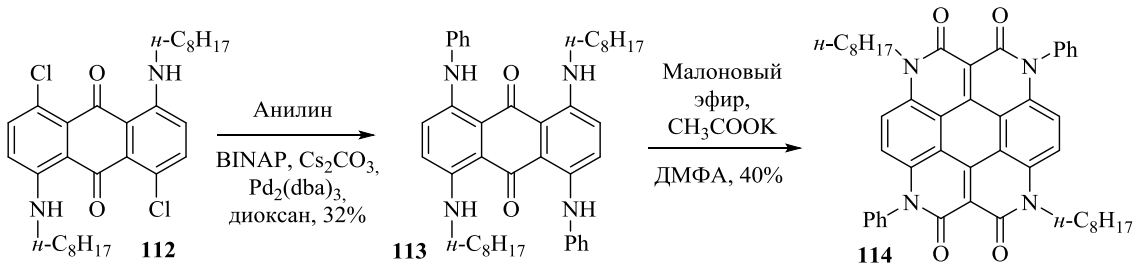


Схема 40

При циклизации 1-хлорацетилантрахинона **110**, содержащих в 8-ом положении ариламиногруппу, в суперосновной среде (ДМСО-NaOH), образуются 1,9-дигидробензо[3,4]изоиндоло[1,7,6-*cde*]хинолин-5,10-дион **111** с выходом 56% [175] (Схема 41).

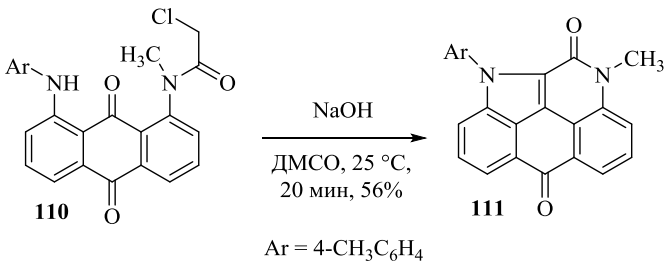


Схема 41

1.7 Фотохромные свойства антрапиридонов

6-Фенокси-*N*-метил-антрапиридон **116** в растворах проявляет фотохромные свойства. Под действии света с длинной волны 350 – 450 нм его раствор в толуоле он меняет цвет с жёлтого на красный, а при облучении длинноволновым светом (> 550 нм) - возвращается к исходной окраске. При этом происходит миграция фенильного заместителя от атома кислорода в положении С(6) к атому кислорода в положении С(7). В толуоле фотоокрашивание происходит быстро, но фотоиндуцированная форма нестабильна и претерпевает необратимые изменения при длительном облучении. В этаноле генерация фотоиндуцированной формы идет медленнее, но полученная форма в этом растворителе остается стабильнее. Аналогичное поведение в растворах показывает и родственный антрапиридону **115** 9-фенокси-*N*-метил-нафтаценопиридон **117** (Схема 42) [177]. Интересно отметить

что, в отличие от *N*-алкилированных антрапиридонов **115**, их *O*-алкилированные аналоги **119** проявляют фотохромные свойства только в растворах толуола, тогда как в спиртовых средах такие свойства не наблюдаются [178, 179]. Явление фотохромизма свойственно также и для 1-арилоксиантрахинонов [180]

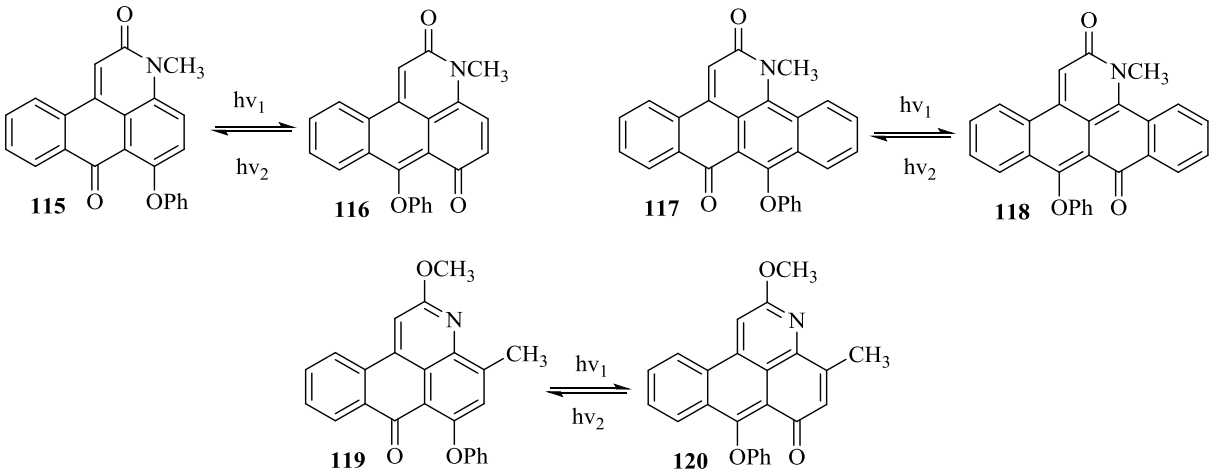


Схема 42

Соединения с подобными фотохромными свойствами могут оказаться перспективными для создания светочувствительных материалов, способных обратимо изменять свойства. Подобные системы применяют в фотохромных линзах, защитных красителях и оптических метках [181].

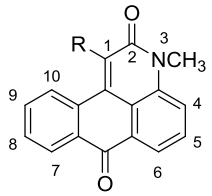
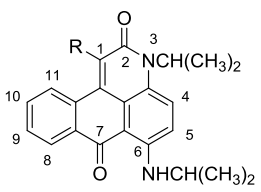
1.8 Фотофизические свойства антрапиридонов

Незамещенный в положении 1 *N*-метилантрапиридон имеет длинноволновой максимум поглощения в растворах хлороформа или спирта в области 400-410 нм. Введение электронодонорных заместителей в положение 1 вызывает появление дополнительных полос поглощения, смещённых в более длинноволновую область. Для 1-аминоантрапиридонов в хлороформе и этаноле характерна длинноволновая полоса в диапазоне 435–565 нм, однако при растворении этих соединений в серной кислоте указанные полосы исчезают, и их спектр становится подобен спектру незамещенного в первом положении антрапиридона. Исходя из этого, эти полосы поглощения приписывают электронному переходу типа $S_0 \rightarrow S_1$, в котором основную роль играет неподелённая электронная пара аминогруппы.

Введение гидроксильной группы в позицию 6 у *N*-метилантрапиридона вызывает появление полосы на 449 нм в хлороформе и этаноле. В щелочной среде

эта полоса сдвигается до 490 нм из-за диссоциации ОН-группы. В соляной кислоте спектр не меняется. У 1-гидрокси-*N*-метилантрапиридона в хлороформе наблюдается полоса 390 нм, которая также сдвигается до 490 нм в 50%-м растворе этанола и в щелочной среде, что указывает на его ионизацию. Константа ионизации у 1-гидрокси-N-метил-антрапиридона (pKa = 6.43) ниже, чем у его 6-гидрокси аналога (pKa = 11.1). Это объясняется прямым влиянием электронноакцепторных свойств хиноидного фрагмента антрапиридона на ОН-группу в положении 1. Электронноакцепторные группы в положении 1 (NO_2, Cl, CH_3CONH, пиридиниевый катион) вызывают слабый гипсохромный сдвиг относительно незамещенного антрапиридона. Нитрильная группа смещает максимум на 30–40 нм. (Таблица 1) [182].

Таблица 1. Абсорбционные свойства ряда производных антрапиридона

						
R	λмакс, нм, (log ε), хлороформ	Δ λмакс*, нм	λмакс (log ε), этанол	Δ λмакс*, нм	λмакс (log ε), этанол	Δ λмакс*, нм
OH	390 (4.04)	-20	490 (4.26)	+90	507 (4.15)	-30
NH_2	440 (4.26)	+30	447 (4.53)	+47	508 (4.17)	-29
$C_6H_{11}NH$	451 (4.30)	+41	465 (4.33)	+65	-	
$C_6H_{13}NH$	450 (4.33)	+40	450 (4.23)	+50		
C_6H_5NH	465 (4.25)	+55	-			
CH_3CONH	430 (3.58)	+20	400 (4.04)	0		
CH_3O	415 (3.80)	+5	380 (4.11)	-20		
OC_2H_5	-				528 (4.11)	-9
O-*н*-C_4H_9					527 (4.11)	-10
O-$C_2H_4OCH_3$					526 (4.12)	-11
H	410 (3.66)	0	400 (3.92)	0	537 (4.13)	0
Cl	425 (3.60)	+15	398 (3.95)	-2	545 (4.11)	+8
NO_2	410 (3.78)	0	405 (3.30)	+5	557 (4.13)	+20
$C_5H_5N^+Cl^-$	-		390 (3.69)	-10	569 (4.13)	+32
CN	370 (3.60)	-40	358 (4.10)	-42	590 (4.18)	+53

*Разность между не замещенным в первом положением антрапиридоном, и антрапиридорнами, содержащими заместитель R

Интересно отметить, что если при С6 будет находиться аминогруппа, то заместитель в положении 1 оказывает обратный эффект на положение максимумов поглощения. В этом случае электронодонорные группы в положении 1 молекулы

антрапиридона вызывают гипсохромный сдвиг, а электроноакцепторные - батохромный. Положения максимумов поглощения у спиртовых растворов 6-амино- замещенных антрапиридонов варьируются от 507 нм (R = OH) до 590 нм (R = CN).

Гипсохромный сдвиг, наблюдаемый при усилении электронодонорного характера заместителя в положении 1, можно объяснить тем, что за поглощение красителей ответственна система сопряжения, включающая формы **a** и **b** (Схема 43). Электронодонорный заместитель в положении 1 увеличивает энергию, необходимую для перераспределения отрицательного заряда по кольцу «А» в возбужденном состоянии, что приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновую область [161].

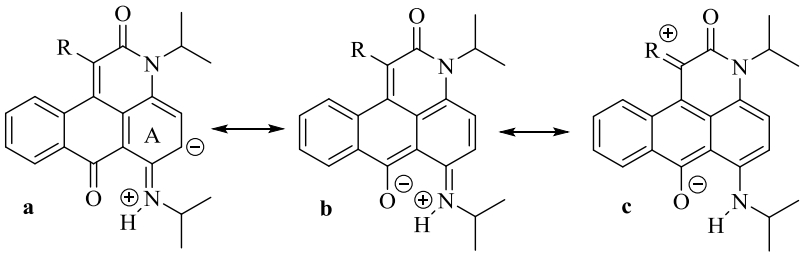


Схема 43

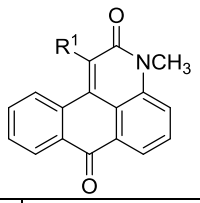
В отличие от абсорбционных, люминесцентные свойства антрапиридонов системно не изучались. В литературе имеются лишь упоминания о люминесцентных свойствах некоторых производных, а количественные характеристики приведены лишь в редких случаях.

1.9 Электрохимические свойства антрапиридонов

Электронная структура амидных и кетонных групп в антрапиридоне близка к структурам этих групп в антрахиноне и 2-пиридоне. Акцепторный эффект карбомоильной группы выражен сильнее, чем у конденсированного пиридонового кольца, поэтому антрапиридон восстанавливается при более отрицательных потенциалах, чем антрахинон. Потенциал полуволны первой волны восстановления антрапиридона смещён на 0.16 В в более отрицательную область по сравнению с антрахиноном. В то же время потенциал второй волны ($E^2_{1/2}$) у антрапиридона

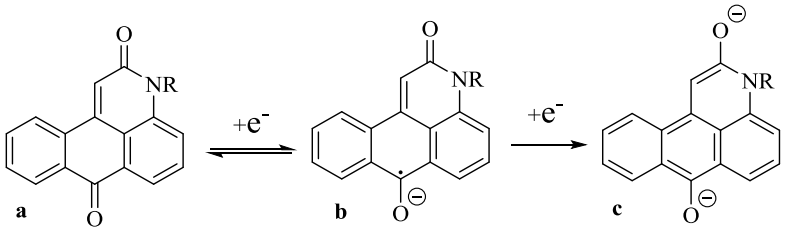
имеет более положительное значение, чем у 9,10-антрахинона (-1.33 и -1.44 В соответственно) (Таблица 2).

Таблица 2. Электрохимические свойства ряда производных антрапиридона в ДМФА



R^1	Потенциал полуволны, В		
	$-E^1_{1/2}$	$-E^2_{1/2}$	$-E^3_{1/2}$
OH	0.532	1.838	-
NH_2	1.245	1.670	-
$C_6H_{11}NH$	1.160	1.558	-
$C_6H_{13}NH$	1.197	1.507	-
C_6H_5NH	1.084	1.598	-
CH_3CONH	0.863	1.363	-
CH_3O	1.046	1.487	-
H	0.952	1.338	2.40
Cl	0.922	1.248	-
NO_2	0.573	0.758	2.33
$C_5H_5N^+Cl^-$	0.613	0.916	1.41
CN	0.573	1.066	-

В таких апротонных растворителях как ДМФА и ацетонитрил антрахинон и его производные восстанавливаются поэтапно в две одноступенчатые стадии. Механизм восстановления антрапиридона аналогичен: два электрона присоединяются последовательно, как показано на схеме 44.



R = H, CH_3

Схема 44

В случае 1-гидрокси-*N*-метилантрапиридона механизм восстановления, по-видимому, отличается, т.к. это вещество является сильной кислотой (pKa = 6,43 в 50% этаноле), и в ДМФА, вероятно, самопротонируется [183].

У некоторых соединений наблюдается третья волна восстановления, что указывает на дальнейшее восстановление фрагментов молекулы. Например, в

случае 1-нитро-*N*-метилантрапиридона это связано с восстановлением нитрогруппы.

1.10 Применение антрапиридонов

Помимо интенсивной окраски, некоторые производные антрапиридона обладают хорошими люминесцентными свойствами. На их основе разработаны флуоресцентные сенсоры для определения катионов Hg^{2+}, Cu^{2+} и Ni^{2+} . При образовании комплексов с указанными катионами происходит гашение зеленой флуоресценции несвязанного производного антрапиридона [4-7, 9]. Чувствительность таких сенсоров может достигать предела обнаружения 0.5 μM [5]. Помимо обнаружения катионов металлов, с помощью сенсоров на основе антрапиридона можно флуориметрически определять некоторые анионы F^- CH_3COO^- и CN^- . Эти ионы определяют по возникающий флуоресценции, которая имеет цвет от зеленой [8] до оранжевой [3]. Предел обнаружения CN^- с помощью зонда [3] достигает очень малых значений 0.026 ppb. Некоторые из этих зондов, можно использовать для обнаружения вышеуказанных катионов или анионов напрямую в живых тканях с помощью конфокальной микроскопии [6-9]. Примеры таких сенсоров представлены на рисунке 2.

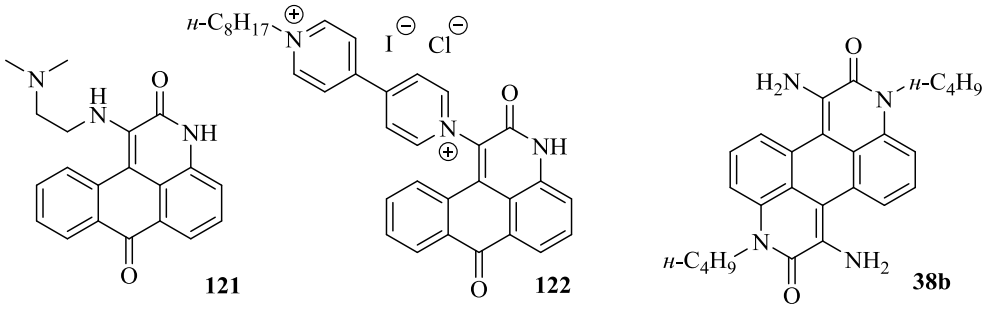
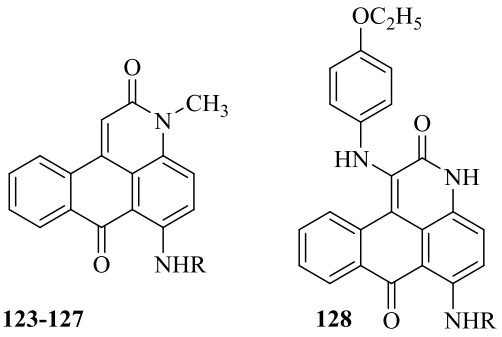


Рисунок 2

Некоторые производные антрапиридона обладают ярко выраженной биологической активностью. Среди них найдены вещества проявляющие противовирусную [151] и противораковую [111-115] активности. В отличии от классических противораковых препаратов, например доксорубицина, производные антрапиридона способны преодолевать множественную лекарственную устойчивость. Производные антрапиридона могут эффективно уничтожать опухолевые клетки не через апоптоз, как доксорубицин, а через альтернативный путь повреждения лизосомных мембран, что делает его перспективным

кандидатом для разработки новых противоопухолевых препаратов, способных обходить механизмы множественной лекарственной устойчивости. Примеры таких структур приведены на рисунке 3. Активность производных антрапиридона можно тонко настраивать, вводя разные боковые цепи в позиции 1 и 6 молекулы антрапиридона.



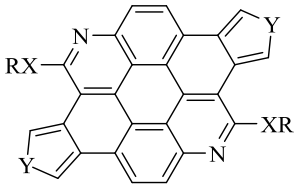
123-127 **128**

123 R = $(CH_2)_2N(CH_3)_2$; **124** R = $(CH_2)_3N(CH_3)_2$; **125** R = $(CH_2)_2NC_2H_5$; **126** R = $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$; **127** R = $(CH_2)_2N(CH_2)_2OH$; **128** R = $(CH_2)_2NH_2$

Рисунок 3

На основе антрапиридонового красителя созданы полимерные наночастицы, содержащие фолиевую кислоту, и способные специфический связываться и окрашивать раковые клетки [184]. Так же среди антрапиридонов найдены вещества, способные ингибировать киназу 1, что может оказаться полезно для лечения и диагностики нейродегенеративных расстройств и сердечно-сосудистых заболеваний [116].

Антрадипиридоны являются удобными строительными блоками для получения диазокороненов, в которых периферийные группы соединены с ароматическим ядром через гетероатомы O и S, что позволяет тонко настраивать электронные свойства молекулы. Такие диазокоронены могут быть использованы для создания органических полевых транзисторов [152, 160, 172] (Рисунок 4). Кроме того, антрадипиридоны сами по себе представляют интерес в качестве полупроводников n-типа, а значит для разработки новых материалов в области органических солнечных элементов [159].

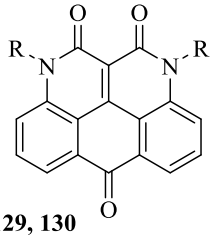


75a,b, 76a,b

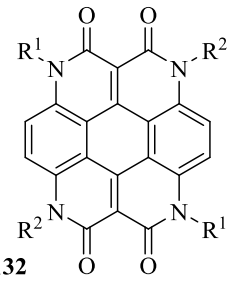
75 X = O; **76** X = S; **a** Y = CH=CH; **b** Y = S; R = 2-этилгексил-1-ол

Рисунок 4

Антранафтиридоны **128, 129** родственные антрапиридонам так же являются перспективными полупроводниками n-типа [176]. Тетраазокоронены **113, 130, 131** являющиеся эффективными акцепторами электрона. Такие структуры могут быть использованы для создания органических транзисторов, фотодиодов и сенсоров [152, 185, 186]. Примеры таких структур представлены на рисунке 5.



129, 130



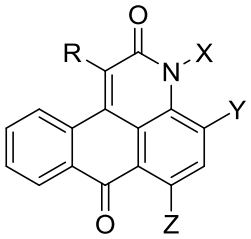
114, 131, 132

129 R = $C_6H_4CH_2CH(CH_3)_2$;
130 R = *н*-C_8H_{17}

131 $R^1 = R^2 = C_6H_4CH_2CH(CH_3)_2$;
114 R^1 = *н*-C_8H_{17}, R^2 = Ph;
132 $R^1 = R^2$ = *н*-C_8H_{17}

Рисунок 5

Наиболее широкое применение антрапиридоны нашли в качестве красителей. За последние 30 лет опубликовано более 90 патентов, посвящённых применению антрапиридонов в качестве красящих соединений [11-109]. Общая формула этих соединений приведена на рисунке 6. Все описанные в указанной патентной литературе красители в первом положении содержат либо атом водорода, либо кето-, сложноэфирную, карбоксильную или нитрильную группу. Интенсивная флуоресценция для производных антрапиридона в основном характерна при наличии в первом положении атома азота [164, 118], поэтому среди всех описанных в патентной литературе красителей лишь немногие обладают флуоресценцией [58, 88, 93, 96, 107, 109], это достигается за счет наличия атома азота в положении 6 молекулы антрапиридона.



R: H, Alk, Ar, COR', COOR', COOH, CN;
X: H, Alk, Ar;
Y: H, SO_3H, OAr;
Z: H, Hal, NH_2, NHAlk, NHAr, SAr;

Рисунок 6

Наиболее часто такие красители предлагают использовать в качестве чернил красного, фиолетового или синего цветов для струйной печати [12-15, 17-77, 79, 85, 93, 96-98, 103-106]. Такие чернила обладают рядом преимуществ, включая высокую светостойкость, устойчивость к воздействию озона и других атмосферных агентов, а также яркую и насыщенную окраску. Высокая растворимость в воде и водно-органических системах обеспечивает стабильность чернил при хранении, предотвращает выпадение осадка и снижает риск закупорки сопел печатающих головок. Хорошая растворимость достигается путём введения сульфогрупп в боковые цепи ароматической системы антрапиридона. Чернила на основе этих красителей демонстрируют высокую совместимость с различными печатными материалами и обеспечивают плотные, устойчивые изображения в том числе и при нанесении на необработанную бумагу.

Некоторые производные антрапиридона так же находят применения для окрашивания полимерных материалов [11, 78, 80-82, 86, 89-91, 99-102]. Такие красители характеризуются высокой термической стабильностью (выше 250–300 °C), что позволяет использовать их в процессах литья под давлением, экструзии и формования. Устойчивость к миграции, высокая светостойкость и отсутствие вымывания делают их пригодными для окрашивания широкого спектра пластиков. Красители данной группы легко диспергируются в полимерной матрице и обладают хорошей совместимостью с полиэфирами, включая ПЭТ, поликарбонатами, полиуретанами, акрилатами, полиамидами и прочими пластмассами. Такие соединения применимы как для окрашивания в массе, так и для поверхностной модификации.

В патентной литературе некоторые антрапиридоны также предлагают использовать в качестве клеточных красителей [107, 109]. Отмечается их низкая цитотоксичность, хорошая клеточная проницаемость, высокая фотостабильность при длительном облучении и интенсивная флуоресценция.

Таким образом, антрапиридоны являются важным и популярным классом соединений, нашедшим применение во многих областях. На сегодняшний день разработаны эффективные методы синтеза антрапиридонов, не содержащих в первом положении гетероатом. Однако известные методы синтеза 1-*N*-, 1-*O*- и 1-*S*-замещенных антрапиридонов либо ограничены жесткими условиями получения, либо являются недостаточно универсальными, и позволяют получать только узкий круг определенных соединений. В связи с этим разработка простого и универсального метода получения 1-*N*-, 1-*S*- и 1-*O*-замещённых антрапиридонов является актуальной и важной задачей.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ*

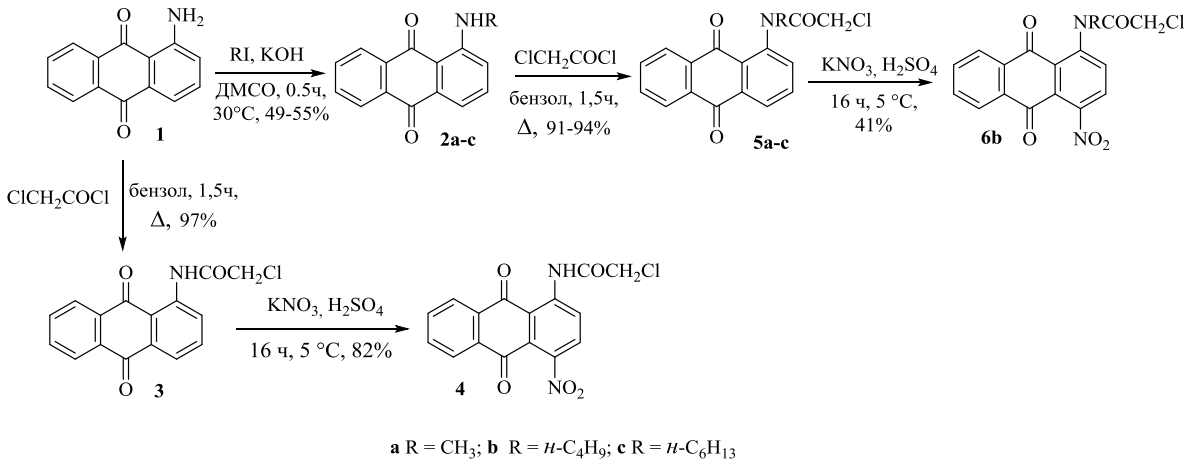
Химия антрахинона начала свое развитие с 1868 г., когда К. Гребе и К. Либерман установили строение, а затем осуществили синтез ализарина [1]. С тех пор на основе антрахинона было синтезировано огромное количество красителей [1, 187]. К их числу относятся 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы (антрапиридоны).

Как следует из литературного обзора исходными соединениями для синтеза 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов служат доступные 1-аминоантрацен-9,10-дионы и 1,5-диаминоантрацен-9,10-дионы, выпускающиеся в промышленном масштабе в качестве пигментов для производства красителей. 1-Замещенные 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы получают, в основном, двумя путями - циклизацией α-замещенных N-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)амидов в основных средах (реакция Кэмпса), либо нуклеофильным замещением галогена, нитро или сульфогруппы в положении C(1) на соответствующий нуклеофил. Первый метод ограничен акцепторными заместителями, а второй - жесткими условиями реакции.

2.1 Синтез исходных соединений

Стартовыми соединениями для синтеза служили коммерчески доступные 1-аминоантрахинон и 1,4-диаминоантрахинон, используемые в качестве красных пигментов для производства красок. Нами было осуществлено алкилирование этих соединений действием йодистого метила, бутила или гексила [142]. Выходы соединений **2a-c** составили 49-55%. Реакцией 1-аминоантрахинона и его N-алкилированных производных с хлорацетилхлоридом [188] были получены хлорацетамиды **3** и **5a-c** с выходами 91-97% (Схема 1). 4-Нитропроизводные **4** и **6b** получили реакцией хлорацетамидов **3**, **5b** с нитратом калия в концентрированной серной кислоте с выходами 41-82%.

* Нумерация соединений в Главе 1 и 2 независимая



a R = CH_3; **b** R = *н*-C_4H_9; **c** R = *н*-C_6H_{13}

Схема 1

По аналогичной схеме, алкилированием 1,5-диаминоантрахинона **7** йодистым бутилом, был получен 1,5-бис(бутиламино)антрахинон **8** [142]. Хлорацетамид **9** был синтезирован по опубликованной методике [7] (Схема 2).

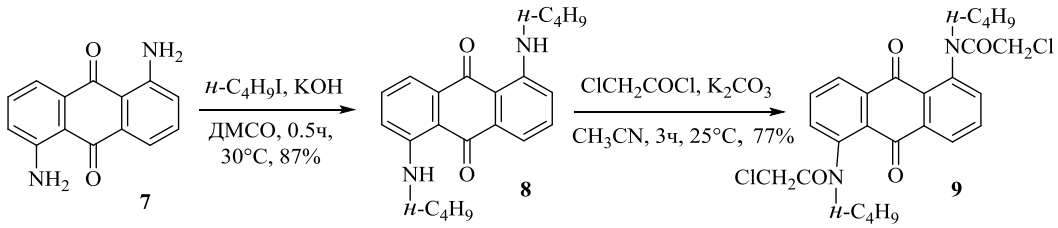


Схема 2

2.2 Синтез 1-тозилантрапиридонов и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов

Известно, что такие нуклеофилы как CN^-, NO_2^-, RO^-, Ру взаимодействуют с хлорацетамидами **3**, **5a-c**, замещая атом галогена. Образующийся при этом амид способен к циклизации с образованием соответствующих 1-функциональнозамещенные антрапиридонов. Известно, что N-(3-оксоалкенил)хлорацетамиды реагируют с пара-толуолсульфинатом натрия [189] с образованием 3-тозилпиридонов-2. Соответствующие производные антрапиридонов ранее получены не были. Мы изучили взаимодействие хлорацетамидов **3, 4, 5a-b**, **6b, 9** с *пара*-толуолсульфинатом натрия в присутствии KI (нуклеофильный катализ) и K_2CO_3 при комнатной температуре в ДМФА. Оказалось, что тозилацетамиды **10, 11a-c** в условиях реакции циклизируются в ранее неизвестные 1-тозилантрапиридоны **12, 13a-c** с высоким выходом (80–92%) [190] (Схема 3).

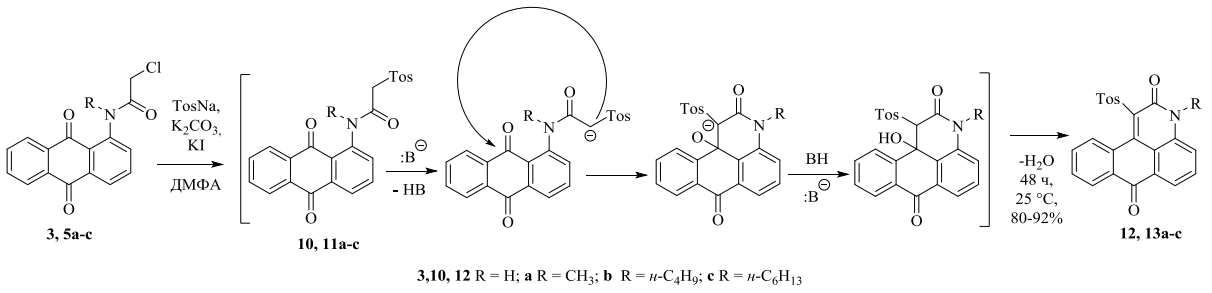
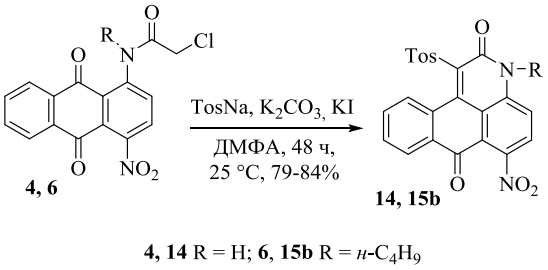


Схема 3

Аналогично, с выходами 79-84% были получены 1-тозил-6-нитроантрапиридоны **14**, **15b** и 3,9-дибутил-1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион **16** с выходом 81% (Схема 4).



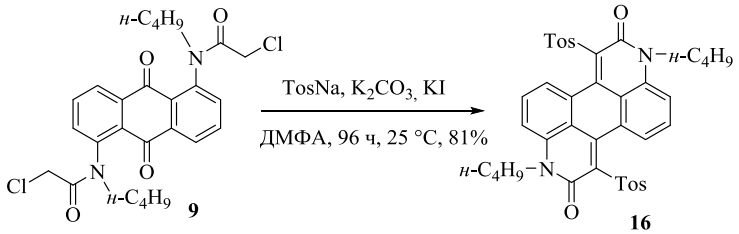


Схема 4

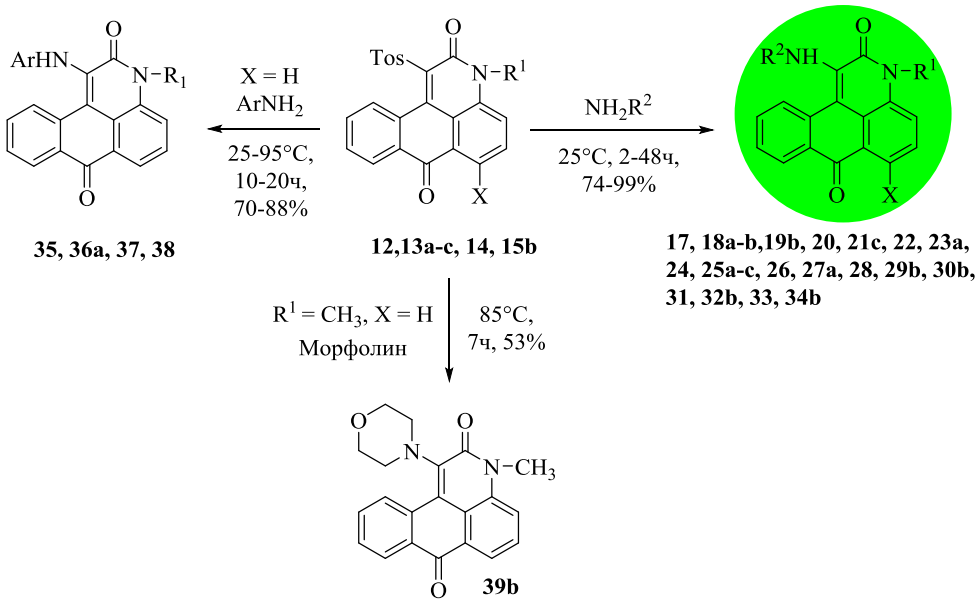
Строение полученных продуктов было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектрами. В спектрах ЯМР ^{13}C и ^{1}H после циклизации исчезает сигналы ядер атома углерода C=O группы метиленовой группы амидного фрагмента молекулы. В то же время в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{1}H появляются сигналы, соответствующие ядрам атомов углерода и водорода тозильной группы.

2.3 Реакции 1-тозилантрапиридонов с аминами и азидом натрия

Связь C–S в сульфонах, как правило, устойчива к действию нуклеофилов. Однако, в нашем случае, замещение тозильной группы на амино-группу при взаимодействии соединений **12, 13a-c, 14, 15b, 16** с первичными аминами (бутиламином, моноэтаноламином) без растворителя, протекает в мягких условиях, при комнатной температуре за 16 часов. Несколько труднее, с выходом 53% при

нагревании в течении 7 часов, протекает реакция сульфона **13a** со вторичным амином - морфолином. По-видимому, в этом случае на протекание реакции оказывают стерические факторы. Реакцию также можно проводить в растворителе (ДМСО, ДМФА). При смешивании 1-тозилантрапиридона с карбонатом циклогексиламина в ДМСО реакция протекает в течение 48 часов, причем добавление основания, необходимого для перевода соли циклогексиламина в аминоформу не требуется. Выходы соединений **17-34b** находятся в пределах 74-99%. 6-Нитропроизводные реагируют с аминами быстрее, чем незамещенные 1-тозилантрапиридоны. Например, реакция 6-нитроантрапиридона **14** с фенилэтиламином протекает всего за 2 часа, тогда как аналогичная реакция для незамещенного 1-тозилантрапиридона **12** завершается за 16 часов.

Реакция с менее нуклеофильными ароматическими аминами обычно также протекает медленно и требует нагревания. Так, реакция тозилатов **12** и **13a** с анилином без растворителя требует нагревания до 95 °C в течение 20 часов. Аналогичную реакцию с 2-броманилином удаётся провести за 16 часов при комнатной температуре. Выходы соединений **35-38** находятся в интервале 70-88% (Схема 5).



17, 20, 22, 24, 26, 28, 31, 33, 35, 37, 38 R^1 = H; R^1 = **(a)** CH_3, **(b)** *н*-C_4H_9, **(c)** *н*-C_6H_{13}

17, 18a-b, 28, 29b R^2 = *н*-C_4H_9; **19, 30b** R^2 = *н*-C_9H_{19}; **20, 21c** R^2 = $CH_2C_6H_5$; **22, 23a, 33** R^2 = $(CH_2)_2C_6H_5$; **24, 25a-c, 31, 32b** R^2 = $(CH_2)_2OH$; **26, 27a, 34b** R^2 = цикло-C_6H_{11}

35, 36a Ar = C_6H_5; **37** Ar = C_6H_4-2-Br; **38** Ar = C_6H_4-4-OH

12, 13a-c, 17-34b X = H; **14, 15b, 28-34b** X = NO_2

Схема 5

Еще труднее протекает взаимодействие 1-тозилантрапиридона **12** с аминокислотами. В этом случае для проведения реакции требуется добавление K_2CO_3, при этом продолжительность реакции при комнатной температуре в растворе ДМСО с аланином, фенилаланином и лейцином составляет 18–20 дней. Выходы соединений **42-44** лежат в интервале 64-77%. Попытки форсировать реакцию нагреванием приводили к побочным продуктам. В то же время такая реакция с цистеином завершается за 48 часов. По данным ТСХ в реакционной среде фиксируется образование промежуточного продукта. По-видимому, в этом случае, первоначально осуществляется нуклеофильное замещение тозильной группы атомом серы цистеина, а уже затем атом серы замещается на атом азота (Схема 6). Необходимо отметить, что реакция со стерически менее затрудненным таурином в аналогичных условиях протекает также за двое суток с хорошим выходом **40** X = H (82%) и **41b** X = NO_2 (70%).

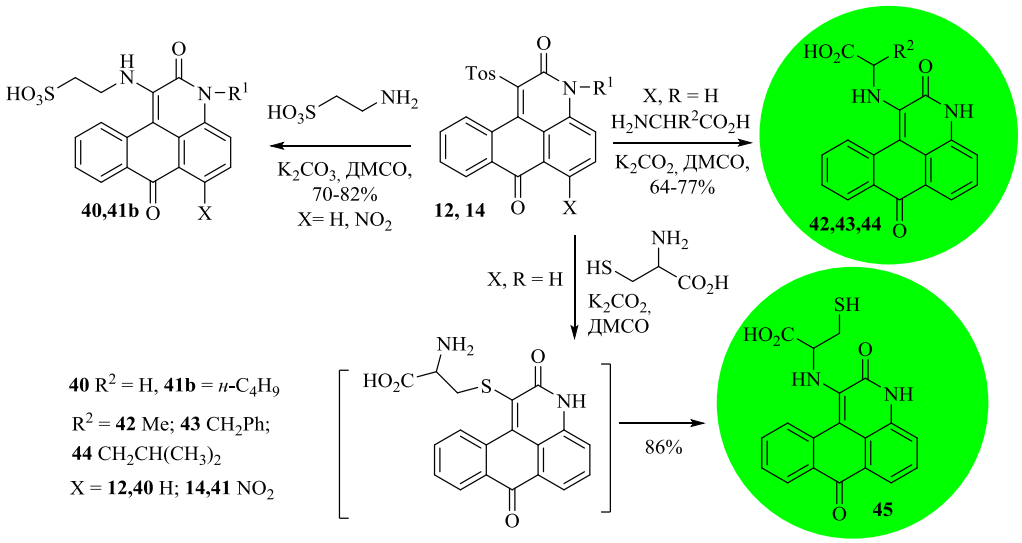


Схема 6

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ЯМР ^{1}H и ^{13}C, элементным анализом и ИК-спектрами. В ЯМР ^{1}H спектрах аминокислот **42-45** фиксируется дублет протона при атоме азота при 6.63-6.79 м.д. Сигнал протона метиновой группы аминокислотного фрагмента молекул **42-45** присутствует в области 4.11-4.47 м.д. в виде мультиплета. Мультиплетный сигнал связанного с серой атома водорода соединения **45** находится в сильном поле при 0.77 - 0.92 м.д. В слабопольной части спектров ЯМР ^{13}C соединений **42-45** присутствуют сигналы карбонильных групп при 181.6-188.8; 171.2-173.7 и 159.6 - 159.9 м.д. В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C аминопроизводных **17-39** также присутствуют сигналы ядер

заместителей при атоме азота отвечающие их строению.

Взаимодействие 1-тозилантрапиридона **13c** с азидом натрия, протекает настолько активно, что реакционную смесь необходимо охлаждать льдом (0–5 °C, 15 минут) для предотвращения образования побочных продуктов (Схема 7). Выход соединения **46** составил 77%. Полученный таким образом азид **46**, без очистки, при нагревании в толуоле в течении 1 часа превращается в 9-гексил-1,9-дигидробензо[3,4]изоиндоло[1,7,6-*cde*]хинолин-5,10-дион **47** с выходом 52% (Схема 7). Необходимо отметить, что соединение **47** растворяется в толуоле довольно плохо и после охлаждения реакционной смеси выпадает в осадок практически чистым.

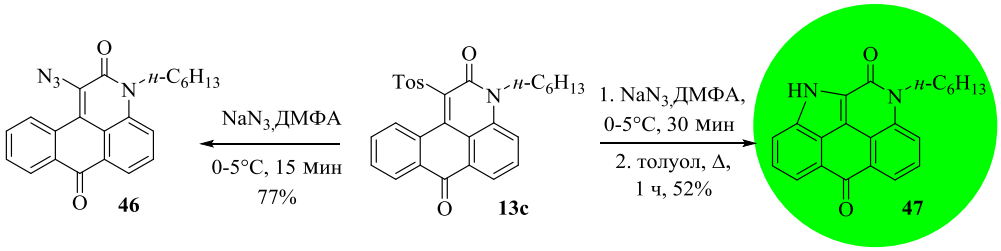
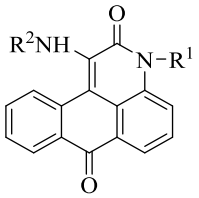
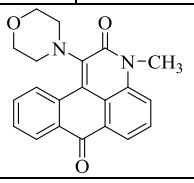
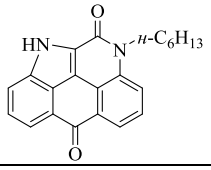


Схема 7

Фотофизические свойства соединений **17-27a, 35-40, 46** представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Фотофизические свойства соединений **17-27a, 35-40, 46.**

№			Растворитель	Поглощение**		Испускание				
	R^1	R^2		λ^{max}_{abs} [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex} нм	λ^{max}_{em} нм	Сдвиг Стокса нм	Сдвиг Стокса eV	Квантовый выход**
17	H	*н*-C_4H_9	Этанол	444	15.4±0.3	440	526	82	0.44	0.15±0.01
			ТГФ	439	25.6±0.5		482	43	0.25	0.20±0.01
18a	CH_3	*н*-C_4H_9	Этанол	447	19.8±0.2	440	524	77	0.41	0.14±0.01
18b	*н*-C_4H_9	*н*-C_4H_9	Этанол	446	17.3±0.3	440	526	80	0.42	0.14±0.01
			ТГФ	440	22.1±0.3	440	483	43	0.25	0.18±0.01
19a	CH_3	*н*-C_9H_{19}	Этанол	447	17.8±0.4	450	524	77	0.41	0.19±0.00
20	H	$CH_2C_6H_5$	Этанол	439	33.8±0.6	440	524	85	0.46	0.33±0.01
20a	CH_3	$CH_2C_6H_5$	Этанол	444	22.0±0.7	440	523	79	0.42	0.26±0.01
21c	*н*-C_6H_{13}	$CH_2C_6H_5$	Этанол	443	17.7±0.5	440	523	80	0.43	0.25±0.01
22	H	$(CH_2)_2C_6H_5$	Этанол	447	27.7±0.6	440	543	96	0.49	0.55±0.01
23a	CH_3	$(CH_2)_2C_6H_5$	Этанол	450	14.5±0.3	440	541	91	0.47	0.56±0.02
24	H	$(CH_2)_2OH$	Этанол	445	25.7±0.5	440	523	78	0.42	0.35±0.01
			ТГФ	442	32.5±0.4	440	482	40	0.23	0.28±0.01
25a	CH_3	$(CH_2)_2OH$	Этанол	446	18.3±0.4	440	523	77	0.41	0.30±0.01
25b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2OH$	Этанол	446	15.3±0.2	440	524	78	0.42	0.28±0.01
			ТГФ	442	25.4±0.2	440	483	41	0.24	0.26±0.01

25c	*н*-C_6H_{13}	$(CH_2)_2OH$	Этанол	445	19.2±0.7	440	523	78	0.42	0.28±0.01
26	H	*цикло*-C_6H_{13}	Этанол	444	5.5±0.1	440	526	82	0.44	0.07±0.01
27a	CH_3	*цикло*-C_6H_{13}	Этанол	447	15.3±0.5	440	528	81	0.43	0.06±0.00
			ТГФ	443	21.1±0.6	440	485	42	0.24	0.21±0.01
35	H	C_6H_5	Этанол	461	11.2±0.1	460	-	-	-	0.00±0.00
36a	CH_3	C_6H_5	Этанол	463	13.6±0.4	460	-	-	-	0.00±0.00
37	H	C_6H_4-2-Br	Этанол	450	18.8±0.3	440	509	59	0.32	0.01±0.00
38	H	C_6H_4-4-OH	Этанол	476	12.7±0.6	440	512	36	0.18	0.06±0.00
40	H	$(CH_2)_2SO_3H$	Этанол	447	13.3±0.5	440	521	74	0.39	0.39±0.01
			H_2O	454	13.7±0.5	450	538	84	0.43	0.30±0.01
39b			Этанол	465	16.2±0.9	465	-	-	-	0.00±0.00
47			Этанол	434	9.2±0.3	435	514	80	0.44	0.25±0.01

*Фотофизические свойства нитропроизводных и производных аминокислот будут обсуждаться в главах 2.6 и 2.13

** Квантовый выход рассчитан относительно кумарина 153 в EtOH, Φfl=0.38

Спиртовые растворы антрапиридонов, имеющих в первом положении аминоалкильный заместитель, окрашены в желто-зеленый цвет ($^{max}\lambda_{abs}$ 439 - 450 нм) и интенсивно флуоресценцируют в зеленой области спектра. Соединение **47** проявляет аналогичные фотофизические свойства. Максимумы испускания наблюдаются при длинах волн 519-545 нм, а значения квантового выхода флуоресценции варьируются от 0.06 до 0.56. По-видимому, люминесценция соединений **17-27a** связана с переносом заряда в системе антрапиридона с донорной орбитали амина на акцепторную орбиталь хинона (Схема 8). Поскольку в этом процессе участвует электронная пара амина, то спектры должны существенно зависеть от ее ориентации. Действительно, спиртовые растворы антрапиридонов **35-38**, имеющие у атома азота в первом положении арильный заместитель флуоресцируют слабо, либо не флуоресцируют вообще. Вероятно, это связано с тем, что ароматический цикл вместе с неподеленной электронной парой азота вывернуты из плоскости антрапиридоновой системы (квантовый выход не превышают 0.06).

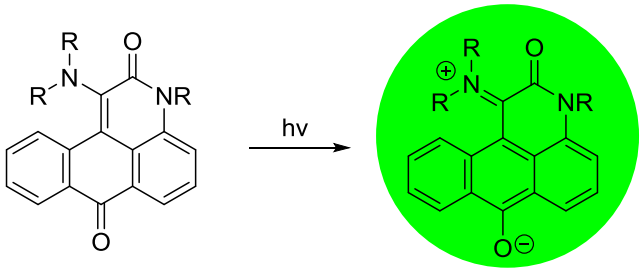


Схема 8

Известно, что положительный сольватохромный эффект характерен в том случае, когда возбуждённое состояние молекулы растворённого вещества более полярно, чем основное [191]. На примере 1-циклогексиламин-3-метилантрапиридона **27а** нами был исследован сольватохромизм 1-*N*-замещенных антрапиридонов**.** При повышении полярности растворителя в ряду бензола-ТГФ-дихлорметан-ацетонитрил растут максимумы полос люминесценции от 474 нм до 501 нм (рисунок 1), а квантовый выход находится в интервале от 0.21 до 0.76. Подобный положительный сольватохромизм характерен для структур с внутримолекулярным переносом заряда и находит широкое применение для оценки состоянии липидных мембран [192-198]. В то же время, в спирте, у которого диэлектрическая проницаемость ниже (24.0), чем у ацетонитрила (38.8) мы наблюдали дальнейшее смещение максимума испускания в красную область спектра (528 нм) и падение квантового выхода до 0.06. По-видимому, это обусловлено образованием водородной связи между атомом азота 1-циклогексиламин-3-метилантрапиридона и гидроксильной группой растворителя. Фотофизические свойства соединения **27а** приведены в таблице 2

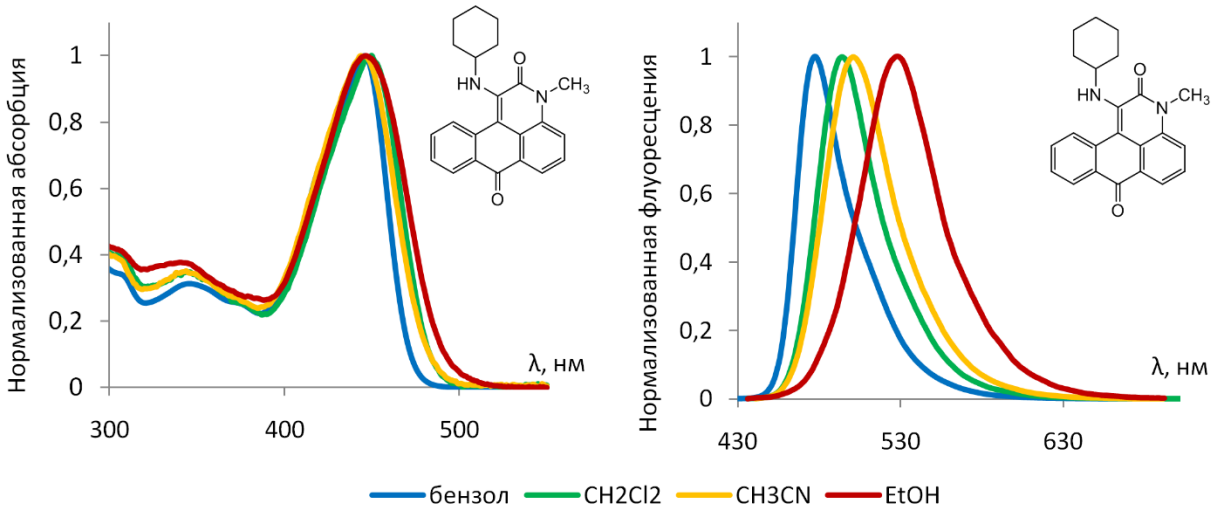


Рисунок 1. Нормализованные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) соединения **27a** в разных растворителях

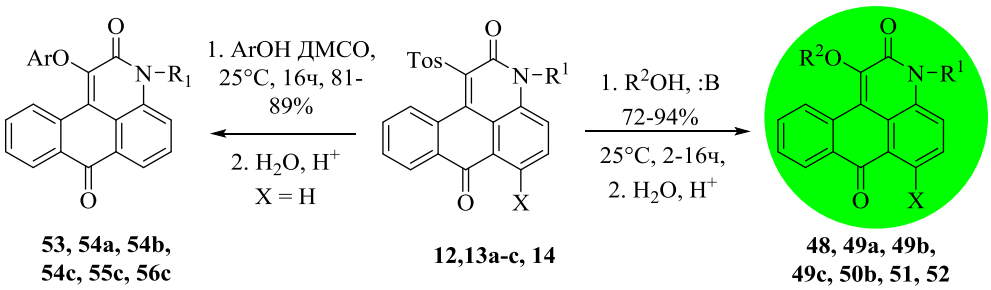
Таблица 2 - Оптические свойства **4.2.4** в разных растворителях

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса [нм]	Квантовый выход*
Бензол	2.3	446 (желто-зеленый)	478 (зеленый)	32	0.33±0.01 [a]
ТГФ	7.6	443(желто-зеленый)	485(зеленый)	42	0.21±0.01 [b]
CH_2Cl_2	9.1	450(желто-зеленый)	494 (зеленый)	44	0.76±0.02 [b]
Ацетонитрил	38.8	444(желто-зеленый)	501 (желто-зеленый)	57	0.46±0.01 [b]
Этанол	24.0	447(желто-зеленый)	528 (желто-оранжевый)	81	0.06±0.00 [b]

*Квантовый выход рассчитан относительно: a) перилен в этаноле (Φ_{fl}=0,92) b) кумарин 153 в этаноле (Φ_{fl}=0,38)

2.4 Замещение тозильной группы в молекуле 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов на *O*-нуклеофилы

Реакция 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов с алкоголятами протекает довольно легко. Так, в 10М растворе этилата натрия в спирте замещение тозильной группы в соединении **13a** заканчивается за 2 часа при комнатной температуре с выходами 86%. Несколько дольше (16 ч) при комнатной температуре протекает реакция соединений **12-13c** в растворе ДМСО с порошком NaOH, приводящая к 1-гидроксиантрапиридонам **48-49c** с выходами 81-89%. Взаимодействие соединений **12-13c** с фенолами протекает при 60°C в течение 15 ч в растворе ДМСО с избытком поташа (Схема 9). Выходы образующихся 1-арилоксиантрапиридонов **53-56c** находятся в интервале 73-94%.



53, 54a, 54b, 54c, 55c, 56c — **12,13a-c, 14** — **48, 49a, 49b, 49c, 50b, 51, 52**

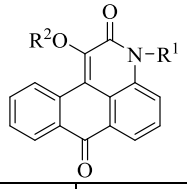
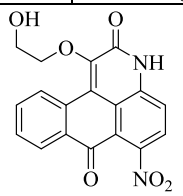
48, 51, 52, 53 R^1 = H; R^1 = (**a**) CH_3, (**b**) *n*-C_4H_9, (**c**) *n*-C_6H_{13}
48, 49a, 49b, 49c R^2 = H; **50b** R^2 = CH_2CH_3; **51, 52** R^2 = CH_2CH_2OH;
53, 54a, 54b, 54c Ar = C_6H_5; **55c** Ar = C_6H_4-4-NO_2; **56c** Ar = C_6H_4-4-OCH_3
48-51, 53-56c X = H; **52** X = NO_2

Схема 9

Фотофизические свойства соединений **49-56c** представлены в таблице 3. Спиртовые растворы антрапиридонов, замещенных в первом положении на гидроксил **49a,b** окрашены в желто-зеленый цвет ($^{max}\lambda_{abs}$ 467-488 нм) и обладают

интенсивной флуоресценцией с квантовым выходом до 0.63-0.82 в зеленой области спектра ($^{max}\lambda_{em}$ 508-531 нм). Спиртовые растворы антрапиридонов **50b-56c**, замещенных в первом положении на феноксi- или алкоксигруппы, флуоресценцией практически не обладают. Растворы этих соединений имеют бледно-желтую окраску ($^{max}\lambda_{abs}$ 355-396 нм).

Таблица 3 - Фотофизические свойства соединений **49-56c**

№			Поглощение*		Испускание*				
	R1	R2	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex} нм	$^{max}\lambda_{em}$ нм	сдвиг Стокса		Квантовый выход**
							нм	эВ	
49a	CH_3	H	488	7.7±0.3	460	531; 568	43	0.21	0.63±0.02
49c	*н*-C_6H_{13}	H	467	17.7±0.6	450	508	41	0.21	0.82±0.01
50b	*н*-C_4H_9	CH_2CH_3	396	1.0±0.1	385	475	79	0.52	0.01±0.00
51	H	OCH_2CH_3	386	11.7±0.3	390	477	91	0.61	0.01±0.00
53	H	C_6H_5	355	8.3±0.4	490	-	-	-	0.00±0.00
54a	CH_3	C_6H_5	358	14.7±0.4	360	-	-	-	0.00±0.00
54b	*н*-C_4H_9	C_6H_5	360	8.9±0.2	360	-	-	-	0.00±0.00
54c	*н*-C_6H_{13}	C_6H_5	358	15.7±0.7	360	-	-	-	0.00±0.00
55c	*н*-C_6H_{13}	C_6H_4-4-NO_2	355	14.2±0.5	350	-	-	-	0.00±0.00
56c	*н*-C_6H_{13}	C_6H_4-4-OCH_3	392	8.8±0.1	390	-	-	-	0.00±0.00
52			392	12.0±0.2	390	-	-	-	0.00±0.00

* Электронные спектры соединений записаны в EtOH.
** Квантовый выход рассчитан относительно кумарина 153 в EtOH, Φ^{fl}=0.38

Спектры абсорбции и люминесценции 1-гидроксизамещенных антрапиридонов **49a,c**, записанные в различных растворителях, существенно различаются. Так, например, 1-гидрокси-3-метилантрапиридон **49a** в неполярных растворителях не обладает флуоресценцией, растворы окрашены в бледно-желтый цвет, тогда как в полярных растворителях (ацетонитрил, этанол) наблюдается интенсивная эмиссия зеленого цвета с квантовыми выходами 0.56 и 0.63 соответственно (Рис. 2). Эти растворы имеют желто - зеленую окраску. Оптические свойства соединения **49a** приведены в таблице 4.

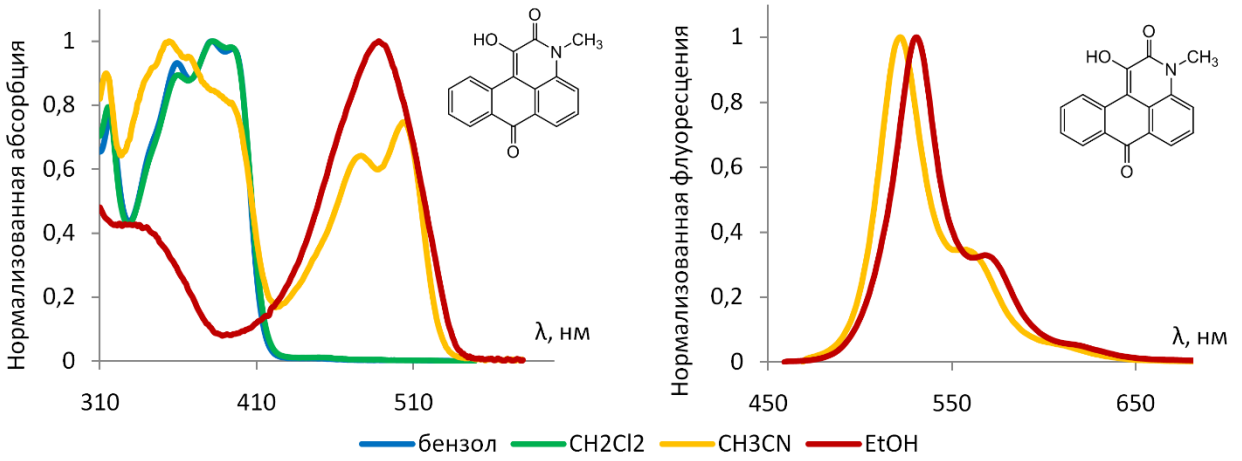


Рисунок 2. Нормализованные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) соединения **49a** в различных растворителях

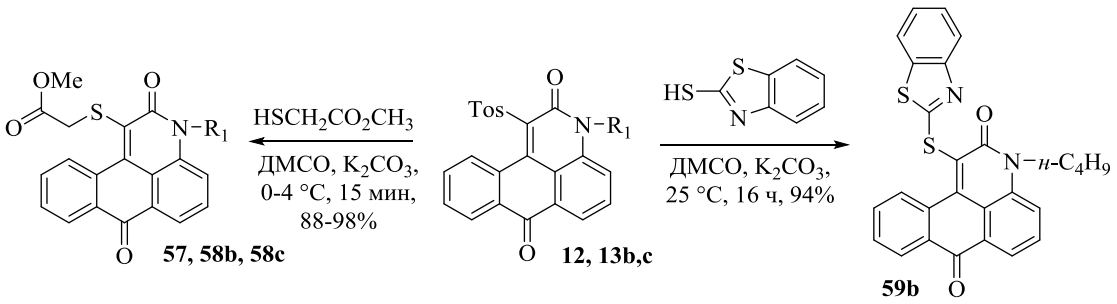
Таблица 4 - Оптические свойства **49a** в разных растворителях

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса [нм]	Квантовый выход*
Бензол	2.3	395 (бледно-желтый)	-	-	0.00±0.00
CH_2Cl_2	9.1	394 (бледно-желтый)	-	-	0.00±0.00
Ацетонитрил	38.8	504 (желто-зеленый)	522; 558 (зеленый)	18	0.56±0.03
Этанол	24.0	488 (желто-зеленый)	531; 568 (зеленый)	43	0.63±0.02

*Квантовый выход рассчитан относительно кумарина 153 в этаноле (Φ_{fl}=0,38)

2.5 Замещение тозильной группы в молекуле 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов на *S*-нуклеофилы

Нуклеофильное замещение тозильной группы в 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионах **12, 13b,c** на тиолы протекает очень легко. Эти соединения полностью реагируют с метилтиогликолятом в растворе ДМФА в присутствии K_2CO_3 всего за 15 мин при охлаждении реакционной смеси до 0-4 °C (Схема 10). Выходы продуктов взаимодействия соединений **12, 13b,c** с метилтиогликолятом находятся в интервале 88-98%. Известно, что бензо[*d*]тиазол-2(3*H*)-тион может существовать в двух таутомерных формах: тионной и тиольной [199], причем тионная форма более устойчива. Оказалось, что соединение **13b** способно вступать с бензо[*d*]тиазол-2(3*H*)-тионом во взаимодействие по атому серы в присутствии поташа в ДМСО с образованием ранее неизвестного 1-(бензо[*d*]тиазол-2-илтио)-3-гексил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона **59b** с выходом 94%.

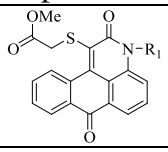
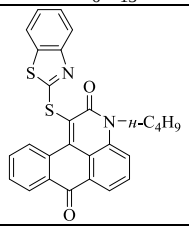


12, 57 R^1 = H; R^1 = (**b**) *н*-C_4H_9, (**c**) *н*-C_6H_{13}

Схема 10

Спиртовые растворы сульфидов **57, 58c, 59b** обладают бледно-желтой окраской, максимумы в спектрах поглощения находятся в интервале $^{max}\lambda_{abs}$ 415-420 нм, однако флуоресцентными свойствами они не обладают (Таблица 5). Строение соединений **57-59b** подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР (^{1}H и ^{13}C) спектрами, которые отвечают их структуре.

Таблица 5 - Фотофизические свойства соединений **57, 58c, 59b**

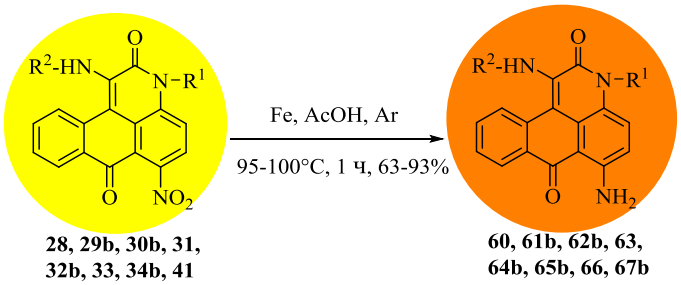
№		Поглощение*	Испускание*				
	R1	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex}[нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса [нм]	Квантовый выход**
57	H	418	11.8±0.6	415	-		0.00±0.00
58c	*н*-C_6H_{13}	415	17.5±0.1	415	-		0.00±0.00
59b		420	10.3±0.4	420	-		0.00±0.00

* Электронные спектры соединений записаны в EtOH.

** Квантовый выход рассчитан относительно кумарина 153 в EtOH, Φ^{fl}=0.38

2.6 Получение 6-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов

Нитрогруппа в 1-амино-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионах **28-34, 41** была восстановлена действием железа в уксусной кислоте с образованием соответствующих аминопроизводных **60-67b** с выходами 63-93% (Схема 11).



28, 29b, 30b, 31, 32b, 33, 34b, 41 — **60, 61b, 62b, 63, 64b, 65b, 66, 67b**

28, 31, 33, 41, 60, 63, 66 R^1 = H; R^1 = (**b**) *н*-C_4H_9

28, 29b, 60, 61b R^2 = *н*-C_4H_9; **30b**, **62b** R^2 = *н*-C_9H_{19}; **31, 32b, 63, 64b** R^2 = $(CH_2)_2OH$; **34b**, **65b** R^2 = *цикло*-C_6H_{11}; **33**, **66** R^2 = $(CH_2)_2C_6H_5$; **40**, **67b** R^2 = $(CH_2)_2SO_3H$

Схема 11

Известно, что нитрогруппа в положении С(6) антрапиридонов может быть замещена [117] при действии нуклеофилов. Мы изучили возможность замещения нитрогруппы в 1-амино-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионах. При нагревании нитропроизводого **31** в моноэтаноламине в течение 4 часов (120°С) или **33** в фенилэтиламине в течении 8 часов (90°С) были получены соединения **68** и **69** выходами 71% и 93%, соответственно. Ввести различные заместители в положение С(1) и С(6) этим методом нам не удалось, поскольку в условиях реакции нуклеофильному замещению подвергались оба заместителя, как в положении С(1), так и С(6). При попытке заместить у соединения **31** нитрогруппу в шестом положении на фенилэтиламин, продуктом реакции оказывается 1,6-дифенилэтиламиноантрапиридон **69** (Схема 12).

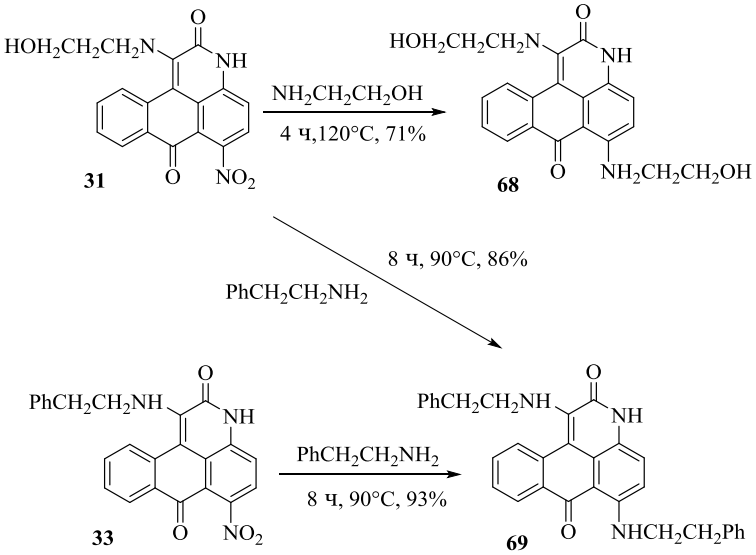


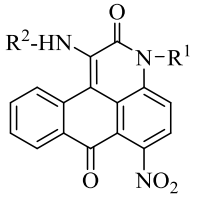
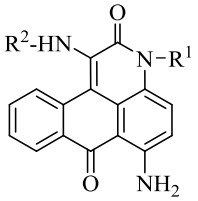
Схема 12

Окраска антрахиноновых красителей существенно зависит от наличия и

положения донорных групп в молекуле. Введение аминогруппы в α-положение антрахинона приводит к сильному батохромному сдвигу. Если антрахинон имеет желтый цвет, то 1-аминоантрахинон – бардовый. К аналогичному эффекту приводит введение аминогруппы в 6 положение антрапиридонов. По сравнению с незамещенными 1-аминоантрапиридонами **17-19, 22, 24-25b** максимумы люминесценции соединений **60-67b** сдвигаются в красную область спектра на 53-65 нм. Спиртовые растворы соединений **60-69** флуоресцируют в оранжевой области спектра при 584-593 нм, однако квантовые выходы люминесценции не велики и лежат в интервале 0.09-0.11 (таблица 6).

Спиртовые растворы 6-нитропроизводных 1-аминоантрапиридонов **28-34b, 41b** окрашены в желтый цвет ($^{max}\lambda_{abs}$ 455-460 нм) и флуоресценцией не обладают. Однако при использовании в качестве растворителя тетрагидрофурана отмечается появление желтой флуоресценции с большим сдвигом Стокса порядка 100 нм (таблица 6).

Таблица 6 - Фотофизические свойства соединений **28-34b, 41b, 60-69**

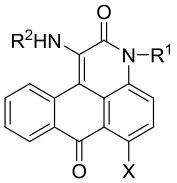
№			Раствор итель	Поглощение		Испускание				Квантовый выход*
				$^{max}\lambda_{abs}$ нм	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex} нм	$^{max}\lambda_{em}$ нм	сдвиг Стокса		
	R^1	R^2						нм	eV	
28	H	*н*-C_4H_9	Этанол	456	13.6±0.5	455	-	-	-	0.00±0.00
			ТГФ	452	18.9±0.2	450	550	98	0.49	0.16±0.01
29b	*н*-C_4H_9	*н*-C_4H_9	Этанол	457	20.1±0.5	455	-	-	-	0.00±0.00
			ТГФ	453	11.8±0.3	450	552	99	0.49	0.15±0.01
30b	*н*-C_4H_9	*н*-C_9H_{19}	Этанол	457	17.3±0.2	455	-	-	-	0.00±0.00
31	H	$(CH_2)_2OH$	Этанол	455	15.1±0.5	455	-	-	-	0.00±0.00
			ТГФ	454	17.0±0.5	450	555	101	0.50	0.17±0.01
32b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2OH$	Этанол	456	15.1±0.4	455	-	-	-	0.00±0.00
			ТГФ	455	24.1±0.5	450	554	99	0.49	0.15±0.01
34b	*н*-C_4H_9	*цикло*-C_6H_{13}	Этанол	457	16.4±0.4	455	-	-	-	0.00±0.00
41b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2SO_3H$	Этанол	460	14.2±0.5	455	-	-	-	0.00±0.00
			H_2O	473	14.5±0.5	470	-	-	-	0.00±0.00
										
	R^1	R^2								
60	H	*н*-C_4H_9	Этанол	489	15.6±0.3	490	591	102	0.44	0.10±0.00
			ТГФ	483	10.7±0.3	480	542	59	0.28	0.14±0.01
61b	*н*-C_4H_9	*н*-C_4H_9	Этанол	487	10.1±0.2	490	587	100	0.43	0.11±0.01
			ТГФ	484	17.9±0.4	480	544	60	0.28	0.10±0.01

62b	*н*-C_4H_9	*н*-C_9H_{19}	Этанол	494	12.5±0.3	490	586	92	0.39	0.10±0.01
63	H	$(CH_2)_2OH$	Этанол	487	18.7±0.3	490	587	100	0.43	0.11±0.01
			ТГФ	484	20.7±0.5	480	543	59	0.28	0.14±0.01
64b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2OH$	Этанол	486	14.7±0.2	490	588	102	0.44	0.10±0.00
			ТГФ	484	21.5±0.6	480	544	60	0.28	0.11±0.01
65b	*н*-C_4H_9	*цикло*-C_6H_{13}	Этанол	494	12.3±0.2	490	584	90	0.39	0.11±0.01
66	H	$(CH_2)_2C_6H_5$	Этанол	492	13.4±0.3	490	596	104	0.44	0.10±0.01
67b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2SO_3H$	Этанол	488	12.8±0.4	490	593	105	0.45	0.09±0.00
			ТГФ	488	12.8±0.4	480	593	105	0.45	0.09±0.00
			H_2O	487	8.4±0.1	480	605	118	0.50	0.02±0.00
68	$(CH_2)_2OH$	$(CH_2)_2OH$	Этанол	496	7.0±0.1	490	589	93	0.39	0.09±0.01
69	$(CH_2)_2C_6H_5$	$(CH_2)_2C_6H_5$	Этанол	512	9.9±0.1	510	600	88	0.36	0.11±0.01

* Квантовый выход рассчитан относительно родамина B в EtOH, Φ^{fl}=0.50

Заместители R^1 и R^2 не оказывают существенного влияния на положение полос поглощения и испускания, однако значительно влияют на липофильность исследуемых 1-*N*-замещенных антрапиридонов**,** и следовательно, на проникающую способность и локализацию в различных компонентах биологических систем [200-202]. Поскольку синтезированные соединения планировалось использовать для визуализации внутриклеточных структур, мы определили кэффициент липофильности (logP) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [203]. Для структур **18b**, **29b** и **61b**, содержащих два неполярных заместителя (R^1 = R^2 = *н*-C_4H_9), значение logP находится в диапазоне 5.2-6.0, для соединений **17**, **25b**, **28**, **32b, 60**, **64b** содержащих один фрагмент *н*-C_4H_9, logP принимает значение 1.8-2.9, для красителей **24, 31**, **40, 41b**, **63** и **67b,** содержащих полярные гидрокси и сульфогруппы в алкильных заместителях значение logP снижается до 0.3-0.8 (таблица 7).

Таблица 7 – Липофильность соединений **17, 18b, 24, 25b, 28-32, 40, 41b, 60-67b**

Соединение				logP
	R^1	R^2	X	
17	H	*н*-C_4H_9	H	2.9
18b	*н*-C_4H_9	*н*-C_4H_9	H	6.0
24	H	$(CH_2)_2OH$	H	0.8
25b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2OH$	H	2.9
40	H	$(CH_2)_2SO_3H$	H	0.3
28	H	*н*-C_4H_9	NO_2	2.6
29b	*н*-C_4H_9	*н*-C_4H_9	NO_2	5.5
31	H	$(CH_2)_2OH$	NO_2	0.8
32b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2OH$	NO_2	2.5
41b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2SO_3H$	NO_2	0.5
60	H	*н*-C_4H_9	NH_2	2.2
61b	*н*-C_4H_9	*н*-C_4H_9	NH_2	5.2

63	H	$(CH_2)_2OH$	NH_2	0.7
64b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2OH$	NH_2	1.8
67b	*н*-C_4H_9	$(CH_2)_2SO_3H$	NH_2	0.4

2.7 Аннелирование 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов

Одна из основных проблем использования незамещенных по атому азота производных антрапиридона в качестве люминесцентных красителей является их низкая растворимость, в результате образования межмолекулярных водородных связей амидными группами. Повысить растворимость этих соединений удается введением алкильных заместителей к атому азота. Решить проблему растворимости можно также путем превращения амидной группы в имидатную путем алкилирования атома кислорода [160]. При действии хлористого тионила в присутствии K_2CO_3 на антрапиридоны **24, 31** и **68** в хлористом метилене протекало внутримолекулярное алкилирование атома кислорода, приводящее к ранее неизвестным оксазинам **70, 72, 73** (Схема 13). Однако, эти соединения также плохо растворялись в хлороформе и спирте. Повысить растворимость соединения удалось алкилированием атома азота оксазинового цикла соединения **70** диметилсульфатом с образованием продукта **71** с выходом 44%.

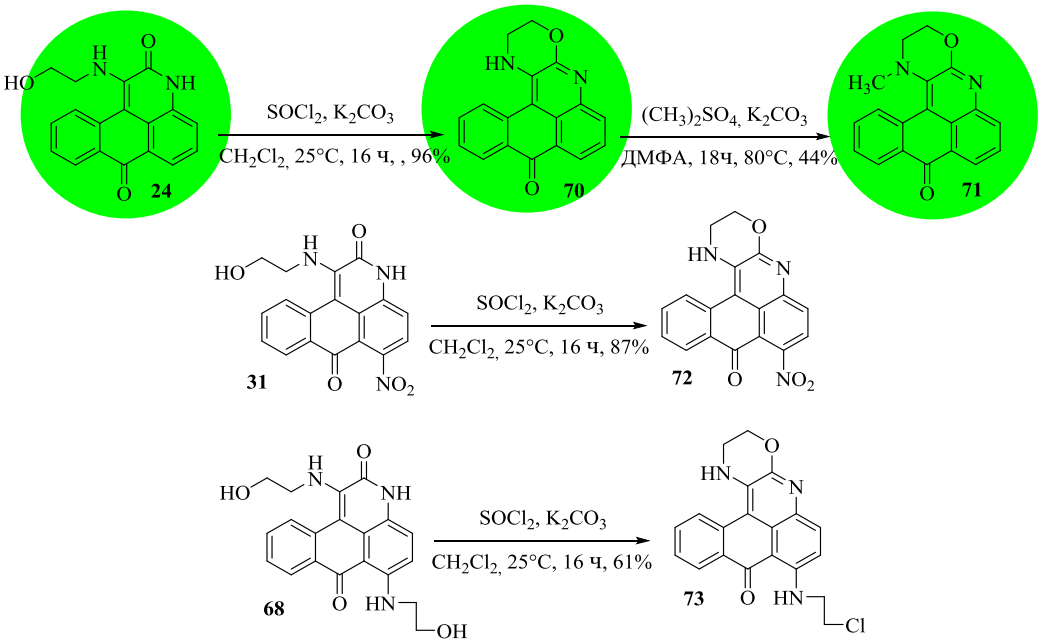


Схема 13

Ацилирование 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона **74** хлорацетилхлоридом и последующее нагревание образовавшегося продукта в диоксане, содержащем K_2CO_3, также приводит к нафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-

b]хинолин-2,9(1*H*,3*H*)-диону **75** с выходом 85%. При нагревании соединения **74** и 2,3-дихлорхиназолина в ДМСО при 80°С в течение 4 ч была получена новая полициклическая система - нафто[1",2",3":4',5']хинолино[3',2':5,6][1,4]оксазино[2,3-*b*]хиноксалин-5(17*H*)-он **76** с выходом 85%. Нагревание 1-((2-бромфенил)амино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион **37** в ДМСО, содержащем карбонат цезия, сопровождалось внутримолекулярной циклизацией, приводящей к бензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-*b*]нафто[1,2,3-*de*]хинолин-5(15*H*)-ону **77** с выходом 83% (Схема 14).

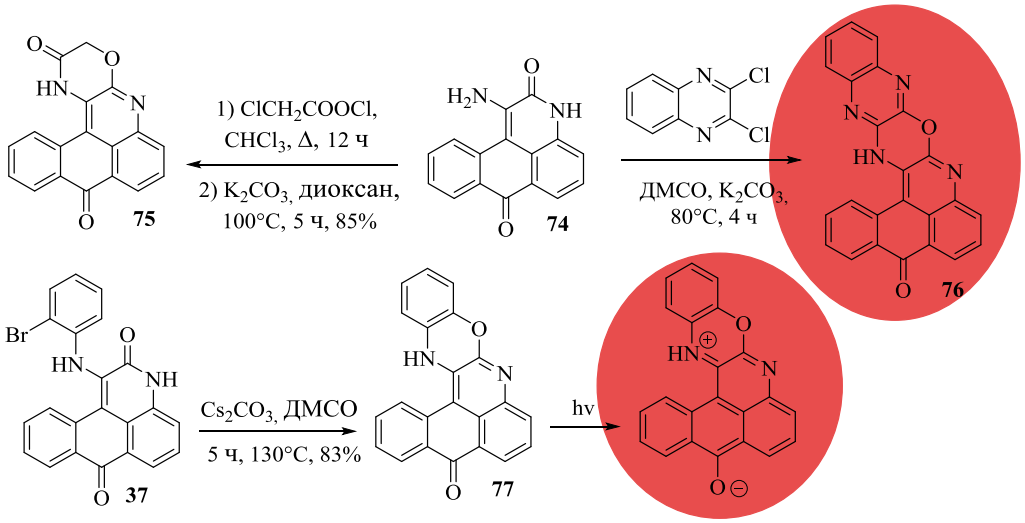


Схема 14

Спиртовые растворы оксазина **70** окрашены в желто-зеленый цвет и обладают зеленой флуоресценцией. В спектрах производных 2,3-дигидронафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-*b*]хинолин-9(1*H*)-она конденсированных с хиноксалиновой системой **76** или бензольным циклом **77** наблюдается батохромный сдвиг полос поглощения на 40 и 50 нм, а также испускания на 128 и 69 нм, соответственно. Растворы соединения **76** и **77** в спирте флуоресценцию в красной области спектра (таблица 8).

Таблица 8 - Фотофизические свойства соединений **70,72,75-77**

№	Поглощение*		Испускание*				
	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex}[нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса [нм]	сдвиг Стокса [eV]	Квантовый выход**
70	465	8.1±0.4	450	539	74	0.37	0.55±0.02[a]
72	480	10.2±0.3	480	-			0.00±0.00[a]
75	393	15.4±0.3	400	477; 557	84	0.55	0.02±0.00[a]
76	609	42.0±0.7	590	667	58	0.18	0.13±0.01[b]
77	502	14.9±0.5	500	608	106	0.43	0.07±0.00[b]

* Электронные спектры соединений записаны в EtOH
**Квантовый выход рассчитан относительно: [a]кумарина 153 в EtOH, Φ_{fl}=0.38; [b]крезилового фиолетового Φ_{fl}=0.56

Необходимо отметить, что производные 2,3-дигидронафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-*b*]хинолин-9(1*H*)-она, также как и 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы обладают положительным сольватохромизмом, т.е. при увеличении полярности растворителя наблюдается батохромный сдвиг в спектрах поглощения и испускания. Это объясняется тем, что полярные растворители в большей степени стабилизируют полярное возбужденное состояние. Так, цвет растворов и флуоресценция соединения **76** изменяется от желто-зеленого в бензоле, до оранжевого в ДМСО (Рис. 3). При этом квантовый выход увеличивается с 0.25 до 0.58. Однако наиболее существенный батахромный сдвиг 100 нм (поглощение) и 150 нм (испускание) наблюдается в этаноле. По-видимому, на стабилизацию переходного состояния оказывает влияние не только полярность, но и водородные связи, образующиеся в протонном растворителе. Также следует отметить, что молярный коэффициент светопоглощения **76** в максимуме поглощения в ДМСО и этаноле достигает высоких значений 40000-42000. Вещество **76** неплохо растворяется и может представлять интерес в качестве люминесцентного красителя. Фотофизические свойства соединения **76** приведены в таблице 9.

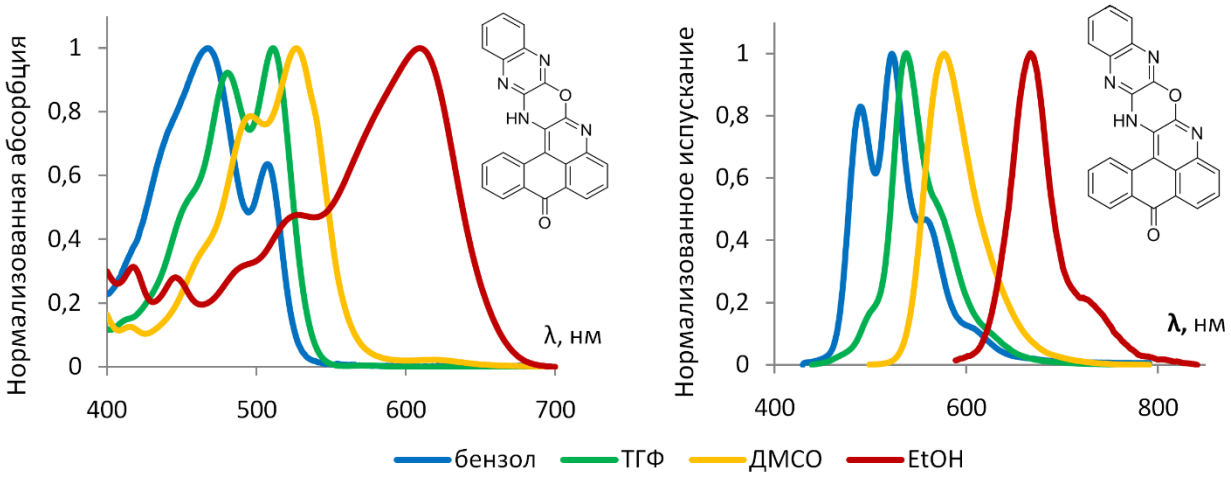


Рисунок 3. Нормализованные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) соединения **76** в различных растворителях

Таблица 9 - Фотофизические свойства **76** в разных растворителях.

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость растворителя	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса [нм]	Квантовый выход*
Бензол	2.3	467 (желто-зеленый)	15.1±0.1	489; 522; 557 (желтый)	22	0.25[a]±0.01
ТГФ	4.6	511 (желтый)	33.3±0.4	537 (желтый)	26	0.45[a]±0.02
ДМСО	45.0	527 (оранжевый)	40.0±0.6	577 (оранжевый)	50	0.58[b]±0.01
Этанол	24.0	609 (красный)	42.0±0.7	667 (красный)	58	0.13±0.01[c]

*Квантовый выход рассчитан относительно: a) кумарин 153 в этаноле (Φ_{fl}=0,38) b) родамин B в этаноле (Φ_{fl}=0,5) c) крезиловый фиолетовый (Φ_{fl}=0,56)

Реакция Пикте-Шпенглера оксазина **70** с бензальдегидом в полифосфорной кислоте привела к образованию ранее неизвестного полициклического соединения - 5-гидрокси-5-фенил-2,3-дигидро-5*H*,9*H*-антра[1,9,8-*cdef*][1,4]оксазино[2,3,4-*ij*][1,7] нафтиридин-9-ону **78** (Схема 15). Соединение **78** легко восстанавливается $NaBH_4$ в уксусной кислоте с выходом 92%, а полученный продукт **79**, окисляется 35% раствором H_2O_2, превращаясь в исходное соединение **78**. Необходимо отметить, что окисление соединения **79** протекает также при комнатной температуре на воздухе при облучении УФ светом (λ = 365 нм).

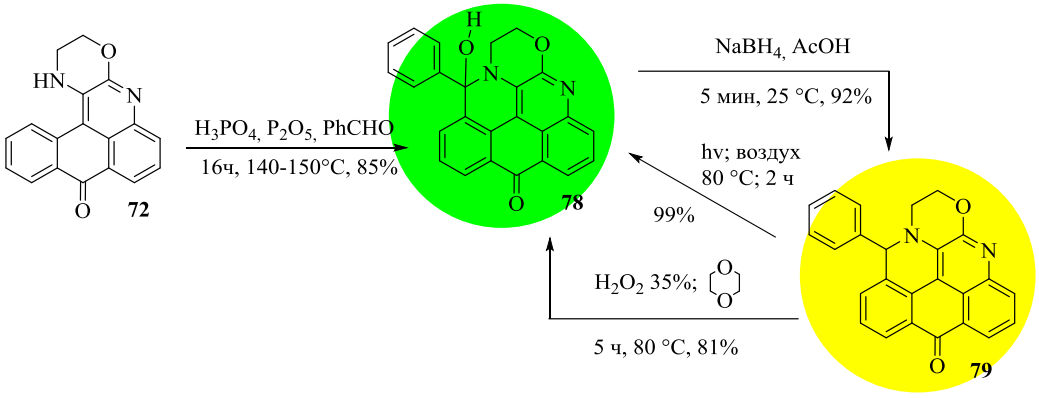


Схема 15

Раствор соединения **79** в этаноле флуоресцирует желто-оранжевым, а вещество **78** – зеленым цветом. Поскольку процесс окисления протекает в мягких условиях и приводит к изменению люминесцентных свойств, то соединение **79** представляет интерес в качестве основы для создания нового люминесцентного зонда на активные формы кислорода. Фотофизические свойства соединений **78,79** представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Фотофизические свойства соединений **78,79**

Соединение	Поглощение*		Испускание*				
	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex}[нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса		Квантовый выход**
					[нм]	[eV]	
78	476	7.1±0.1	460	543	67	0.32	0.39±0.02
79	490	9.7±0.2	465	565	75	0.34	0.43±0.01

* Электронные спектры соединений записаны в EtOH (10^{-7}–10^{-5} моль/л).
** Квантовый выход рассчитан относительно кумарина 153 в EtOH, Φ^{fl}=0.38

2.8 Синтеза и свойства бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов

Нуклеофильное замещение первой тозильной группы в молекуле 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона **16** на бутиламин или аминоэтанол протекает медленнее (72 ч), чем для 1-тозил-*N*-бутилантрапиридона **13b** (16 ч), а в случае замещения на таурин и вовсе требуется нагрев реакционной смеси (Схема 16). Однако реакция с азидом натрия в ДМФА протекает так же энергично, как и случае 1-тозилантрапиридонов и требует охлаждении льдом. Азид **83** не стабилен и разлагается при очистке. Замещение второй тозильной группы на азидогруппу при комнатной температуре не протекает. Нагревание неочищенного азида в толуоле приводит к образованию 7-тозил-1,9-дигидро-2*H*-изоиндоло[1,7,6-*cde*:5,4,3-*d'e'f'*]дихинолин-2,8(3*H*)-диона **84**.

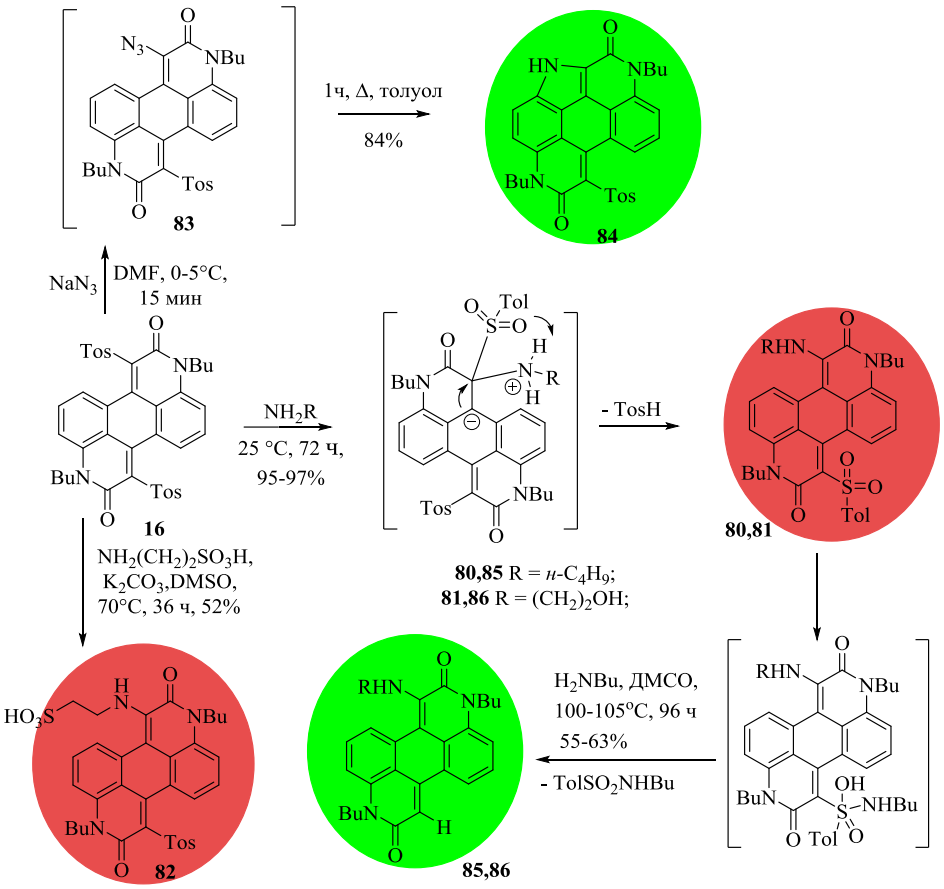


Схема 16

При длительном нагревании соединений **80, 81c** бутиламином или соединения **81** с фенолом в присутствии поташа тозильная группа замещается на водород с образованием соединений **85** или **86** (Схема 16). По-видимому, в этом случае нуклеофил атакует не атом углерода в положении C(1), а атом серы, и образующееся промежуточное соединение расщепляется с образованием продуктов **85, 86.**

В то же время, замещение второй тозильной группы в соединении **81** на метилтиогликолят, протекает в течение 1 часа при комнатной температуре в растворе ДМФА и в присутствии K_2CO_3 (Схема 17). Продукт замещения **87** был получен с выходом 82%. Аналогичная реакция с ацетилцистеином при 45°C завершается за 16 часов с выходом соединения **88** 65%.

Было замечено, что полученные соединения **87, 88** медленно окисляются на воздухе. При действии перекиси водорода на **87** в диоксане в присутствии Fe^{3+} атом серы окисляется с образованием сульфоксида **89** (Схема 17). При этом флюоресценция раствора меняется от желтого цвета к оранжево-красному. Соединения **87, 88** могут представлять интерес в качестве потенциальных сенсоров на ферроптоз (железозависимая окислительная гибель клетки).

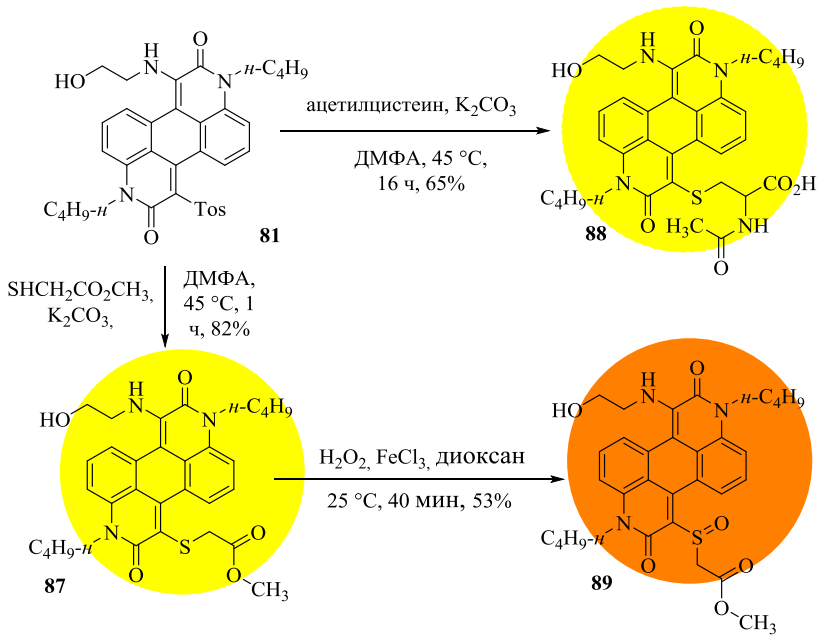


Схема 17

Спиртовые растворы 1-*N*-7-тозилдизамещенных антрапиридонов **80-82** окрашены в оранжевый цвет и флуоресцируют в красной области спектра ($^{max}\lambda_{em}$ 615-619 нм). Растворы 1-*N*-7-*S*-дизамещенных антрапиридонов **87-89** зеленого или желтого цветов, для них наблюдается флуоресценция желто-оранжевого цвета ($^{max}\lambda_{em}$ 568-593 нм). Растворы соединений **84-86** окрашены в желто-зеленый цвет, и для них характерна зеленая флуоресценция ($^{max}\lambda_{em}$ 521-537 нм) (таблица 11).

Таблица 11 - Фотофизические свойства 1-*N*-замещенных антрадипиридонов

Соединение	Поглощение*		Испускание*				
	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex}[нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса [нм]	сдвиг Стокса [eV]	Квантовый выход**
80	519	26.5±0.5	515	619	100	0.39	0.67±0.02[a]
81	518	7.3±0.2		616	98	0.38	0.36±0.01[b]
82	524	16.2±0.2	520	615	91	0.35	0.35±0.01[b]
84	492	12.1±0.2	460	521	29	0.14	0.04±0.00[b]
85	457	16.3±0.5	450	537	80	0.40	0.43±0.01[b]
86	457	9.5±0.2	455	536	79	0.40	0.61±0.02[c]
87	473	17.4±0.5	470	568	95	0.44	0.31±0.01[c]
88	475	18.4±0.4		571	96	0.44	0.23±0.01[c]
89	497	15.9±0.6	495	593	96	0.40	0.43±0.01[b]

* Электронные спектры соединений записаны в этаноле.

**Квантовый выход рассчитан относительно: a) крезиловый фиолетовый (Φ_{fl}=0.56) в этаноле b) родамин B в этаноле (Φ_{fl}=0.50) c) кумарин 153 в этаноле (Φ_{fl}=0.38)

Замещение тозильной группы в молекуле 1,7-дитозилантрадипиридона **16** на гидроксил или фенолят ионы протекает быстрее, чем в 1-тозил-*N*-бутилантрапиридонах. Например, замещение на фенолят ион завершается всего за 3 часа, в отличие от 15 часов для 1-тозил-*N*-бутилантрапиридона при одинаковой температуре 60 °C (Схема 18). По-видимому, в этом случае в делокализации заряда в промежуточно образующемся анионе **90** принимает участие второй пиридоновый цикл.

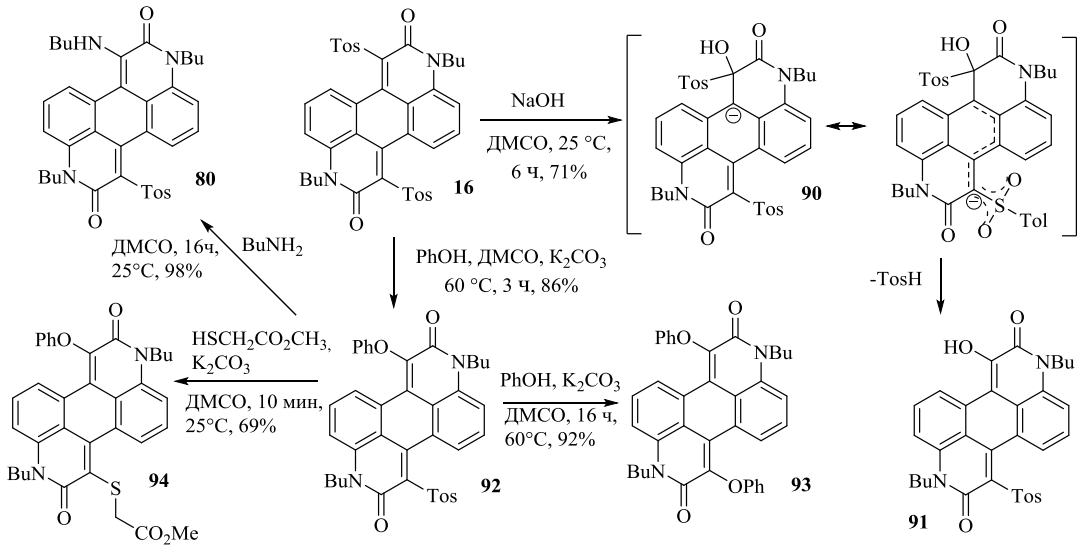


Схема 18

Как и в случае 1-*N*-7-тозилдизамещенных антрадипиридонов замещение второй тозильной группы в молекуле 1-*O*-7-тозилздиамещенных антрадипиридонов протекает значительно труднее. При действии фенола в присутствии поташа в ДМСО при 60°С в течение 16 часов был получен 3,9-дибутил-1,7-дифеноксибензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион **93** с выходом 92%. При действии более сильного нуклеофила – метилового эфира тиогликолевой кислоты замещение тозильной группы протекает при комнатной температуре за 10 минут с образованием соединения **94**. В тоже время при взаимодействии бутиламина и соединения **92** происходит замещение феноксигруппы. Реакция протекает в ДМСО при комнатной температуре в течение 16 часов с образованием соединения **80** с выходом 98%.

Взаимодействие метилтиогликолята или 2-меркаптобензотиазола с соединением **16** протекает настолько активно, что требует охлаждения реакционной смеси во избежание образования побочных продуктов. В ДМФА в присутствии K_2CO_3 реакция протекает за 15 минут с образованием соединения **95** или **96** с выходами 92 и 94%, соответственно (Схема 19).

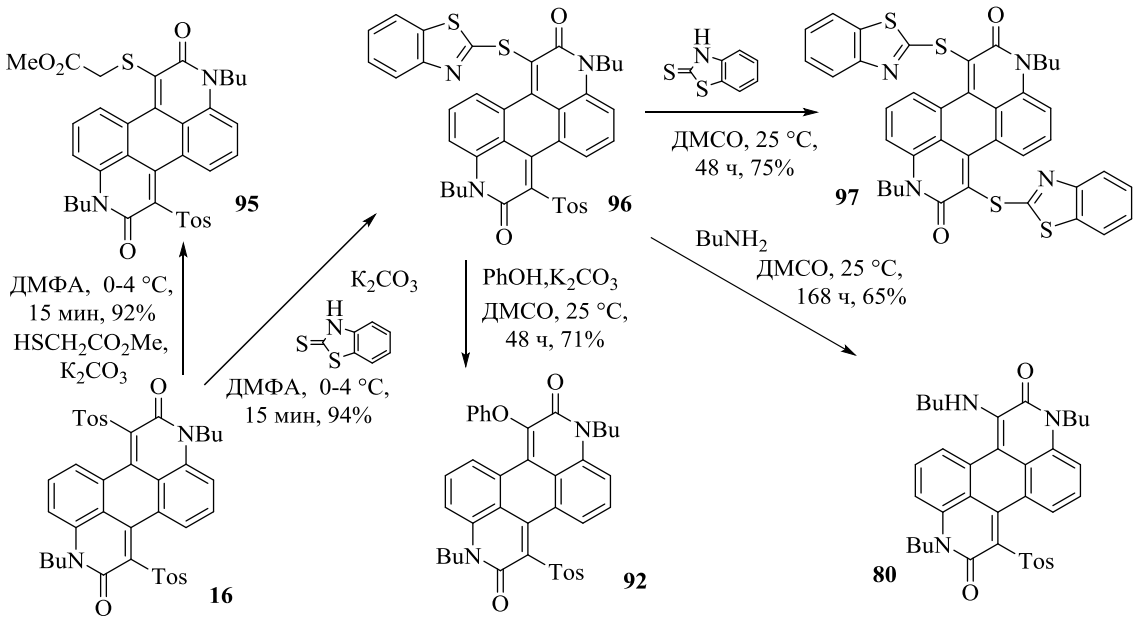


Схема 19

Если к соединению **96** добавить еще один эквивалент 2-меркаптобензотиазола при комнатной температуре (ДМСО, K_2CO_3) то это приведет к замещению второй тозильной группы за 48 часов с образованием бензо[1,2,3-

de:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона **97**. При действии на соединение **96** бутиламина или фенола в присутствии поташа протекает замещение 2-меркаптобензотиазола с образованием продуктов **80** и **92** (Схема 19).

Спиртовые растворы соединений **96** и **97** окрашены в желто-зеленый цвет ($^{max}\lambda_{abs}$ 424-427 нм) и не обладают флуоресцентными свойствами. Соединения **92-94** в спиртовых растворах окрашены в бледно желтый цвет ($^{max}\lambda_{abs}$ 382-400 нм) и обладают слабой флуоресценцией в зеленой области спектра (таблица 12).

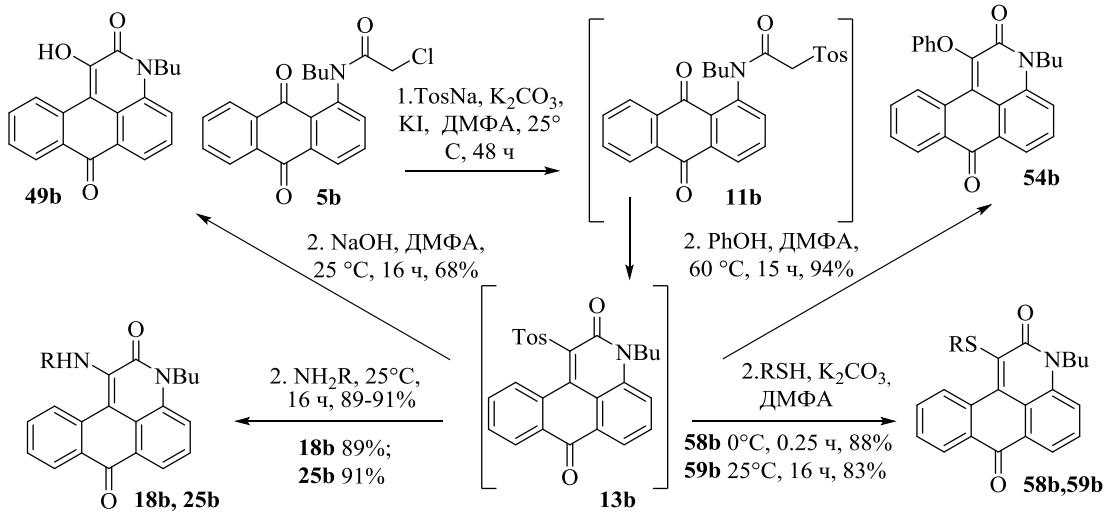
Таблица 12 - Фотофизические свойства соединений **92-97**

Соединение	Поглощение*		Испускание*				
	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex}[нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса		Квантовый выход**
					[нм]	[eV]	
92	400	27.0±0.6	400	537	137	0.79	0.01±0.00[a]
93	382	37.2±0.4	380	464	82	0.57	0.04±0.00[b]
94	400	26.2±0.7	400	-			0.00±0.00[a]
96	424	20.3±0.5	420	-			0.00±0.00[a]
97	427	19.7±0.5	420	-			0.00±0.00[a]

* Электронные спектры соединений записаны в EtOH (10^{-7}–10^{-5} моль/л).
**Квантовый выход рассчитан относительно: a) кумарин 153 в этаноле (Φ_{fl}=0.38)
в этаноле b) перилен в этаноле (Φ_{fl}=0.92)

2.9 Однореакторный синтез замещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов.

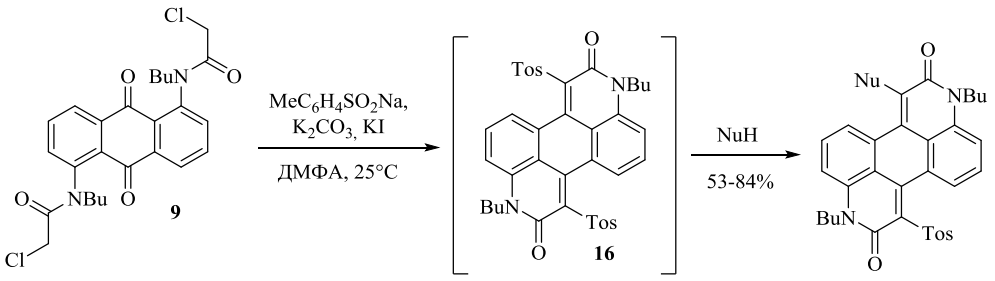
С целью проверки этого предположения и разработки оптимального метода получения 1-функциональнозамещенных антрапиридонов мы изучили возможность однореакторного синтеза (Схема 20) [204].



R = (**18b**) *н*-C_4H_9; (**25b**) $(CH_2)_2OH$; (**58b**) CH_2COCH_3; (**59b**) 2-Меркаптобензотиазол

Схема 20

Некоторые нуклеофилы, такие как амины или гидроксид натрия, сами по себе являются основаниями и могут вызывать циклизацию промежуточно образующихся тозилацетамидов **10,11a-c** в соответствующие 1-тозилантрапиридоны **12,13a-c** с последующим замещением тозильной группы. Однако попытки заменить K_2CO_3, применяемый для циклизации тозилацетамидов **10,11a-c**, на гидроксил, алкоголят ионы или амин приводили к значительному снижению выхода реакции и образованию побочных продуктов (Схема 21). Выходы антрапиридонов **18b**, **25b**, **49b**, **54b**, **58b**, **59b** и бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов **80**, **81**, **91**, **92**, **95**, **96** по двухстадийному и однореакторному методам сопоставимы и приведены в таблице 13. Синтез 1-тозилзамещенных антрапиридонов протекает почти количественно, из реакционной смеси выпадаю чистые соединения, которые после выделения, промывки на фильтре и высушивания можно использовать на следующей стадии. В ряде случаев вторая стадия протекает тоже количественно и полученные продукты в дополнительной очистке не нуждаются. По данным ЯМР ^{1}H они оказываются чистыми (например, при замещении тозильной группы на бутиламин или аминоэтанол). В то же время, в случае однореакторного синтеза во всех случаях требуется очистка продукта перекристаллизацией или колоночной хроматографией.



80 NuH = *н*-$C_4H_9NH_2$;
81 NuH = $CH_2OHCH_2NH_2$;
90 NuH = NaOH;
92 NuH = PhOH;
95 NuH = $SHCH_2COOCH_3$;
96 NuH = 2-меркаптобензотиазол

Схема 21

Таблица 13 – Сравнение двухстадийного и однореакторного синтеза 1-замещенных антрапиридонов и 1-замещенных антрадипиридонов

	Выход 1-замещенных антрапиридонов относительно **5b**, %	Выход 1-замещенных антрадипиридонов относительно **9**, %

Нуклеофил	№	Двухстадийный синтез	Однореакторный синтез	№	Двухстадийный синтез	Однореакторный синтез
н-Бутиламин	**18b**	87	89	**80**	79	84
Аминоэтанол	**25b**	88	91	**81**	77	80
Фенол	**54b**	82	94	**91**	70	74
OH^- (KOH)	**49b**	74	68	**92**	58	53
Метилтиогликолят	**58b**	86	88	**95**	75	78
2-Меркаптобензотиазол	**59b**	84	83	**96**	76	82

2.10 Получение 1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7]фенантролино [2,1,10,9-*defgh*][2,8]фенантролин-2,8-дионов (тетраазокороненов)

Конденсированные π-дефицитные гетероциклические системы, представляют интерес в качестве полупроводниковых материалов n-типа для органических электронных устройств таких как полевые транзисторы, фотоэлектрические элементы и т.д. [205-209]. Мы изучили возможность получения ранее неизвестных тетраазакороненов **103-106.**

С этой целью 1,7-диамино-3,9-бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионы **100**, **101** были введены в реакцию Пикте-Шпенглера с ароматическими альдегидами при нагревании в полифосфорной кислоте. В результате этого были получены ранее неизвестные тетраазокоронены **102, 103** и **104, 105** с выходами 56-89% (Схема 22). Структура всех полученных соединений подтверждена данными ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектрами и элементным анализом. Однако провести электрохимические исследования и изучить фотофизические свойства соединений **102, 104** не удалось по причине плохой растворимости этих соединений в таких растворителях как этанол, хлористый метилен и тетрагидрофуран. Соединения **103, 105** имеющие при атоме азота длинные разветвленные алкильные цепи, растворялись существенно лучше.

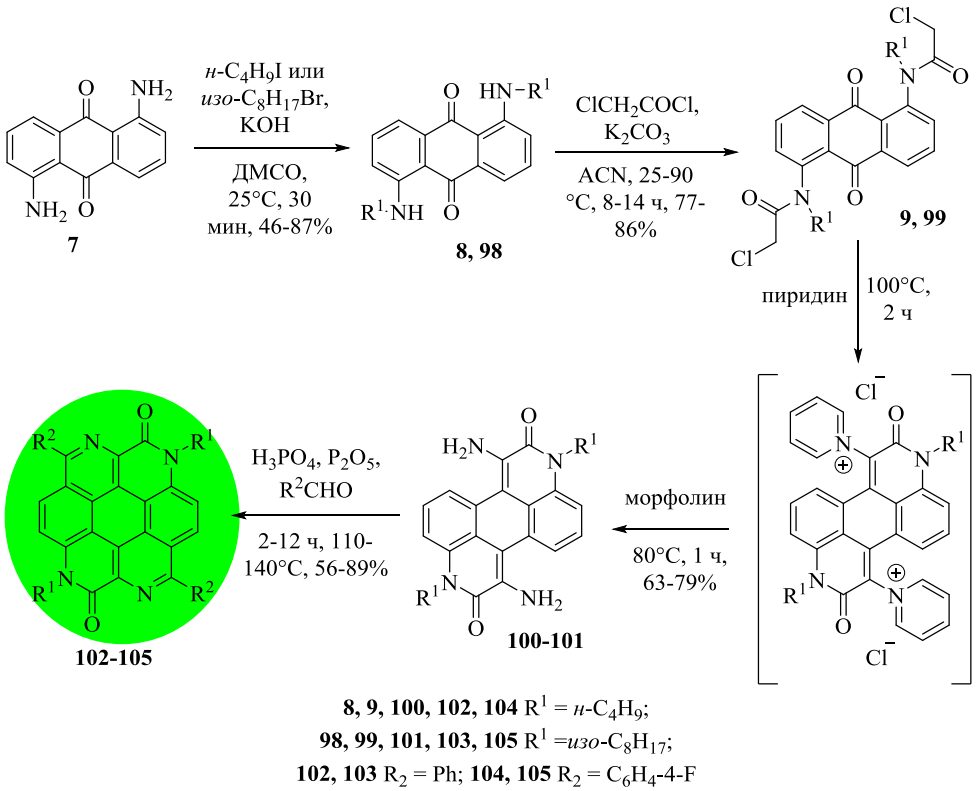


Схема 22

Растворы соединений **103, 105** в хлористом метилене имеют желто-зеленую окраску и обладают интенсивной флуоресценцией желто-зеленой области спектра. Квантовые выходы люминесценции растворов этих соединений в хлористом метилене составляют 0.63-0.78 (таблица 16).

Таблица 16 - Фотофизические свойства тетраазакороненов **103, 105**

Соединение	Поглощение*			Испускание*				
	Eg [эВ]	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex}[нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	сдвиг Стокса		Квантовый выход**
						[нм]	[эВ]	
103	2.60	464	26.1±0.7	410	475; 506; 541	11	0.06	0.78±0.03
105	2.59	464	23.6±0.5	410	475; 506; 542	11	0.06	0.63±0.01

* Электронные спектры соединений записаны в хлористом метилене
**Квантовый выход рассчитан относительно: перилена в этаноле (Φ_{fl}=0.92)

Методом циклической вольтамперметрии были установлены потенциалы начала окисления (E^{ox}_{onset}) и восстановления (E^{red}_{onset}), вычислены потенциалы ионизации и сродство к электрону, а также ширина запрещенной зоны. Цикловольтамперограммы приведены на рисунке 4. Для определения потенциала электрода сравнения использовалась система фероцена Fc/Fc^+. Принимая значение 5.1 в качестве потенциала полуволны для пары Fc/Fc^+ в неводных электролитах [210], **IP** и **EA** рассчитали по следующим формулам:

ВЗМО = IP [эВ] = |e|(e_{onset}^{ox}+ 5.1)

НСМО = EA [эВ] = -|e|(e_{onset}^{red}+ 5.1)

Ширина энергетической щели $\mathbf{E_G^{EC}}$ определяется как разница IP – |EA|

Таблица 17 - Электрохимические свойства тетраазакороненов **103, 105**

№	E_g^{ec} [эВ]	E^{ox}_{onset} [В]	E^{red}_{onset} [В]	ВЗМО [эВ]	НСМО [эВ]
103	2.65	+0.91/+1.25	-1.74/-2.27	6.01	-3.36
105	2.63	+0.87/+1.13	-1.76/-2.12/-2.36	5.97	-3.34

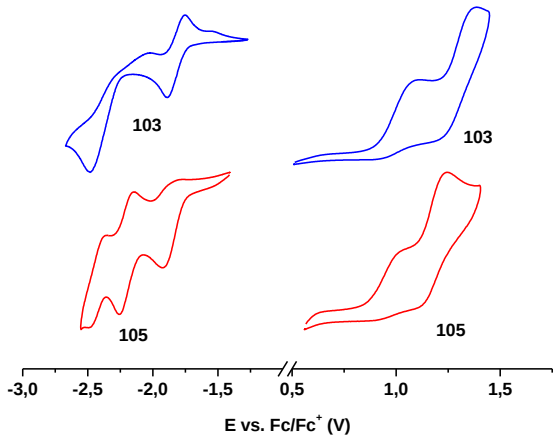


Рисунок 4. Цикловольтамперограммы процессов восстановления в тетрагидрофуране (слева) и окисления в хлористом метилене (справа) тетраазакороненов **103, 105**. Электролит 0.1 м (Bu_4NPF_6).

Чтобы обеспечивать эффективный трансфер электронов потенциальные полупроводники n-типа должны обладать положением НСМО в области от -2.85 до -3.90 эВ [211]. Полученные нами тетраазокоронены соответствуют этому критерию. Электронные характеристики и хорошая растворимость в органических растворителях делает их перспективными для использования в качестве полупроводниковых материалов n-типа. Помимо этого, тетраазакоронен **103** может оказаться эффективным материалом для органических светодиодов.

2.11 Фотохромизм 1-арилоксизамещенных антрапиридонов

Явление фотохромизма используется для разработки фотохромных сенсоров и датчиков [212, 213], люминесцентных материалов [214], комплексов для контроля внутримолекулярного переноса электронов [215]. Некоторые фотохромные соединения способны усиливать или подавлять флуоресценцию в процессе фотоизомеризации, Такие системы находят широкое применение в

сверхразрешающей флуоресцентной микроскопии, а также используются для исследования биологических процессов в живых системах [216-218]. Несмотря на большое количество описанных фотохромных соединений, новые структуры с фотоуправляемой флуоресценцией обнаруживаются сравнительно редко [214]. При изучении взаимодействия тозилантрапиридонов с фенолом было отмечено, что при облучении УФ светом пластинок ТСХ продукты реакции меняют цвет. Такое явления могло быть вызвано фотохромизмом.

С целью изучения этого явления нами были синтезированы соединения **49, 53, 54c, 55c, 56c** и переданы для изучения в группу д.х.н. А. Г. Львова ИОХ А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск) (Рис. 5). Соединения **49c, 53** и **54c** оказались фотоактивны, а **55c** и **56c** фотоактивности не проявляли[1].

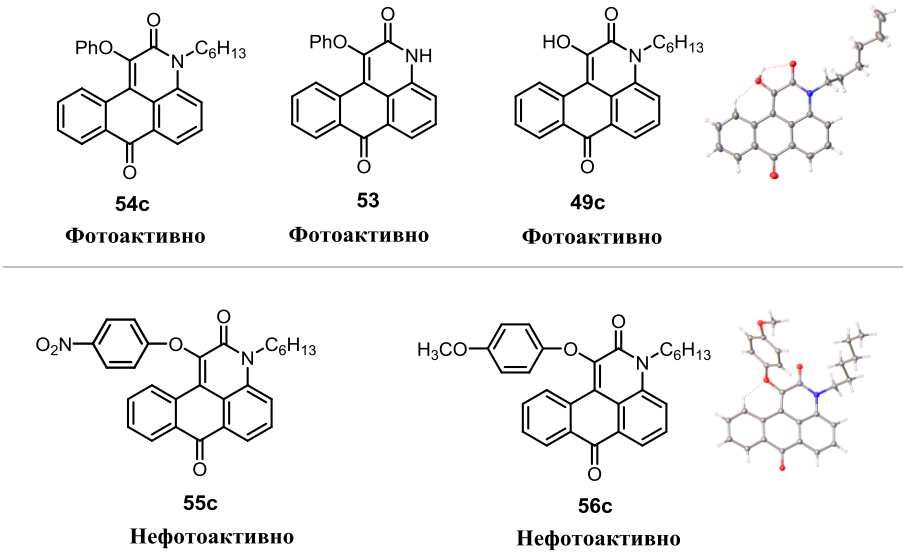


Рисунок 5. 1-Замещенные антрапиридоны **49, 53, 54c, 55c, 56c**

Было установлено, что соединение **53** способно к обратимой фотоизомеризации [219]. На рис. 6 приведены спектры поглощения и флуоресценции соединения **54c** до и после облучения в ацетонитриле. В ацетонитриле раствор 1-арилоксиантрапиридона **54c** поглощает при 368 нм (Рис 6). Облучение УФ-светом (365 нм) приводит к появлению полосы при 543 нм и снижению интенсивности в УФ-области, что указывает на образование продукта с изменённой π-системой. Новый окрашенный продукт сравнительно стабилен ($t_{1/2} \approx$ 24 ч), при обратном переключении зелёным светом (512 нм) исходный спектр

[1] Материалы по изучению фотохромных свойств соединений **49, 53, 54c, 55c, 56c** на защиту не выносятся.

восстанавливался почти полностью. Подобно пери-арилоксихинонам, [220] спектральные изменения объясняются миграцией арильной группы **54c** к соседнему карбонилу с образованием мезоионного пиридиний-3-олата **106**, глубокая окраска которого обусловлена конъюгацией карбонила с анионным центром. Циклирование между **54c** и **106** удавалось воспроизвести до 5 раз, после чего наблюдается ~20% снижение интенсивности длинноволнового максимума в результате протекания побочных процессов (например, гидролиза [221]). Флуоресценция продукта **106** проявляется при 574 нм (Рис 6). Облучение при 512 нм полностью гасит эмиссию и приводит к исчезновению полосы при 574 нм. Переключение флуоресценции удавалось повторить 6 раз, при этом интенсивность максимума снижалась примерно на 30%, сопровождаясь ростом полосы при 518 нм, что указывает на образование побочного продукта.

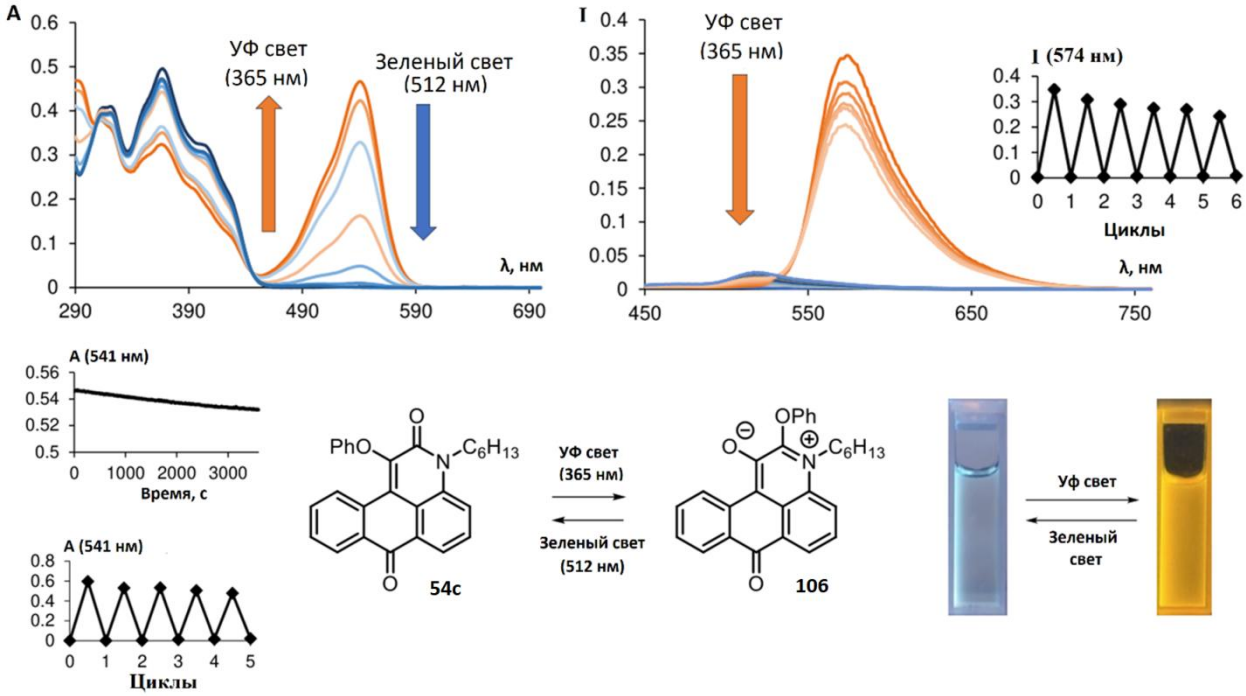


Рисунок 6. Спектры поглощения и флуоресценции **54c (**10 μM) до и после облучения в ацетонитриле, а так же схема фотопереключения

При длительном облучении соединений **54c** происходит деградация пиридонового цикла в результате его окисления кислородом воздуха с образованием 1-алкиламиноантрахинона **2c**, который был выделен. Этот же продукт образовывался при фотолизе 1-гидрокси-3-гексилантрапиридона **49c.** При облучении соединения **53** светом с длинной волны 365 нм наблюдалось

необратимое образование нового продукта **107** с яркой жёлто-зелёной флуоресценцией (Схема 23).

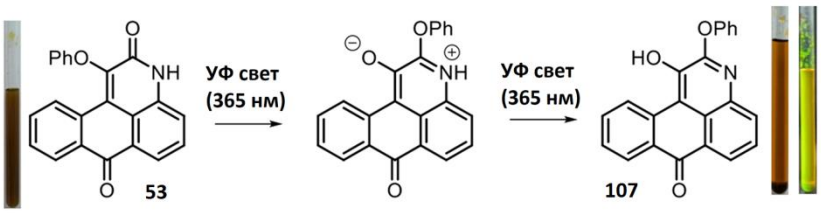


Схема 23

Ранее в литературе упоминалось явление фотохромизма для антрапиридонов, содержащих в 6 положении арилокси группу (см. литобзор гл. 1.7). Явление фотохромизма для 1-арилоксизамещенных антрапиридонов обнаружено нами впервые.

2.12 Применение антрапиридонов для визуализация липидных капель в живых клетках

В литературе сообщалось о применении антрапиридонов для окрашивания биологических объектов [6-9 , 107, 109], однако для визуализации липидных капель они не использовались. Липидные капли (LDs) состоят из нейтрального липидного ядра, содержащего в основном триацилглицериды и эфиры холестерина, окруженного фосфолипидным монослоем, содержащим мембранные белки [219]. LDs - это динамические органеллы, участвующие в регуляции метаболизма и накопления липидов [223, 224]. Отклонение их от нормального количества тесно связано с такими заболеваниями как рак, жировая болезнь печени, атеросклероз и диабет II типа и др. [225-227]. Поэтому их мониторинг крайне важен как для понимания протекающих в клетке процессов, так и для диагностики этих заболеваний [228]. В настоящее время, для визуализации LDs используются такие коммерческие красители как Nile Red и BODIPY 493/503 [229, 230]. Оба красителя не лишены недостатков. Nile Red не специфически распределяется в клетках [231], а BODIPY493/503 имеет небольшой сдвиг Стокса (~35 нм), что приводит к помехам в результате близких значений частот возбуждающего света и флуоресценции зонда [232]. Разработка селективного красителя для липидных капель была проведена совместно с с.н.с., к.б.н. Ю. В. Шаталином и с.н.с., к.б.н. В. С. Шубиной (ИТЭБ РАН, г. Пущино). В качестве объектов для исследования была

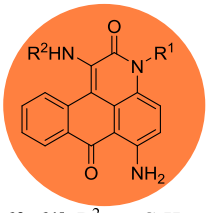
синтезирована серия соединений **17, 18b, 24, 25b, 28, 29b, 31, 32b, 40, 41b, 60, 61b, 63, 64b, 67b** (Рис. 7) Было показано, что соединения **17, 24, 25b, 28, 31, 32b** преимущественно накапливались в везикулярно-подобные структуры, а **60**, **61b** и **63** диффузно окрашивали цитоплазму.



17, 18b $R^2 = н\text{-}C_4H_9$;
24, 25b $R^2 = (CH_2)_2OH$;
40 $R^2 = (CH_2)_2SO_3H$



28, 29b $R^2 = н\text{-}C_4H_9$;
31, 32b $R^2 = (CH_2)_2OH$;
41b $R^2 = (CH_2)_2SO_3H$



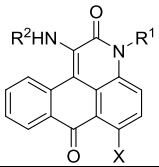
60, 61b $R^2 = н\text{-}C_4H_9$;
63, 64b $R^2 = (CH_2)_2OH$;
67b $R^2 = (CH_2)_2SO_3H$

17, 24, 28, 31, 40, 60, 63, $R^1 = H$;
(b) $R^1 = н\text{-}C_4H_9$

Рисунок 7. Серия 1-*N*-антрапиридоновых красителей

Чтобы оценить возможное влияние красителей на жизнеспособность клеток была изучена темновая и фотоиндуцированная цитотоксичность и показано, что антрапиридоны **17, 18b, 24, 25b, 40**, 6-нитропроизводные **29b, 41b** и 6-аминопроизводные **61b, 63, 64b** и **67b**, добавленные в используемом диапазоне концентраций, не оказывали цитотоксического действия на клетки BT474 (Таблица 18). Соединения **28, 32b** и **60** проявляли цитотоксический эффект при инкубации в течение 24 часов, предварительная отмывка клеточной культуры приводила к нивелированию цитотоксического действия производного аминоэтанола **32b**, и небольшому повышению IC50 для производных бутиламина **28** и **60**.

Таблица 18 - Темновая и фотоиндуцированная цитотоксичность красителей **17, 18b, 24, 25b, 28, 29b, 31, 32b, 40, 41b, 60, 61b, 63, 64b** и **67b**

Соединение				Цитотоксичность IC_{50} [μM]			
				фотоиндуцированная		темновая	
	X	R^1	R^2	без отмывки	с отмывкой	без отмывки	с отмывкой
17	H	H	$н\text{-}C_4H_9$	5.75±0.19	38.70±2.02	> 100	> 100
18b	H	$н\text{-}C_4H_9$	$н\text{-}C_4H_9$	14.74±0.89	22.68±1.45	> 100	> 100
24	H	H	CH_2CH_2OH	16.00±0.67	43.00±0.99	> 100	> 100
25b	H	$н\text{-}C_4H_9$	CH_2CH_2OH	5.34±0.29	29.39±1.61	> 100	> 100
40	H	H	$CH_2CH_2SO_3H$	> 100	> 100	> 100	> 100
28	NO_2	H	$н\text{-}C_4H_9$	> 100	> 100	31.69±3.97	49.11±7.01
29b	NO_2	$н\text{-}C_4H_9$	$н\text{-}C_4H_9$	> 100	> 100	> 100	> 100
32b	NO_2	$н\text{-}C_4H_9$	CH_2CH_2OH	> 100	> 100	29.53±6.78	> 100
41b	NO_2	$н\text{-}C_4H_9$	$CH_2CH_2SO_3H$	> 100	> 100	> 100	> 100
60	NH_2	H	$н\text{-}C_4H_9$	0.32±0.06	1.73±0.08	14.57±4.62	19.08±3.95
61b	NH_2	$н\text{-}C_4H_9$	$н\text{-}C_4H_9$	2.07±0.18	2.93±0.40	> 100	> 100

63	NH_2	H	CH_2CH_2OH	0.55±0.02	27.67±0.55	> 100	> 100
64b	NH_2	*н*-C_4H_9	CH_2CH_2OH	1.47±0.03	17.83±1.90	> 100	> 100
67b	NH_2	*н*-C_4H_9	$CH_2CH_2SO_3H$	> 100	> 100	> 100	> 100

Изучение фотоиндуцированной цитотоксичности показало, что 6-нитропроизводные **28, 29b, 32b** и производные таурина **40, 41b, 67b** не являлись фототоксичными для клеток BT474, а красители **17, 18b, 24, 25b, 60, 61b, 63, 64b** проявляли фототоксическое действие (Таблица 18). Принимая во внимание, что 1-бутиламино-3-бутил-6-нитроантрапиридон **29b** нетоксичен, может проникать в клетки и окрашивать внутриклеточные структуры, он был выбран для дальнейших исследований. Поскольку соединение **29b** имеет высокую липофильность (logP = 5.5), можно было ожидать его локализацию в липидных каплях (LDs), принимающих участие в накоплении и метаболизме липидов и эфиров холестерина в клетке [223]. На рисунке 8 показаны изображения клеток BT474, окрашенных соединением **29b**, полученные с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа при возбуждении светом с длинной волны 488 и 405 нм. Вещество окрашивало везикулярно-подобные структуры с ярко-зеленой флуоресценцией и более слабой флуоресценцией в красной области видимого спектра.

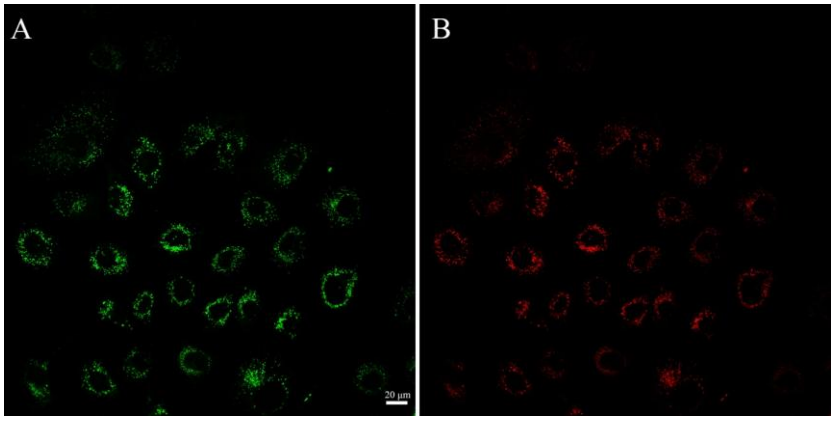


Рисунок 8. Конфокальные флуоресцентные микроскопические изображения клеток BT474, окрашенных красителем **29b**.

Чтобы уточнить локализацию красителя **29b**, была проведена серия экспериментов по изучению солокализации. Для этой цели были использованы LysoTracker Deep Red и Nile Red, которые окрашивают лизосомы и липидные капли соответственно. Соединение **29b** локализуется совместно с Nile Red (Рис. 9), что указывает на то, что они накапливаются в липидных каплях клеток BT474 (коэффициент корреляции Пирсона: 0.905).

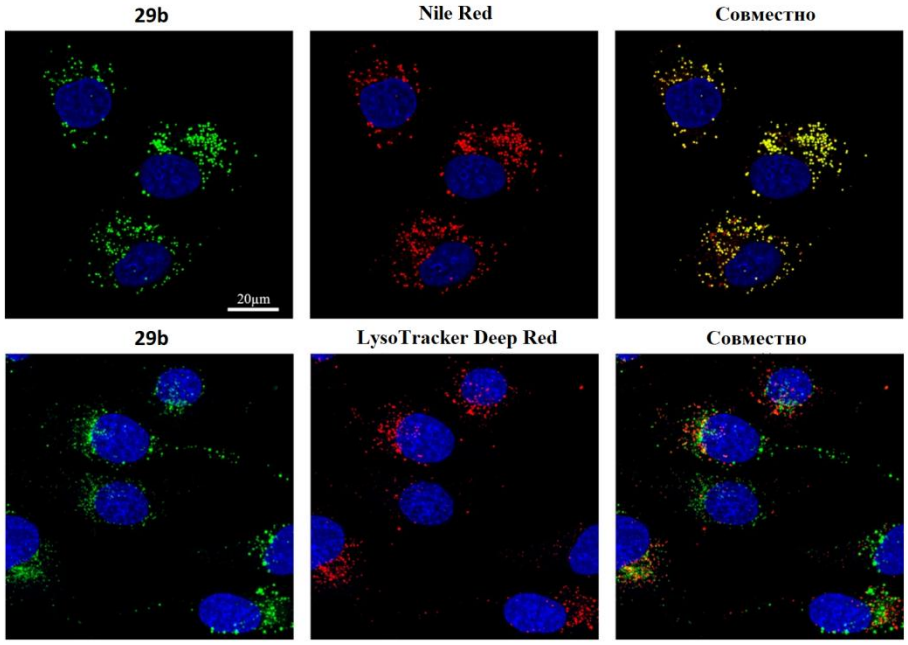


Рисунок 9. Изображения конфокальной флуоресцентной микроскопии, показывающие внутриклеточную локализацию красителя **29b**.

Таким образом, показано, что 1-бутиламино-3-бутил-6-нитроантрапиридон **29b** окрашивает исключительно липидные капли, имеет большой сдвиг Стокса и может быть использован для визуализации этих органелл [233].

2.13 Аминокислоты на основе антрапиридона как колориметрические зонды для определения Cu^{2+}

Ионы меди (II) (Cu^{2+}) широко распространены в окружающей среде. Они являются третьим по распространённости незаменимым микроэлементом в живой биосистеме [234, 235]. Cu^{2+} выполняет важную роль в ферментативном катализе, в управлении репликацией ДНК, в регулировании реакции иммунитета на окислительный стресс и других биологических процессах [236–240]. Недостаточное содержание меди или ее избыток в организме может привести к развитию различных заболеваний [241–243]. Так, чрезмерное накопление меди может привести к болезни Паркинсона [244], Альцгеймера [245], Вильсона [246], Менкеса [247]. Ионы Cu^{2+}, существенно влияют на эффективность фотосинтеза и могут, как облегчать, так и подавлять рост растений [248-251]. Медь и ее соединения довольно широко используются в различных отраслях промышленности. Сброс сточных вод производств, содержащих высокий уровень Cu^{2+}, несет серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека.

Поэтому, определение содержания Cu^{2+} в воде имеет важное значение. В соответствии с нормами качества питьевой воды, установленными Всемирной организацией здравоохранения, содержание меди не должно превышать 30 μM [252]. В России установлены еще более жесткие ограничения в 16 μM [253]. Для определения меди в таких концентрациях были использованы атомно-абсорбционная спектроскопия [254], масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [255], электрохимический анализ [256] и другие методы [257-259]. Однако большинство этих методов имеют ограниченное использование по причинам дороговизны оборудования, сложной подготовке образца, длительным срокам тестирования и др. В последнее время широкое распространение получил флуоресцентный метод, использующий органические молекулы (зонды), образующие флуоресцентные комплексы с катионом меди. Этот метод обладает высокой селективностью и исключительной чувствительностью, достигающей наномолярных диапазонов [260-262]. Однако он также не лишен ограничений связанных с низкой растворимостью люминесцентных зондов в воде, гашением люминесценции водой или примесями, что часто затрудняет его использование в реальных условиях и приводит к ошибкам анализа. Наиболее надежным, доступным и дешевым остается спектрофотометрический анализ. Поэтому разработка высокочувствительных калориметрических зондов для определения катионов Cu^{2+}, а также создания тест-раствора для экспрессного внелабораторного определения содержания Cu^{2+} на уровне ПДК остается важной задачей.

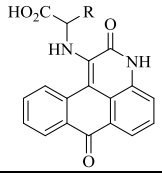
α-Аминокислоты обычно образуют комплексы с катионом Cu^{2+} [263], поэтому аминокислота, соединенная с фрагментом флуорофора/хромофора, может стать эффективным флуорометрическим или колориметрическим зондом для определения этого иона, поэтому мы решили исследовать комплексообразование аминокислот **42-45** с ионами Cu^{2+}.

2.13.1 Оптические свойства и сенсорная способность аминокислот 42-45.

Так как полученные аминокислоты растворимы не только в этаноле, но так же и в смеси H_2O/ДМСО (9:1 v/v), а использование водных растворов предпочтительнее для аналитического применения, мы дополнительно исследовали оптические свойства синтезированных аминокислот в смеси H_2O/ДМСО (9:1 v/v) (Таблица 19).

В обоих растворителях растворы аминокислот **42-45** окрашены в желтый цвет, они имеют интенсивную полосу поглощение при $^{max}\lambda_{abs}$ 451–474 нм. Такая полоса характерна для 3-аминоантрапиридинов [182] и, по-видимому, обусловлена n-π переходом. В спектре флуоресценции при $^{max}\lambda_{em}$ 519-560 нм имеется интенсивный пик с небольшим плечом в низкочастотной области спектра. Сдвиг Стокса соединения **42-45** растворенных в этаноле имеет величину 0.34-0.41 эВ (67-86 нм), а квантовый выход люминесценции лежит в интервале 0.11 - 0.47. Замена этанола на более полярный растворитель H_2O/ДМСО (9:1 v/v) приводит к небольшому батохромному сдвигу, как в спектрах абсорбции, так и люминесценции.

Таблица 19 - Фотофизические свойства аминокислот **42-45**

№	 R	Растворитель	Поглощение		Испускание				
			$^{max}\lambda_{abs}$ нм	ε, 10^3 л/моль·см	λ_{ex} нм	$^{max}\lambda_{em}$ нм	Сдвиг Стокса		Квантовый выход Φ_{fl}*
							нм	eV	
42	CH_3	Этанол	456	17.1±0.7	450	527	71	0.37	0.13±0.01
		H_2O/ДМСО**	456	14.5±0.5		536	80	0.41	0.08±0.01
43	$CH_2C_6H_5$	Этанол	466	14.9±0.5		545	79	0.39	0.47±0.02
		H_2O/ДМСО	474	16.7±0.5		560	86	0.41	0.48±0.01
44	$CH_2CH(CH_3)_2$	Этанол	463	16.5±0.7		530	67	0.34	0.24±0.01
		H_2O/ДМСО	464	15.1±0.8		540	76	0.37	0.14±0.01
54	CH_2SH	Этанол	451	14.6±0.3		519	68	0.36	0.11±0.01
		H_2O/ДМСО	462	14.2±0.3		533	71	0.35	0.05±0.00

*Квантовый выход рассчитан относительно кумарина 153 в этаноле (Φ_{fl}=0.38)
** H_2O/ДМСО (9:1 v/v), HEPES буфер 20mM, pH 7.4

При добавлении к растворам производных аминокислот **42-45** ионов Cu^{2+} наблюдалось гашение флуоресценции зонда, при этом максимумы испускания смещаются на 28-38 нм в низкочастотную область спектра (Рис. 10). При добавлении эквимолярных количеств ионов Cu^{2+} к растворам 200 μM соединений **42-45** в H_2O/ДМСО (9:1 v/v), HEPES буфер 20 mM (pH 7.4 ± 0.1) наблюдается изменение окраски раствора от желтой к красной (Рис. 11). При этом максимумы полос поглощения смещаются на 56-79 нм. Изменения в спектрах абсорбции и люминесценции при добавлении Cu^{2+} (0–300 μM) для соединения **42-45** (60 μM) показаны на рисунке 10, а для зондов **42-45** приведены в приложении 2.

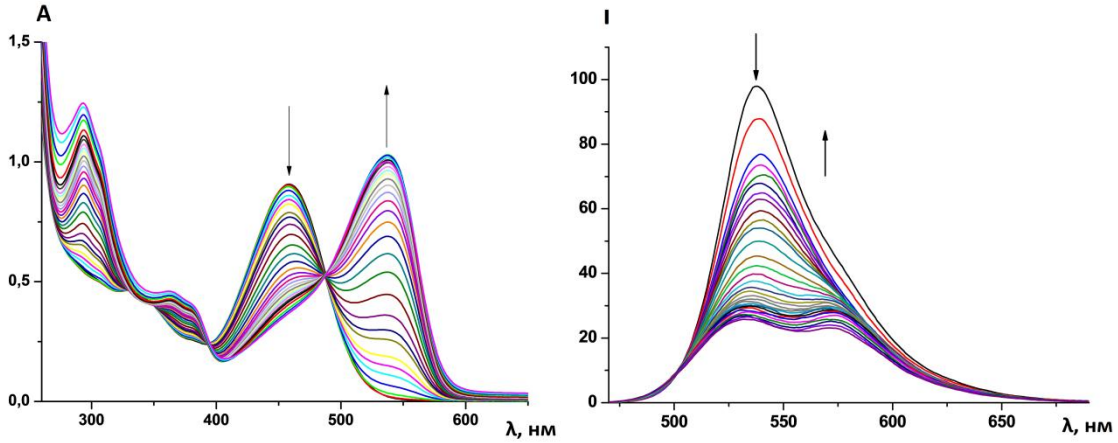


Рисунок 10. Влияние постепенного добавления ионов Cu^{2+} на поглощение (слева) и флуоресценцию (справа) **42** при pH 7.4

Необходимо отметить, что добавление эквимолярных количеств ионов Ca^{2+}, Na^{+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, $Zn^{2+,}$ Al^{3+}, Cd^{2+}, La^{3+}, Ag^{+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} не вызывает какого-либо изменение цвета и не оказывают видимого влияния на флуоресценцию растворов **42-45**, за исключением ионов Fe^{2+}, Fe^{3+}, добавление которых приводит к небольшому гашению флуоресценции растворов соединений **42, 44, 45** (приложение 1-2).

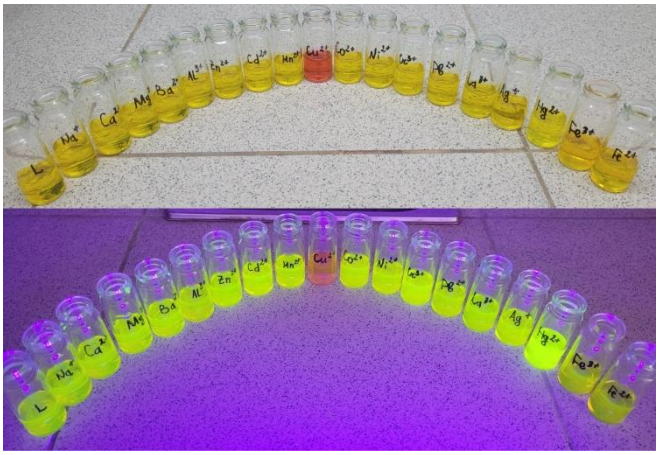


Рисунок 11. Изменение окраски и флуоресценции **42 (**200 μM) при добавлении различных катионов металлов, pH 7.4 (HEPES буфер 20 mM).

Для определения оптимальных условий комплексообразования мы исследовали спектры поглощения растворов аминокислот **42-45** при разных значениях pH в системе H_2O/ДМСО (9:1 v/v) как в отсутствии, так и в присутствии катионов Cu^{2+} (Рис. 12). При значении pH<5 мы не наблюдали образования комплексных соединений, а максимальная оптическая плотность растворов комплексов достигалась при значениях pH 7.4 и 11.9 (Рис. 13). При изменении pH

от 7.4 к 11.9 наблюдаются изменения в спектрах поглощения комплексов, что свидетельствует об изменении их состава. Визуально при этом красная окраска комплекса приобретает более глубокий оттенок (Рис. 14). Мы полагаем, что эти изменения вызваны участием аминокислот **42-45** в кислотно-основных равновесиях, т.к. значения pH, при которых мы наблюдаем изменение в окраске комплексов, совпадают с областями pH существования различных кислотно-основных форм аминокислот **42-45.** Предполагаемое кислотно-основное равновесие изображено на схеме 24.

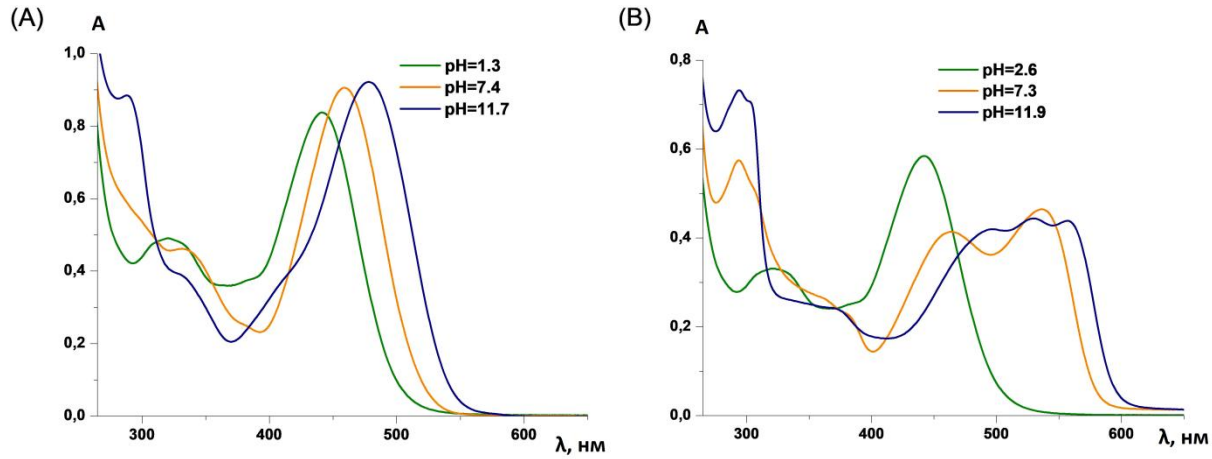


Рисунок 12. Влияние pH на спектр поглощения (A) **42** (50.0 μM) в отсутствии ионов Cu^{2+} (B) **42** (50.0 μM) в присутствии ионов Cu^{2+} (50.0 μM)

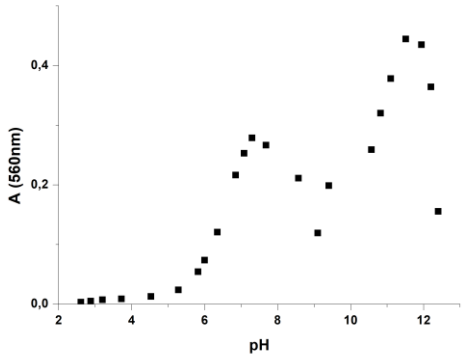


Рисунок 13. Влияние pH на поглощение **42** (50.0 μM) в присутствии ионов Cu^{2+} (50.0 μM).

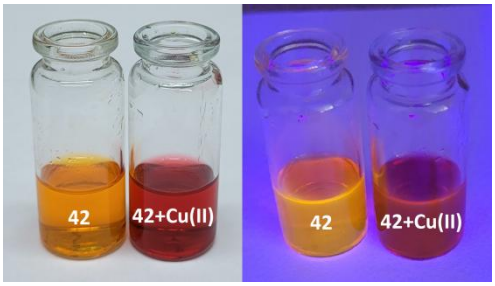


Рисунок 14. Изменение окраски (слева) и флуоресценции (справа) **42** (200 μM) при добавлении Cu^{2+} (200 μM), pH 11.9.

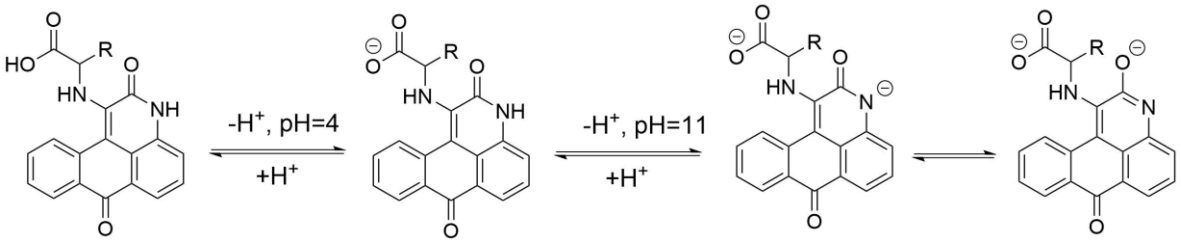


Схема 24

Чтобы определить состав образующихся комплексов были получены кривые фотометрического титрования аминокислот **42-45** ионами Cu^{2+} в системе H_2O/ДМСО (9:1 v/v) (Рис. 15). Оказалось, что для всех аминокислот **42-45** при pH 7.4 (HEPES буфер 20 mM) состав комплексов с Cu^{2+}/лиганд 1:1, а при pH 11.9 (KCl-NaOH буфер 50 mM) на один катион меди приходится 2 молекулы аминокислоты. Предполагаемые структуры комплексов изображены на рисунке 15.

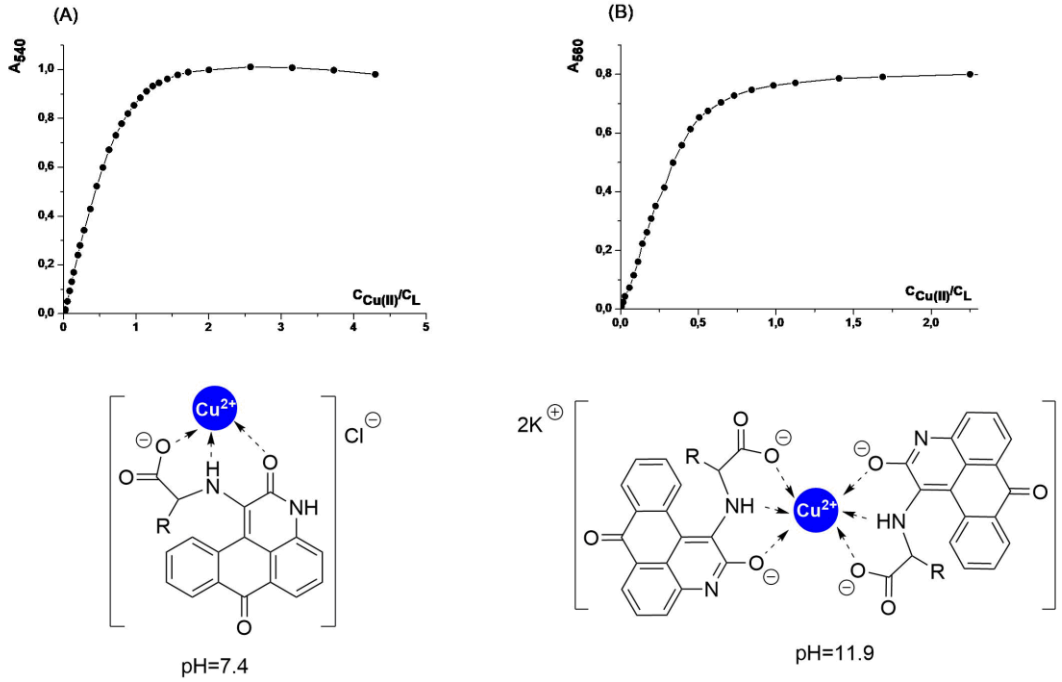


Рисунок 15. Кривая фотометрического титрования **42** ионами Cu^{2+} и предполагаемая структура образующихся комплексов при pH 7.4 (A) и pH 11.9 (B).

Константы ассоциации (Ка) образующихся комплексов были рассчитаны по графику Бенези-Хильдебранда (Рис. 16, таблица 20) [264]. Значения констант ассоциации (1.3-2.8 × 10^4 M^{-1}) указывает на образование стабильных комплексов между ионами Cu^{2+} и зондами **42-45**.

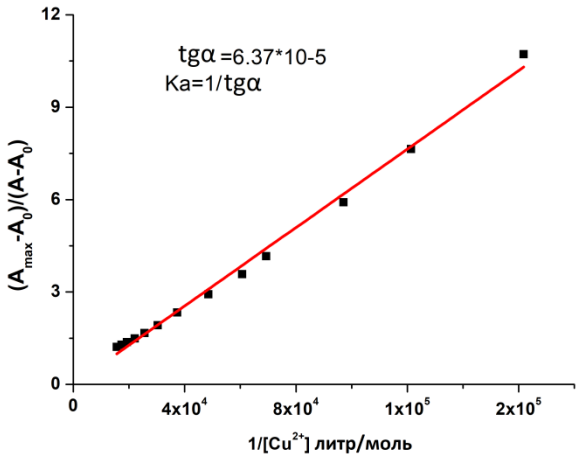


Рисунок 16. График Бенези-Хильдебранда для расчета константы ассоциации **42** по отношению к ионам Cu^{2+}

Ратиометрические измерения могут повысить чувствительность обнаружения [265]. Поэтому мы построили графики ратиометрической зависимости оптической плотности (Рис. 17) и интенсивности флуоресценции зондов **42-45** от концентрации Cu^{2+} и определили линейный диапазон отклика зондов по отношению к концентрации Cu^{2+} при pH 7.4 и 11.9. Хорошая линейность между абсорбцией и концентрацией Cu^{2+} сохраняется в пределах 0.4-60 μM для всех аминокислот **42-45** при pH 7.4. При pH 11.9 линейность сохраняется в диапазоне 0.4-20 μM. Предел обнаружения (LOD) был вычислен по уравнению: LOD = 3σ/k [266], где σ - стандартное отклонение фонового сигнала, k - наклон графика зависимости между поглощением или интенсивностью флуоресценции при $^{max}\lambda_{abs}$ или $^{max}\lambda_{em}$ и концентрациями ионов Cu^{2+} (таблица 20).

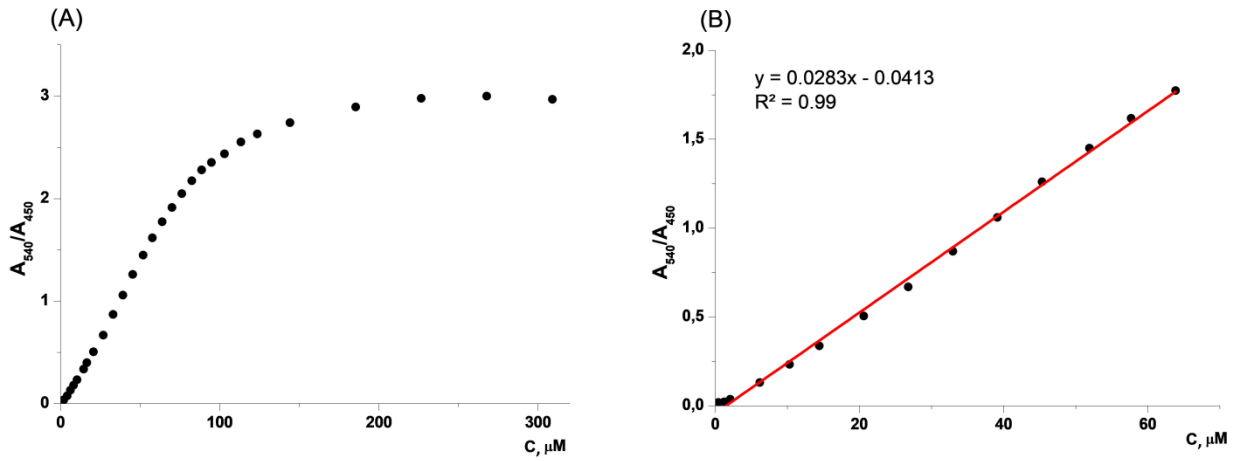


Рисунок 17. (A) Зависимость поглощения **42** от [Cu^{2+}]; (B) Калибровочная

зависисимость между отношением оптической плотности и возрастающей концентрацией Cu^{2+} (0–300 μM)

Таблица 20 - Свойства комплексов **42-45**

Аминокислота	LOD абсорбция, μM	Сдвиг Стокса $\Delta\lambda_{max}$, нм	LOD флуоресценция, μM	$K_a \times 10^{-4}$, M^{-1}
	Комплекс [CuL], нейтральная среда			
42	0.043	79	3.90	1.5
43	0.042	65	1.20	2.5
44	0.017	76	0.23	1.4
45	0.023	56	2.00	1.3
	Комплекс [CuL_2], основная среда			
42	0.034	79	0.62	2.6
43	0.033	62	1.40	2.4
44	0.044	75	0.77	2.2
45	0.029	80	9.60	2.8

Как показывает таблица 20, соединения **42-45** являются более эффективными колориметрическими зондами, чем флуориметрическими. Это связанно с недостаточным изменением спектров испускания при комлпексообразовании. Однако при использовании соединений **42-45** в качестве колориметрических зондов были достигнуты впечатляющие значения предела обнаружения. Важным преимуществом этих соединений для аналитического применения является их способность растворятся в среде H_2O/ДМСО (9:1 v/v), в то время как многие другие чувствительные зонды для колориметрического определения ионов Cu^{2+} в воде практически не растворяются [267-272].

Чтобы оценить селективность **42-45** по отношению к катионам Cu^{2+}, мы изучили их спектры поглощения и испускания в присутствии Cu^{2+} и мешающих ионов (Ca^{2+}, Na^{+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, La^{3+}, Ag^{+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}) при значениях pH 7.4 и 11.9. Как видно из рисунка 18, мешающее ионы оказывают более заметное влияние на флуоресценцию и практически не оказывают на поглощение. Это еще раз свидетельствует о том, что использование аминокислот **42-45** в качестве фотометрических зондов является более предпочтительным.

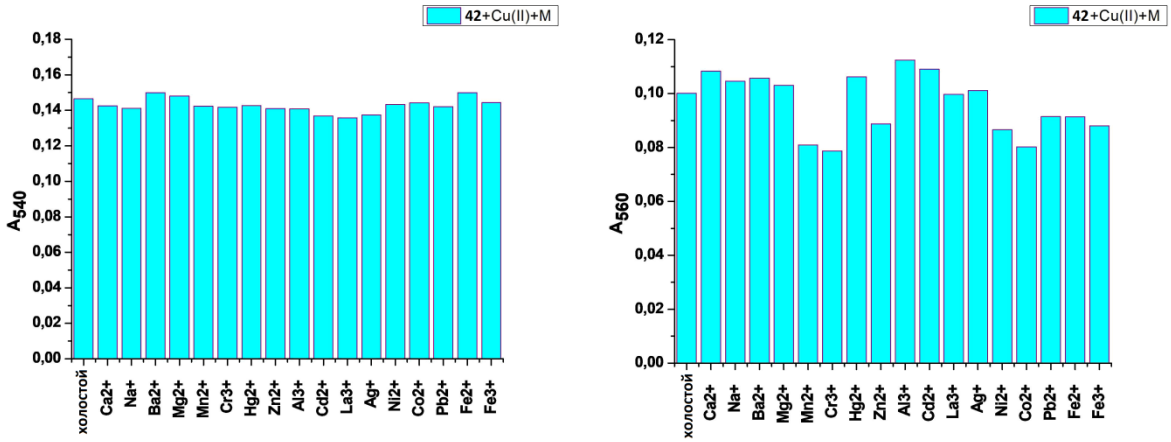


Рисунок 18. Изменение поглощения **42** в присутствии Cu^{2+} и мешающих ионов металлов. Слева – pH 7.4, [**42**] = 10 μM, [Cu^{2+}] = 100 μM, [ионы металлов] = 500 μM. Справа – pH 11.9, [**42**] = 10 μM, [Cu^{2+}] = 10 μM, [ионы металлов] = 10 μM.

Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 содержание ионов Cu^{2+} в питьевой воде не должно превышать 16 μM [253]. Удобно иметь возможность быстро проверить питьевую воду на безопасность по отношению к Cu^{2+}, без использования какого-либо сложного оборудования. Чтобы установить возможность использовать аминокислот **42-45** для обнаружения ионов меди невооруженным глазом, мы приготовили растворы **42-45** (16 μM) в отсутствии, и в присутствии Cu^{2+} (16 μM) при значениях pH 7.4 и 11.9 (Рис. 19). Изменение окраски для всех аминокислот **42-45** при pH 11.9 отчетливо меняется с желтого на красный при добавлении Cu^{2+} (Рис. 19). Изменение цвета оказываются менее заметны при pH 7.4, Таким образом, аминокислоты **42-45** могут быть использованы для проверки безопасности питьевой воды невооруженным глазом.

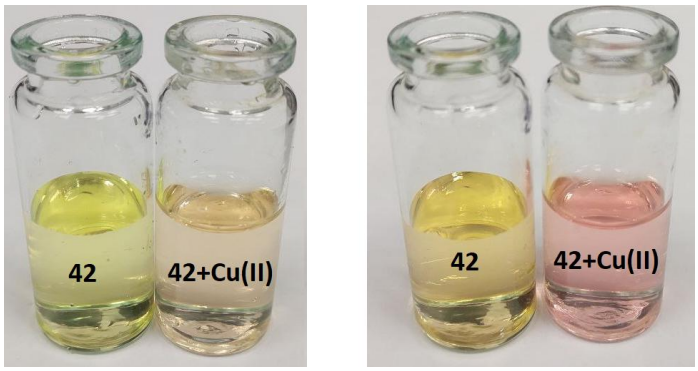


Рисунок 19. Растворы аминокислоты **42** 16 μM (H_2O/ДМСО (9:1 v/v)) в отсутствии и в присутствии Cu^{2+} 16 μM, Слева – pH 7.4 (HEPES буфер 20 mM), справа – pH 11.9 (KCl-NaOH буфер 50 mM).

Таким образом, нами был разработан новый простой способ синтеза производных антрапиридона, содержащих аминокислотный фрагмент. Полученные соединения могут быть использованы для чувствительного и селективного колориметрического определения Cu^{2+} в среде H_2O/ДМСО (9:1 v/v), LOD достигает 0.017μM. Комплексы аминокислот **42-45**, полученные при pH 7.4, больше подходят для определения Cu^{2+} в лабораторных условиях с помощью спектрофотометра из-за большего диапазона линейности градуировочной функции (0.4-60 μM), в то время как щелочные условия (pH 11.9) предпочтительнее для определения Cu^{2+} на уровне ПДК невооруженным глазом во вне лабораторных условиях, так как при этом pH окраска комплекса более интенсивна [273].

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Протекание реакции и чистота полученных продуктов отслеживались при помощи тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Sorbfil UV-254 (ИМИД, Россия), которые проявляли УФ светом (254, 365 нм). Для флэш- и колоночной хроматографии использовался силикагель 0.060–0.200 мм. Температуры плавления всех твердых веществ были определены на приборе Reach Devices RD-MP (США) с пределом определения 20-250 °C.

ИК спектры были записаны на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (Россия) в таблетках KBr для твердых веществ или в тонких пленках для масел.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker DRX-400 (США) (400 и 101 МГц соответственно), химические сдвиги измерены по отношению к сигналу внутреннего стандарта – остаточным сигналам растворителей: $CDCl_3$ (^{1}H δ=7.26 м.д.; ^{13}C δ=77.16 м.д) и ДМСО-d_6 (^{1}H δ=2.50 м.д.; ^{13}C δ=39.52 м.д.). ЯМР ^{13}C спектры записаны в режиме *J*-модуляции с развязкой от протонов. Все химические сдвиги (δ) указаны в миллионных долях (м.д.), а константы спин-спинового взаимодействия (*J*) – в герцах (Гц).

Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106 (Италия).

УФ-спектры были записаны в этаноле, дихлорметане, ТГФ или ДМСО/H_2O (1 : 9 v/v) (от 10^{-7} до 10^{-5} М) на UV/VIS/NIR спектрометре Lambda 750 (PerkinElmer, США), спектры испускания были записаны на флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse (Agilent Technologies, США) с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см. Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемых веществ были определены исходя из положения касательной к π–π* полосе поглощения. Квантовый выход люминесценции был определен относительно 9,10-дифенилантрацена, хинин сульфата, перилена или кумарина 153 – известным стандартам, используя сравнительный метод [274, 275]. Согласно этому методу, квантовый выход соединений рассчитывали по следующему уравнению:

$$\boldsymbol{\Phi = \phi_R \left(\frac{m}{m_R}\right) \cdot \left(\frac{n^2}{n_R^2}\right)},$$

Где: Ф – квантовый выход, m – угол наклона (градиент) линейного участка зависимости интегральной интенсивности флуоресценции от поглощения, n – показатель преломления растворителя [274].

Электрохимические измерения проводили в растворах 0.1M Bu_4NPF_6 (Sigma-Aldrich) в дихлорметане (Sigma-Aldrich, для HPLC) для анодой области потенциалов и в ТГФ (Sigma-Aldrich, для HPLC) для катодной на потециостате-гальваностате P8-nano (Elins, Россия). Перед началом исследований ТГФ дополнительно очищали от пероксидных соединений последовательными выдерживанием над $FeSO_4$ (2 г на 1 л растворителя), перегонкой в атмосфере аргона, кипячением с натрием (5 г на 1 л растворителя) и перегонкой над натрием в атмофере аргона. При проведении электрохимических измерений концентрация исследуемых веществ была в районе 1мМ. Электрохимическая ячейка состояла из платинового рабочего электрода, платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода и серебряной проволоки в качестве электрода сравнения. Потенциал электрода сравнения был определен в аналогичном растворе электролита относительно пары Fc/Fc^+. При определении значений EA и IP необходимо пользоваться шкалой абсолютных потенциалов относительно уровня вакуума. Принимая значение 5.1 в качестве потенциала полуволны для пары Fc/Fc^+ в неводных электролитах [210], IP и EA можно рассчитать по следующим формулам:

$IP\ [эВ] = |e|(e_{onset}^{ox} + 5.1)$

$EA\ [эВ] = -|e|(e_{onset}^{red} + 5.1)$

Все реагенты и растворители, используемые в синтезах, были аналитической чистоты и куплены в Sigma-Aldrich Chemical Co (США). Используемые растворители очищали по известным методикам [276].

1-(Алкиламино)антрахиноны 2a-c были получены по модифицированной методике [142]. Смесь 15.000 г (67.2 ммоль) 1-аминоантрахинона**,** 672 ммоль (37.698 г) KOH и 300 мл ДМСО перемешивали при 30 ºС в течение 30 минут. Затем к смеси добавляли 672 ммоль йодистого метила, бутила или гексила, и перемешивали при 25 ºС в течение 15 минут. Затем реакционную смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали методом флеш-хроматографии на силикагеле, элюент бензол. Выход **2a** 7.821 г (49%), **2b** 10.521 г (56%), **2c** 11.373 г (55%).

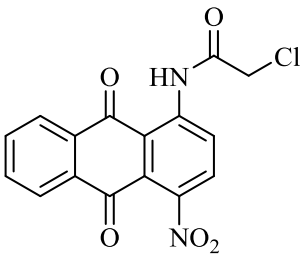
N-(9,10-антрахинон-1-ил) хлорацетамиды 3, 5a-c были получены по модифицированной методике [277]. Смесь (30 ммоль) **2a-c**, 35 ммоль (2.78 мл)

хлорацетилхлорида, и 150 мл бензола кипятили с обратным холодильником в течение 1.5 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуре и фильтровали. Фильтрат промывали бензолом (30 мл) на фильтре и сушили. Выход 8.721 г (97%), **5a** 8.836 г (94%), **5b** 9.820 г (92%), **5c** 10.480 г (91%).

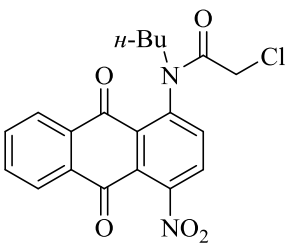
***N*-(4-нитро-9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамиды 4 и 6 (общая методика).** К смеси **3** или **5b** (30 ммоль) и 98% серной кислоты (50 мл) при 0–5 °C добавляли KNO_3 (33 ммоль, 3.336 г). Реакционную смесь помещали в холодильник (2–4 °C) и перемешивали в течение 24 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали на лёд (300 г). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. **4** промывали горячим этилацетатом и фильтровали, а **6** очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – хлороформ.

1-Амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (**74**) [164] и **1,7-диамино-3,9-дибутилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион** (**100**) [7] и 2,3-дихлорхиназолин [278] были получены по опубликованным методикам.

2-Хлоро-*N*-(4-нитро-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)ацетамид (4). Выход 82% (8.487 г). Желтый порошок, т. пл. 223-225 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3159 (NH); 1701 (C(9)=O), 1678 (C(10)=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 1.82 (2H, с, $COC\underline{H}_2Cl$); 7.32-7.24 (2H, м, H-5,7); 7.42 (1H, д, ^3J=6.7, H-8); 7.46 (1H, д, ^3J=9.0, H-2); 7.53-7.57 (1H, м, H-6); 8.37 (1H, д, ^3J=9.0, H-3); 12.01 (1H, с, $N\underline{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 43.3; 109.5; 118.9; 125.6; 126.3; 126.9; 129.2; 131.8; 132.9; 134.8; 134.9; 141.5; 144.1; 166.3; 179.8; 185.1. Найдено, %: C 55.67; H 2.60; N 8.17. $C_{16}H_9ClN_2O_5$. Вычислено, %: C 55.75; H 2.63; N 8.13.



***N*-Бутил-2-хлоро-*N*-(4-нитро-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил) ацетамид (6b).** Выход 4.942 г (41%), желтый порошок, т. пл. 175-177°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1701 (C(9)=O), 1679 (C(10)=O).Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.89 (3H, т, ^3J=7.2, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.27-1.38 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.44-1.54 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 3.73 (2H, с, $COC\underline{H}_2Cl$); 4.16-4.24 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.73 (1H, дд, ^{3}J=7.8, J=1.4, H-7); 7.85-7.98 (3H, м,



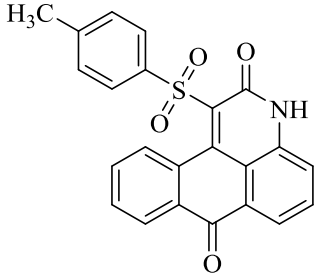
H-5,2,8); 8.38-8.49 (2H, м, H-3,6). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 20.1; 29.6; 41.8; 50.0; 127.8; 127.9; 129.0; 130.0; 133.6; 135.0; 135.2; 135.5; 135.7; 137.9; 141.1; 141.3; 165.5; 179.2; 180.4 Найдено, %: C 60.17; H 4.25; N 7.06. $C_{20}H_{17}ClN_2O_5$. Вычислено, %: C 59.93; H 4.28; N 6.99.

1-Тозил-антрапиридоны 12, 13a-c и 1-тозил-6-нитро-антрапиридоны 14, 15 (общая методика).

Метод А (соединения **12, 13a-c, 14** и **15**). Смесь хлорацетамида **4-6** (20 ммоль), п-толуолсульфината натрия (22 ммоль, 3.920 г), K_2CO_3 (44 ммоль, 6.081 г), KI (2.0 ммоль, 0.255 г) и ДМФА (70 мл) перемешивали при 25 ºС в течение 48 часов. Реакционную смесь выливали в 0.5 М раствор HCl (300 мл). Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Полученный продукт промывали горячим растворителем (хлороформом для сульфонов **12, 13a-c** и ацетоном для **14** и **15**) и фильтровали.

Метод Б (соединения **13b** и **15**). Смесь сульфонов **12** или **14** (3 ммоль), иодистого бутила (3.15 ммоль, 0.36 мл), K_2CO_3 (3.15 ммоль; 0.435 г) и ДМСО (10 мл) перемешивали при 25 ºС в течение 16 часов. Реакционную смесь выливали в 0.5 М раствор HCl (50 мл). Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали колонночной хроматографией, используя в качестве элюента бензол : ацетон (20:1) для соединения **13b** или хлороформ для соединения **15**.

1-Тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (12). Метод А, выход 6.583 г (82%). Желтый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1648 (NC=O, C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.35 (3H, с, $C\underline{H}_3C_6H_4SO_2$); 7.28 (2H, д, ^3J=7.7, $MeC_6\underline{H}_4SO_2$); 7.56 (1H, д, ^3J=7.8, H-4); 7.73 (2H, д, ^3J=7.70, $MeC_6\underline{H}_4SO_2$); 7.79–7.87 (3H, м, H-5,10,9); 8.00 (1H, д, ^3J=7.0, H-6); 8.21 (1H, м, H-11); 8.41 (1H, м, H-8); 12.38 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 21.0, 116.6, 120.9, 122.4, 126.6, 128.3, 128.5(2C), 128.8(2C), 131.2, 131.3, 131.7, 131.8, 132.7, 133.0, 134.8, 137.9, 138.6, 143.7, 144.7, 157.3, 182.7. Найдено, %: C 68.95; H 3.73; N 3.45. $C_{23}H_{15}NO_4S$. Вычислено, %: C 68.82; H 3.77; N 3.49.



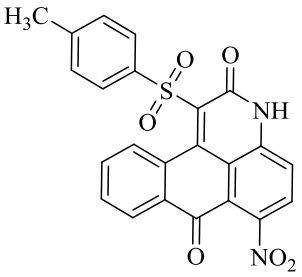
3-Метил-1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (13a). Метод А, выход 7.576 г (92%). Желтый порошок, т. пл. > 250 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1661 (NC=O); 1639 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, с, $C\underline{H}_3C_6H_4SO_2$); 3.55 (3H, с, CH_3); 7.30 (2H, д, ^{3}J=7.9, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.77 (2H, д, ^{3}J=7.9, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.82–7.95 (4H м, H-5,4,10,9); 8.12 (1H, д, H-6); 8.24 (1H, м, H-11); 8.46 (1H, м, H-8); Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 21.1, 29.9, 117.8, 120.8, 122.6, 126.5, 128.3(2C), 128.6(2C), 129.0, 131.0 (2C), 131.3, 131.6, 131.8, 132.8, 133.1, 134.8, 138.7, 138.8, 143.7, 156.8, 182.4. Найдено, %: C 69.48; H 4.07; N 3.33. $C_{24}H_{17}NO_4S$. Вычислено, %: C 69.38; H 4.12; N 3.37.

3-Бутил-1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (13b). Метод А, выход 89% (7.617 г). **Метод Б**, выход 48% (0.659 г). Желтый порошок, т. пл. > 250 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1657 (NC=O, C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 0.76 (3H, т, ^3J=7.4, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.12-1.01 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.47-1.38 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.35 (3H, с, $C\underline{H}_3C_6H_4SO_2$); 4.16 (2H, т, ^3J=7.2, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.29 (2H, д, ^3J=8.0, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.74 (2H, д; ^3J=8.1, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.95-7.83 (4H, м, H-4,5,9,10); 8.12 (1H, дд, ^3J = 5.7, ^4J = 2.7, H-6); 8.26-8.20 (1H, м, H-11); 8.47-8.41 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 13.3; 18.8; 20.8; 29.1; 41.5; 117.7; 120.3; 122.4; 126.3; 128.2 (2C); 128.6 (2C); 128.8; 130.9; 131.2; 131.4; 131.7; 132.6; 132.8; 134.6; 137.7; 138.5; 143.0; 143.5; 156.6; 182.0. Найдено, %: C 71.03; H 5.11; N 3.13. $C_{27}H_{23}NO_4S$. Вычислено, %: C 70.88; H 5.07; N 3.06.

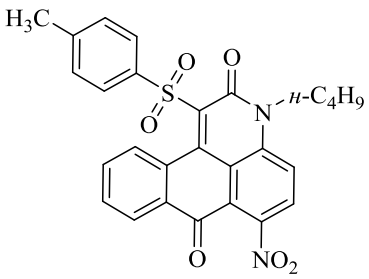
3-Гексил-1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (13c). Метод А, выход 8.181 г (85%). Желтый порошок, т. пл. = 234-235 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1673 (NC=O); 1642 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.79 (3H, т, ^3J=6.4, $C\underline{H}_3C_5H_{10}$); 1.05–1.13 (6H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 1.35–1.42 (2H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 2.32 (3H, с, $C\underline{H}_3C_6H_4SO_2$); 4.12 (2H, т, ^3J=6.9, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 7.26 (2H, д, ^3J=8.2, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.71 (2H, д, ^3J=8.2, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.84–7.94 (4H, м, H-5,4,10,9); 8.06

(1H, д, ^{3}J=7.04, H-6); 8.18–8.20 (1H, м, H-11); 8.37–8.39 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 13.9, 21.0, 21.8, 25.4, 27.1, 30.9, 41.9, 117.8, 120.5, 122.6, 126.5, 128.3 (2C), 128.8 (2C), 128.9, 130.8, 131.2, 131.5, 131.9, 132.8, 133.1, 134.8, 137.8, 138.6, 143.3, 143.6, 156.7, 182.2. Найдено, %: C 71.61; H 5.57; N 2.30. $C_{29}H_{27}NO_4S$. Вычислено, %: C 71.73; H 5.60; N 2.28.

6-Нитро-1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (14). Метод А, выход 79% (7.047 г). Желтый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1673 (NC=O); 1657 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 2.36 (3H, с, $C\underline{H}_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.30 (2H, д, ^{3}J=8.2, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.63 (1H, д, ^{3}J=8.8, H-11); 7.79 (2H, д, ^{3}J=8.2, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.93-7.85 (2H, м, H-9,10); 8.07 (1H, д, ^{3}J=8.8, H-8); 8.16-8.10 (1H, м, H-4); 8.42-8.35 (1H, м, H-5); 12.57 (1H, уш.с., NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 20.9; 116.7; 120.9; 121.1; 126.4; 126.7; 128.2 (2C); 128.8 (2C); 130.7; 131.7; 132.1; 133.1; 133.2; 134.8; 138.3; 139.2; 143.8; 144.2; 144.2; 157.2; 180.3. Найдено, %: C 61.81; H 3.24; N 6.36. $C_{23}H_{14}N_2O_6S$. Вычислено, %: C 61.88; H 3.16; N 6.27.

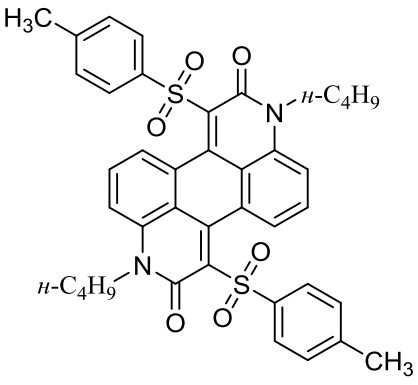


3-Бутил-6-нитро-1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (15b). Метод А, выход 84% (8.367 г). **Метод Б**, выход 43% (0.648 г). Желтый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1680 (NC=O); 1656 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 0.88 (3H, т, ^{3}J=7.2, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.32-1.21 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.42-1.33 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.37 (3H, с, $C\underline{H}_3C_6H_4SO_2$); 4.18 (2H, т, ^{3}J=6.6, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.34 (2H, д, ^{3}J=8.3, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.67 (2H, д, ^{3}J=8.3, $CH_3C_6\underline{H}_4SO_2$); 7.92-7.82 (2H, м, H-10,11); 8.21-8.12 (3H, м, H-4,8,9); 8.42-8.36 (1H, м, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 13.3; 18.3; 20.8; 29.5; 66.9; 119.5; 121.2; 125.5; 125.9; 126.4; 127.0 (2C); 129.1 (2C); 131.2; 131.5; 132.1; 132.6; 133.7; 135.0; 139.1; 144.0 (2C); 145.4; 146.4; 158.8; 180.1. Найдено, %: C 64.66; H 4.33; N 5.67. $C_{27}H_{22}N_2O_6S$. Вычислено, %: C 64.53; H 4.41; N 5.57.



3,9-дибутил-1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион (16). Смесь 6 ммоль (3.020 г) N,N'-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)бис(N-бутил-2-хлорацетамид) **18.1**, 13.8 ммоль (2.460 г) п-толуолсульфината

натрия 27.6 ммоль (3.808 г) K_2CO_3, 0.3 ммоль (50 мг) KI и 50 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливают в воду, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Продукт промывают диэтиловым эфиром а затем отфильтровывают. Соединение 20 очищают колоночной хроматографией на силикагеле, элюент хлороформ : этилацетат (10 : 1). Выход 3.436 г (81%), оранжевый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1645 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.82



(6H, т, ^3J=7.3, 2x $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.14-1.25 (4H, м, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.49-1.58 (4H, м, 2x $C_3H_6C\underline{H}_3$); 2.37 (6H, с, 2x $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 4.22 (4H, т, ^3J=7.3, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.30-7.34 (4H, д, ^3J=8.2, 2x $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.79 (4H, д, J=8.2, 2x $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.85-7.92 (4H, м, H-4,5,10,11); 8.24 (2H, дд, ^3J=6.5, ^4J=1.8, H-6,12). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.2; 18.9; 20.7; 29.0; 41.6; 116.0; 118.5; 125.9; 128.0 (2C); 128.5 (2C); 130.0; 130.3; 130.7; 137.2; 138.5; 143.2; 143.4; 156.4. Найдено, %: C 67.82; H 5.45; N 3.91. $C_{40}H_{38}N_2O_6S_2$. Вычислено, %: C 67.97; H 5.42; N 3.96.

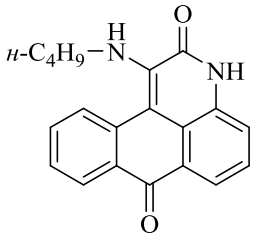
1-Амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 17-25c и 1-Амино-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 28-33 (общая методика).

Метод А (соединения **17-25c** и **28-33**). Смесь сульфона **12, 13a-c** или **14, 15b** (0.50 ммоль) и амина (1.5 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов для **33**, 16 часов для **17-20, 22-25b**, **28-32b** или 48 часов для **21c, 25c.** Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в раствор HCl (1 M, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой на фильтре и сушили. К аминоантрахинонам **28, 29b, 31**, **32b** дополнительно добавляли 25 мл хлороформа и кипятили в течение 10 минут, а затем фильтровали. Соединения **30b** и **33** очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента гексан : этилацетат = 5 : 1 (**30b)** или хф (**33).**

Метод Б (соединения **18b** и **25b**)**.** Смесь 0.3 ммоль (107 мг) хлорацетамида **6b,** 0.32 ммоль (57 мг) п-толуолсульфината натрия, 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в

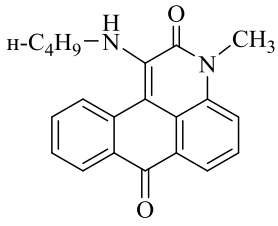
течение 48 часов. Затем к смеси добавляли 0.9 ммоль бутиламина или 2-аминоэтанола и перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. После завершения реакции смесь выливали в раствор HCl (1 М, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент бензол.

1-(Бутиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (17). Метод А, выход



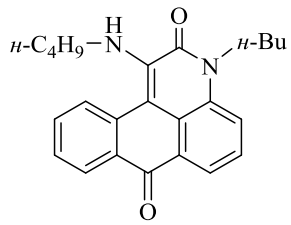
98% (156 мг). Желтый порошок, т. пл. 223-224 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3338 (NH); 1648 (NC=O); 1597 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.55-0.79 (3H, м, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 0.99-1.19 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.32-1.54 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 2.91-3.11 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 6.71 (1H, уш. с, $N\underline{H}C_3H_6CH_3$); 7.45-7.68 (3H, м, H-4,5,9); 7.76-7.88 (1H, м, H-10); 7.97 (1H, д, ^3J=5.5, H-6); 8.05 (1H, д, ^3J=4.7, H-11); 8.27 (1H, д, ^3J=4.7, H-8); 12.41 (1H, уш. с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.4; 19.2; 31.6; 48.3; 106.6; 119.2; 120.2; 121.5; 125.3; 126.6; 126.7; 127.1; 127.6; 130.7; 131.6; 132.2; 134.2; 139.7; 159.9; 181.9. Найдено, %: C 75.52; H 5.57; N 8.95. $C_{20}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 75.45; H 5.70; N 8.80.

1-(Бутиламино)-3-метил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (18a).



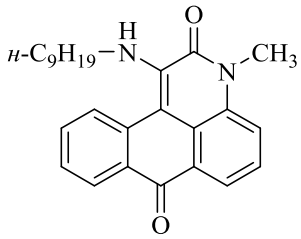
Метод А, выход 161 мг (97%). Желтый порошок, т. пл. 127-128°С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3316 (NH); 1643 (NC=O); 1591 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.82 (3H, т, ^3J=7.3, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.22-1.33 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.49-1.58 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 2.96-3.03 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 3.89 (3H, с, $N(CH_3)CO$); 5.89 (1H, уш. с, $N\underline{H}C_3H_6CH_3$); 7.48-7.62 (3H, м, H-4,5,9**)**; 8.04 (1H, д, ^3J=8.0, H-6); 8.31 (1H, дд, ^3J=7.4, ^4J=1.0, H-11); 8.42 (1H, д, ^3J=8.0, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 19.9; 30.8; 32.7; 49.2; 107.9; 117.9; 121.6; 123.1; 125.6; 127.3; 127.3; 127.8; 127.9; 131.4; 132.1; 133.2; 134.5; 139.0; 160.7; 183.4. Найдено, %: C 75.77; H 6.09; N 8.40. $C_{21}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: C 75.88; H 6.06; N 8.43.

1-(Бутиламино)-3-бутил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (18.b). Метод А, выход 98% (184 мг). **Метод Б**, выход 89% (100 мг) в пересчете на хлорацетамид **6b**. Желтый порошок, т. пл. 111-113 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$:



3306 (NH); 1642 (NC=O); 1638 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.57-0.71 (3H, м, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 0.85-0.94 (3H, м, $N(CO)C_3H_6C\underline{H}_3$); 0.99-1.13 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.30-1.47 (4H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$, $N(CO)C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.60-1.74 (2H, м, $N(CO)C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.88-3.02 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 4.32-4.46 (2H, м, $N(CO)C_3\underline{H}_6CH_3$); 6.75 (1H, уш. с, $N\underline{H}C_3H_6CH$); 7.46-7.55 (1H, м, H-9); 7.56-7.64 (1H, м, H-4); 7.74-7.88 (2H, м, H-5,10); 7.89-7.98 (1H, м, H-6); 8.05-8.16 (1H, м, H-11); 8.18-8.30 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.3; 13.6; 19.1; 19.5; 29.3; 31.6; 42.4; 48.3; 105.6; 118.7; 121.1; 121.9; 125.4; 126.5; 127.05; 127.08; 127.5; 130.4; 131.9; 132.2; 134.1; 138.8; 159.4; 181.9. Найдено, %: C 76.88; H 7.12; N 7.56. $C_{24}H_{26}N_2O_2$. Вычислено, %: C 76.98; H 7.00; N 7.48.

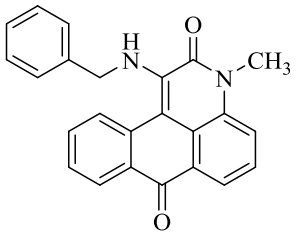
3-Метил-1-(нониламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (19a). Метод А, выход 78% (184 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 87-88 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3313 (NH); 1645 (NC=O); 1627 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.84 (3H, т, 3*J*=6.9, $C_8H_{16}C\underline{H}_3$); 1.17–1.24 (12H, м, $C_8\underline{H}_{16}CH_3$); 1.51–1.58 (2H, м, $C_8\underline{H}_{16}CH_3$); 2.96–3.01(2H, м, $C_8\underline{H}_{16}CH_3$); 3.86 (3H, с, CH_3); 6.22 (1H, т, ^3J=5.4, NH); 7.45–7.59 (3H, м, H-4,5,9); 7.69–7.73 (1H, м, H-10); 8.03 (1H, д, ^3J=8.0, H-6); 8.29 (1H, дд, ^3J=7.2, ^4J=1.2, H-11); 8.41 (1H, дд, ^3J=7.9, ^4J=1.1, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 14.0; 22.5; 26.6;29.1; 29.1; 29.3; 30.6; 30.7; 31.7; 49.4; 107.8; 117.8; 121.6; 123.0; 125.5; 127.3 (2); 127.8; 128.0; 131.5; 132.0; 133.2; 134.5; 139.0; 160.7; 183.2. Найдено, %: C 77.51; H 7.55; N 6.93. $C_{26}H_{30}N_2O_2$. Вычислено, %: C 77.58; H 7.51; N 6.96.



1-(Бензиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дион (20). Метод А, выход 169 мг (96%). Желтый порошок, т. пл. > 250 °C, лит. т. пл. = 280–283 °C [154]. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3330 (NH); 1647 (NC=O); 1597 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 4.28 (2H, д, ^3J=6.3, CH_2); 6.99–7.01 (2H, м, C_6H_5); 7.09 (1H, т, ^3J=6.4, NH); 7.11–7.19 (3H, м, C_6H_5); 7.51–7.62 (3H, м, H-4,5,9); 7.85– 7.89 (1H, м, H-9); 8.01–8.03(1H, дд, ^3J=7.5, ^4J=1.3, H-6); 8.15 (1H, д, ^3J=7.6, H-11); 8.28 (1H, дд, 1H, ^3J=7.9, ^4J=1.3, H-8); 12.41 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 51.3, 108.3, 119.3, 119.9, 121.5, 125.7, 126.7, 126.8,

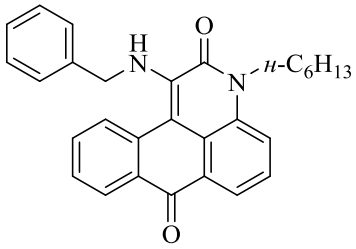
127.3, 127.4, 127.5, 127.8, 128.3, 130.9, 131.8, 132.5, 134.2, 138.6, 139.0, 160.0, 181.9. Найдено, %: C 78.27; H 4.61; N 7.91. $C_{23}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: C 78.38; H 4.58; N 7.95.

1-(Бензиламино)-3-метил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (21a). Метод А, выход 176 мг (96%). Желтый порошок, т. пл. 209-211 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3283 (NH); 1643 (NC=O); 1630 (C=O). Спектр



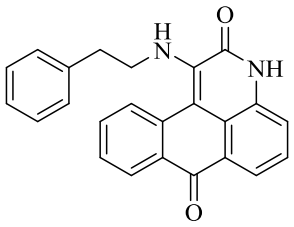
ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 3.77 (3H, с, CH_3); 4.06 (2H, д, ^3J=5.7, CH_2); 6.45 (1H, т, ^3J=5.7, NH); 7.03–7.05 (2H, м, C_6H_5); 7.10–7.18 (3H, м, C_6H_5); 7.41–7.49 (3H, м, H-4,5,9); 7.62–7.66 (1H, м, 1H, H-10); 8.10 (1H, д, ^3J=8.0, H-6); 8.19 (1H, дд, ^3J=6.9, ^4J=2.0, H-11); 8.33 (1H, дд, ^3J=8.0, ^4J=1.4, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 30.73, 53.10, 109.07, 117.91, 121.32, 123.01, 125.88, 127.44, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.1, 128.3, 128.7, 131.6, 132.3, 133.4, 134.4, 138.07, 138.5, 160.6, 183.1. Найдено, %: C 78.78; H 4.94; N 7.68. $C_{24}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 78.67; H 4.95; N 7.65.

3-Гексил-1-(бензиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (21c). Метод А, выход 212 мг (97%). Желтый порошок, т. пл. 110-111 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3292 (NH); 1644 (NC=O); 1622 (C=O). Спектр



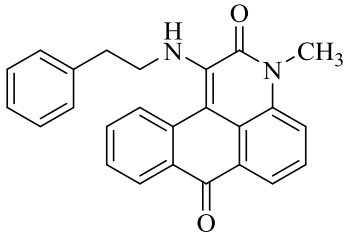
ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.91 (3H, т, ^3J=6.7, $C\underline{H}_3C_5H_{10}$); 1.36–1.37 (м, 4H, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 1.47– 1.51 (2H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 1.79–1.86 (2H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 4.19 (2H, уш. с, $C\underline{H}_2C_6H_5$); 4.43 (2H, т, ^3J=7.5, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 7.15–7.17 (2H, м, C_6H_5); 6.58 (1H, уш. с, NH); 7.21–7.29 (3H, м, C_6H_5); 7.52–7.60 (3H, м, H-4,5,9); 7.75 (1H, т, ^3J=7.4, H-10); 8.26 (1H, д, ^3J=8.0, H-6); 8.32 (1H, д, ^3J=6.1, H-11); 8.45 (1H, д, ^3J=7.6, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 14.0, 22.5, 26.7, 27.7, 31.5, 43.7, 53.1, 109.2, 118.0, 121.6, 123.0, 125.9, 127.4, 127.7, 127.7, 128.0, 128.4, 128.7, 131.7, 132.3, 132.5, 134.5, 138.1, 138.6, 160.2, 183.3. Найдено, %: C 79.67; H 6.49; N 6.39. $C_{29}H_{28}N_2O_2$. Вычислено, %: C 79.79; H 6.46; N 6.42.

1-(Фенилэтиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (22). Метод А, выход 170 мг (93%). Желтый порошок, т. пл. 225-226 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3312 (NH); 1649 (NC=O); 1595 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 2.82 (т, 2H, ^3J=6.8, $C_6H_5C\underline{H}_2CH_2NH$); 3.32-3.38 (2H, м, $C_6H_5CH_2C\underline{H}_2NH$); 6.17 (1H, т,



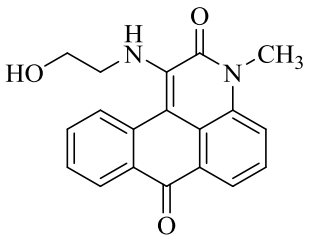
^{3}J=6.1, NH); 7.10–7.15 (3H, м, C_6H_5); 7.19–7.22 (2H, м, C_6H_5); 7.50–7.63 (3H, м, H-4,5,9); 7.67–7.72 (1H, м, H-10); 8.08 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-6); 8.30 (1H, дд, ^{3}J=7.3, ^{4}J=1.3, H-11); 8.42 (1H, дд, ^{3}J=7.9, ^{4}J=1.3, H-8); 12.42 (с, 1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 37.0, 49.8, 111.3, 119.9, 120.6, 123.3, 126.0, 126.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.5, 128.8, 131.3, 131.8, 132.3, 134.0, 138.0, 138.6, 161.8, 183.0. Найдено, %: C 78.80; H 4.94; N 7.63. $C_{24}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 78.67; H 4.95; N 7.65.

3-Метил-1-(фенилэтиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (23a). Метод А, выход 185 мг (97%). Желтый порошок, т. пл. = 203-205 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3287 (NH); 1642 (NC=O); 1589 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 2.79 (2H, т, ^{3}J=6.9, $C_6H_5C\underline{H}_2CH_2NH$); 3.31–3.36 (2H, м, $C_6H_5CH_2C\underline{H}_2NH$); 3.85 (3H, с, CH_3); 6.32 (1H, т, ^{3}J=5.9, NH); 7.03–7.10 (3H, м, C_6H_5); 7.15–7.19 (2H, м, C_6H_5); 7.49–7.53 (1H, м, H-9); 7.55–7.57 (2H, м, H-4,5); 7.67–7.71 (1H, м, H-10); 8.10 (1H, дд, ^{3}J=8.1, ^{4}J=0.5, H-6); 8.31 (1H, м, H-11); 8.42 (1H, дд, ^{3}J=7.9, ^{4}J=1.3, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 30.6, 37.1, 50.1, 108.7, 117.8, 121.4, 123.0, 125.7, 126.4, 127.4, 127.5, 127.7, 128.0, 128.4, 128.7, 131.5, 132.2, 133.4, 134.4, 138.0, 138.7, 160.7, 183.2. Найдено, %: C 79.04; H 5.32; N 7.32. $C_{25}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: C 78.93; H 5.30; N 7.36.

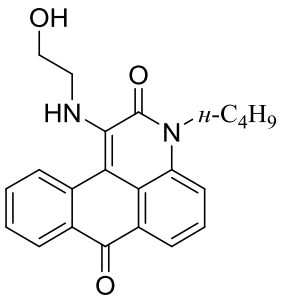


1-((2-Гидроксиэтил)амино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (24). Метод А, выход 97% (0.149 г). Желтый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3402 (OH); 3316 (NH); 1657 (NC=O); 1637 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.10-3.01 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 3.51–3.43 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 4.83 (1H, т, ^{3}J=4.6, OH); 6.92 (1H, т, ^{3}J=5.4, NH); 7.63–7.50 (3H, м, H-4,5,9); 7.87-7.81 (1H, м, H-10); 8.01 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-6); 8.05 (1H, д, ^{3}J=7.4, H-11); 8.28 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-8); 12.42 (1H, с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 51.2; 60.0; 106.6; 119.2; 120.3; 121.5; 125.4; 126.7; 126.7; 127.1; 127.7; 130.8; 131.7; 132.3; 134.2; 140.3; 159.9; 181.9. Найдено, %: C 70.69; H 4.55; N 9.23. $C_{18}H_{14}N_2O_3$. Вычислено, %: C 70.58; H 4.61; N 9.15.

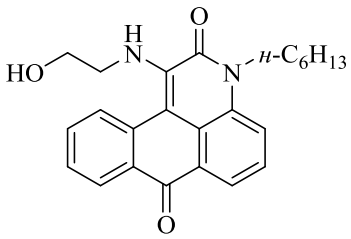
1-((2-Гидроксиэтил)амино)-3-метил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (25a). Метод А, выход 151 мг (94%). Оранжевый порошок, т. пл. 196–198 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3408 (OH); 3314 (NH); 1633 (NC=O); 1588 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 3.01–3.04 (2H, м, NHC$\underline{H}_2$CH$_2$OH); 3.43–3.47 (2H, м, NHCH$_2$C$\underline{H}_2$OH); 3.81 (3H, с, CH$_3$); 4.80 (1H, т, ^{3}J=5.2, OH); 6.99 (1H, т, ^{3}J=5.4, NH); 7.53–7.61 (2H, м, H-9,10); 7.81–7.85 (2H, м, H-4,5); 7.95 (1H, дд, ^{3}J=7.8, H-6); 8.1 (1H, дд, ^{3}J=7.6, ^{4}J=1.0, H-11); 8.26 (1H, дд, ^{3}J=7.8, ^{4}J=1.2, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 30.5, 51.2, 59.9, 105.4, 118.8, 121.1, 121.9, 125.4, 126.5, 126.7, 127.1, 127.7, 130.5, 132.4, 133.0, 134.1, 139.5, 159.6, 181.9. Найдено, %: C 71.14; H 5.05; N 8.78. $C_{19}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: C 71.26; H 5.00; N 8.74.



1-((2-Гидроксиэтил)амино)-3-бутил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (25b). Метод А, выход 99% (0.179 г). **Метод Б**, выход 91% (99 мг) в пересчете на хлорацетамид **6b**. Желтый порошок, т. пл. 146-148 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3405 (OH); 3309 (NH); 1643 (NC=O); 1589 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.94 (3H, т, ^{3}J=7.3, NHC$_3$H$_6$C$\underline{H}_3$); 1.37-1.47 (2H, м, NHC$_3\underline{H}_6$CH$_3$); 1.62-1.75 (2H; м, NHC$_3\underline{H}_6$CH$_3$); 2.95-3.09 (2H; м, NHC$\underline{H}_2$CH$_2$OH); 3.42-3.50 (2H, м, NHCH$_2$C$\underline{H}_2$OH); 4.40 (2H, т, ^{3}J=7.3, NHC$_3\underline{H}_6$CH$_3$); 4.81 (1H, уш.с, NHCH$_2$CH$_2$O$\underline{H}$); 6.99 (1H, уш.с, N$\underline{H}$C$_3$H$_6$CH$_3$); 7.50-7.57 (1H, м, H-9); 7.57-7.64 (1H, м, H-4); 7.78-7.89 (2H, м, H-5,10); 7.97 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-6); 8.12 (1H, д, ^{3}J=7.6, H-11); 8.25 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.6; 19.6; 29.4; 42.5; 51.2; 59.9; 105.5; 118.7; 121.2; 121.9; 125.4; 126.5; 127.0; 127.1; 127.6; 130.5; 131.9; 132.3; 134.1; 139.4; 159.3; 181.9. Найдено, %: C 72.99; H 6.20; N 7.84. $C_{22}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: C 72.91; H 6.12; N 7.73.

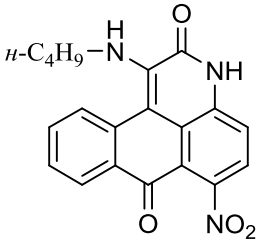


1-((2-Гидроксиэтил)амино)-3-гексил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (25c). Метод А, выход 187 мг (96%). Желтый порошок, т. пл. 109–110 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3432 (OH), 3335 (NH), 1644 (NC=O), 1611 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 0.84 (3H, т, ^{3}J=6.9, C$\underline{H}_3$C$_5$H$_{10}$); 1.24–1.33 (4H, м, CH$_3$C$_5\underline{H}_{10}$); 1.38–1.41 (2H, м, CH$_3$C$_5\underline{H}_{10}$); 1.65–1.72 (2H, м, CH$_3$C$_5\underline{H}_{10}$); 3.02 (2H, уш. с, NHC$\underline{H}_2$CH$_2$OH); 3.43–3.47 (2H, м, NHCH$_2$C$\underline{H}_2$OH); 4.39 (2H, т, ^{3}J=7.5, CH$_3$C$_5\underline{H}_{10}$);



4.82 (1H, т, ^{3}J=4.7, OH); 7.00 (1H, уш. с, NH); 7.53– 7.57 (1H, м, H-9); 7.59–7.63 (1H, м, H-10); 7.81–7.87 (2H, м, H-4,5); 7.97 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-6); 8.13 (1H, д, ^{3}J=7.6, H-11); 8.26 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 13.9, 22.0, 26.0, 27.2, 30.9, 42.8, 51.2, 59.9, 105.5, 118.8, 121.3, 121.9, 125.5, 126.5, 127.1, 127.1, 127.7, 130.5, 132.0, 132.4, 134.2, 139.4, 159.3, 182.0. Найдено, %: C 73.94; H 6.74; N 7.13. $C_{24}H_{26}N_2O_3$. Вычислено, %: C 73.82; H 6.71; N 7.17.

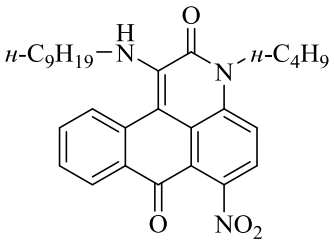
1-(Бутиламино)-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (28). Метод А, выход 75% (0.136 г). Оранжевый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3309 (NH); 1659 (NC=O); 1599 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.65 (3H, т, ^{3}J=6.9, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 0.98-1.15 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.32-1.51 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 2.89-3.11 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 7.20 (1H, уш.с, $N\underline{H}C_3H_6CH_3$); 7.50-7.59 (1H, м, H-10); 7.62 (1H, д, ^{3}J=8.2, H-11); 7.69-7.80 (2H, м, H-8,9); 7.81-7.92 (1H, м, H-4); 8.15 (1H, д, ^{3}J=7.6, H-5); 12.68 (1H, уш. с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.3; 19.1; 31.2; 48.3; 104.4; 117.3; 118.3; 119.6; 120.9; 126.4; 127.1; 127.2; 130.6; 132.5; 133.0; 133.6; 140.9; 144.7; 159.6; 179.5. Найдено, %: C 65.98; H 4.80; N 11.46. $C_{20}H_{17}N_3O_4$. Вычислено, %: C 66.11; H 4.72; N 11.56.



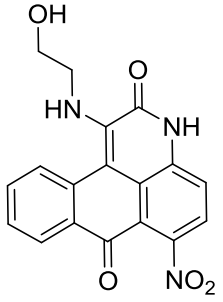
1-(Бутиламино)-3-бутил-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (29b). Метод А, выход 88% (0.185 г). Оранжевый порошок, Т. пл 168-170 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3293 (NH), 1649 (NC=O), 1593 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.65 (3H, т, ^{3}J=7.2, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 0.94 (3H, т, ^{3}J=7.3, $N(CO)C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.00-1.11 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.35-1.46 (4H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$, $N(CO)C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.63-1.76 (2H, м, $N(CO)C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.94-3.05 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 4.44 (2H, т, ^{3}J=7.4, $N(CO)C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.20 (1H; уш. с, $N\underline{H}C_3H_6CH_3$); 7.47-7.62 (1H, м, H-11); 7.75-7.82 (2H, м, H-9,10); 7.83-7.89 (1H, м, H-8); 7.95 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-4); 8.14 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.2; 13.5; 19.1; 19.4; 29.2; 31.2; 42.8; 48.3; 103.4; 117.5; 118.3; 119.4; 122.0; 126.2; 127.2; 127.3; 130.3; 132.6; 133.1; 133.5; 140.1; 145.0;

159.1; 179.6. Найдено, %: C 68.84; H 6.08; N 9.87. $C_{24}H_{25}N_3O_4$. Вычислено, %: C 68.72; H 6.01; N 10.02.

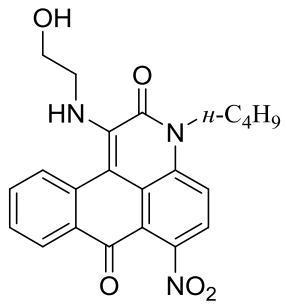
3-Бутил-1-(нониламино)-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (30b). Метод А, выход 167 мг (77%), желтый порошок, т. пл. 94-95°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3285 (NH); 1649 (NC=O); 1593 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.86 (3H т, ^3J=6.9, $C\underline{H}_3C_8H_{16}$); 1.04 (3H, т, ^3J=7.3, $C\underline{H}_3C_3H_6$); 1.16-1.30 (12H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$, $CH_3C_8\underline{H}_{16}$); 1.48-1.60 (4H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$, $CH_3C_8\underline{H}_{16}$); 1.78–1.87 (2H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$); 2.95-3.04 (2H, м, $CH_3C_8\underline{H}_{16}$); 4.45 (2H, т, ^3J=7.7, $CH_3C_3\underline{H}_6$); 6.45 (1H, т, ^3J=5.3, NH); 7.49-7.60 (3H, м, H-8,10,11); 7.74 (1H, ддд, ^3J=7.9, ^3J=7.0, ^4J=1.4, H-9); 7.89 (1H, д, ^3J=8.0, H-4); 8.31(1H, дд, ^3J=7.8, ^4J=1.4, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 14.0; 20.2; 22.5; 26.6; 29.0; 29.1; 29.3; 29.7; 30.5; 31.7; 43.8; 49.4; 106.2; 116.9; 119.8; 119.8; 122.6; 127.4; 127.4; 127.7; 131.7; 132.3; 133.7; 133.7; 139.9; 145.9; 160.1; 180.5. Найдено, %: C 71.02; H 7.25; N 8.62. $C_{29}H_{35}N_3O_4$. Вычислено, %: C 71.14; H 7.21; N 8.58.



1-((2-Гидроксиэтил)амино)-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (31). Метод А, выход 75% (0.132 г). Оранжевый порошок, Т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3421 (OH); 3336 (NH); 1672 (NC=O); 1546 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.01-3.12 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 3.43-3.49 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 4.83 (1H, уш. с, OH); 7.31 (1H, т, ^3J=5.3, NH); 7.54-7.59 (1H, дд, ^3J=7.4, ^3J=6.9, H-11); 7.61-7.65 (1H, м, H-9); 7.72-7.77 (1H, м, H-10); 7.80-7.90 (2H, м, H-4.8); 8.15 (1H, д, ^3J=7.8, H-5); 12.70 (1H, с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 59.8; 104.5; 117.3; 118.3; 119.7; 121.0; 126.5; 127.3; 127.4; 130.7; 132.7; 133.2; 133.7; 141.6; 144.8; 159.7; 179.6. Найдено, %: C 61.71; H 3.78; N 11.87. $C_{18}H_{13}N_3O_5$. Вычислено, %: C 61.54; H 3.73; N 11.96.

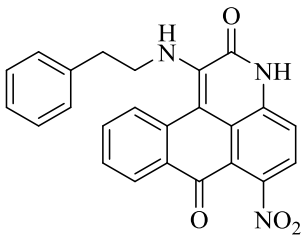


3-Бутил-1-((2-гидроксиэтил)амино)-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (32b). **Метод А**, выход 83% (0.169 г). Оранжевый порошок, т. пл. 232-234 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3522 (OH); 3310 (NH); 1649 (NC=O); 1593 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.94 (3H, т, *J*=7.3, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.37-1.46 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.64-1.75 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 2.98-3.08 (2H, м,



NHC<u>H</u>$_2$CH$_2$OH); 3.45 (2H, дт, ^3J=5.4, ^3J=5.1, NHCH$_2$C<u>H</u>$_2$OH); 4.43 (2H, т, ^3J=7.5, NHC$_3$<u>H</u>$_6$CH$_3$); 4.80 (1H, т, ^3J=5.2, NHCH$_2$CH$_2$O<u>H</u>); 7.38 (1H, т, ^3J=5.4, N<u>H</u>C$_3$H$_6$CH$_3$); 7.56 (1H, ддд, ^3J=7.5, ^3J=7.5, ^4J=1.1, H-10); 7.78-7.89 (3H, м, H-8,9,11); 7.97 (1H, д, ^3J=9.0, H-4); 8.14 (1H, дд, ^3J=7.9, ^4J=1.1, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 14.1; 20.0; 29.7; 43.3; 51.7; 60.2; 104.0; 118.0; 118.8; 119.9; 122.6; 126.7; 127.7; 127.9; 130.9; 133.2; 133.7; 134.1; 141.3; 145.5; 159.7; 180.1. Найдено, %: C 64.99; H 5.13; N 10.40. $C_{22}H_{21}N_3O_5$. Вычислено, %: C 64.86; H 5.20; N 10.31.

6-Нитро-(1-фенилэтиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (33). Метод А, выход 201 мг (90%), оранжевый порошок, т. пл. 247-248°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3305 (NH); 1675 (NC=O); 1650 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 2.70 (т, 2H, ^3J=6.7, C$_6$H$_5$C<u>H</u>$_2$CH$_2$NH); 3.30-3.40 (2H, м, C$_6$H$_5$CH$_2$C<u>H</u>$_2$NH); 6.86–6.91 (2H, м, C$_6$H$_5$); 6.91–6.96 (1H, м, C$_6$H$_5$); 6.98–7.04 (2H, м, C$_6$H$_5$); 7.36 (1H, т, ^3J=5.8, NH); 7.52–7.60 (2H, м, H-9,11); 7.71 (1H, д, ^3J=8.2, H-8); 7.79-7.86 (2H, м, H-4,11); 8.14 (1H, д, ^3J=7.8, H-5); 12.60 (с, 1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 35.7; 49.5; 104.8; 117.3; 118.1; 119.7; 120.7; 125.9; 126.5; 127.2; 127.3; 128.0 (2C); 128.5 (2C); 130.6; 132.7; 133.1; 133.6; 138.4; 140.9; 144.7; 159.6; 179.4. Найдено, %: C 70.25; H 4.20; N 10.17. $C_{24}H_{17}N_3O_4$. Вычислено, %: C 70.07; H 4.17; N 10.21.

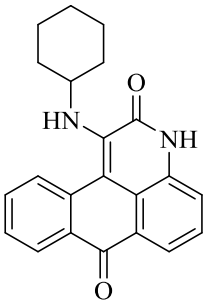


1-(Циклогексиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 26, 27a и 34b (общая методика).

Раствор 0.50 ммоль сульфона **12**, **13a**, или **15b** 0.50 ммоль (65 мг) $C_6H_{11}NH_2 \cdot 0.5H_2CO_3$ и 1.0 ммоль (138 мг) K_2CO_3 перемешивали в ДМСО в течение 48 часов при комнатной температуре. Смесь выливали в воду (200 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой на фильтре и сушили. Соединения **26, 27a** и **34b** очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента EtOH : $CHCl_3$ = 1 : 20 (**26**), $CHCl_3$ (**27a**) или бензол (**34b**).

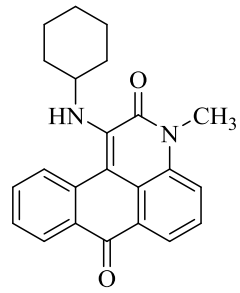
1-(Циклогексиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (26). Выход 127 мг (74%). Желтый порошок, т. пл. >250 °C, т. пл. лит. 275–276 °C [134]. ИК

спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3294 (NH); 1647 (NC=O); 1592 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H



($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.99–1.81 (10H, м, C_6H_{11}); 3.28 (1H, м, C_6H_{11}); 5.97 (1H, д, ^{3}J=10.6, NH); 7.51–7.60 (2H, м, H-9,5); 7.68–7.72 (2H, м, H-4,10); 8.30 (1H, дд, ^{3}J=7.6, ^{4}J=1.0, H-6); 8.35 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-11); 8.40 (1H, дд, ^{3}J=8.0, ^{4}J=1.4, H-8); 12.34 (1H, уш. с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 24.7, 25.5, 33.5, 55.5, 112.6, 120.0, 120.5, 123.4, 126.2, 127.5, 127.7, 127.9, 128.1, 131.4, 131.8, 132.1, 134.3, 137.6, 162.3, 183.1. Найдено, %: C 76.60; H 5.87; N 8.16. $C_{22}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: C 76.72; H 5.85; N 8.13.

3-Метил-1-(циклогексиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (27a). Выход 149 мг (83%). Желтый порошок, Т. пл. 179–181 °C, т. пл. лит. 176–178 [134]. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3278 (NH); 1646 (NC=O); 1632 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.94–1.89 (10H, м, C_6H_{11}); 3.31–3.40 (1H, м, C_6H_{11}); 3.86 (3H, с, CH_3); 6.13 (1H, д, ^{3}J=10.2, NH); 7.49–7.60 (3H, м, H-4,5,9); 7.68 (1H, м, H-10); 8.30 (1H, д, ^{3}J=7.0, H-6); 8.35 (1H, д, ^{3}J=8.4, H-11); 8.42 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 24.6, 25.5, 30.8, 33.3, 55.2, 110.0, 117.9, 121.3, 123.0, 125.8, 127.3, 127.6, 127.7, 128.1, 131.5, 132.0, 133.5, 134.6, 137.5, 161.1, 183.2. Найдено, %: C 77.19; H 6.21; N 7.80. $C_{23}H_{22}N_2O_2$. Вычислено, %: C 77.07; H 6.19; N 7.82.

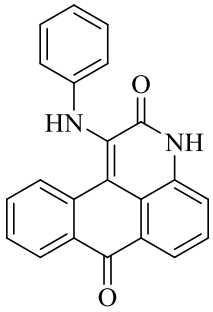


3-Бутил-6-нитро-1-(циклогексиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (9.2.4). Выход 198 мг (89%), оранжевый порошок, т. пл. 204-206°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3279 (NH), 1649 (NC=O), 1593 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 1.03 (3H, т, ^{3}J=7.3, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.06-1.30 (5H, м, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 1.45-1.66 (5H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 1.71-1.86 (4H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 3.35-3.45 (1H, м, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 4.45 (2H, т, ^{3}J=7.6, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 6.39 (1H, д, ^{3}J=9.8, $N\underline{H}C_6H_{11}$); 7.49-7.60 (3H, м, H-8,10,11); 7.69-7.75 (1H, м, H-9); 8.17 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-4); 8.31 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 20.2; 24.4 (2C); 25.4; 29.7; 33.1 (2C); 43.8; 55.1; 108.2; 117.0; 119.8; 120.0; 122.2; 127.2; 127.4; 128.1; 131.8; 132.3; 133.8; 133.8;

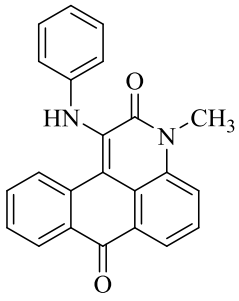
138.4; 145.9; 160.4; 180.4. Найдено, %: C 70.18; H 6.09; N 9.47. $C_{26}H_{27}N_3O_4$. Вычислено, %: C 70.09; H 6.11; N 9.43.

1-(Фениламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 35, 36a (общая методика). Смесь сульфона **12** или **13a** (0.50 ммоль) и 1.5 мл анилина перемешивали при 95°C в течение 20 ч для **35** и 13ч для **36a.** Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали в раствор HCl (1 M, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Соединения **35** и **36a** очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента (EtOAc : CCl_4 = 1 : 2) (**35**) или хлороформ (**36a).**

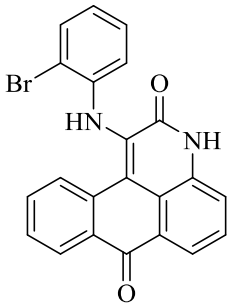
1-(Фениламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (35). Выход 124 мг (73%). Оранжевый порошок, т. пл. >250 °C, т. пл. лит. 279–280 °C [134]. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3202 (NH); 1659 (NC=O); 1592 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 6.75–6.84 (3H, м, C_6H_5); 7.00 (2H, м, C_6H_5); 7.28–7.31 (1H, м, H-9); 7.39–7.42 (1H, м, H-5); 7.60–7.67 (2H, м, H-10,4); 7.8 (1H, д, ^3J=8.2, H-6); 8.06 (1H, д, ^3J=7.2, H-11); 8.19 (1H, д, ^3J=7.8, H-8); 8.97 (1H, с, NH); 12.58 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 112.9, 118.0, 119.4, 119.8, 121.8, 122.0, 126.5, 126.9, 127.3, 127.8, 128.1, 128.5, 130.6, 131.6, 132.0, 132.8, 132.9, 140.5, 160.1, 182.2. Найдено, %: C 78.21; H 4.18; N 8.22. $C_{22}H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: C 78.09; H 4.17; N 8.28.



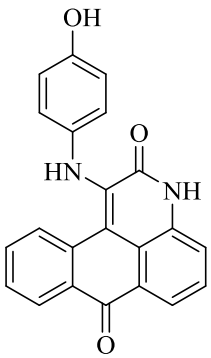
3-Метил-1-(фениламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (36a). Выход 132 мг (75%). Оранжевый порошок, т. пл. >250 °C, т. пл. лит. 281–281.5 °C [134]. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3289 (NH); 1642 (NC=O); 1585 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 3.88 (3H, с, CH_3); 6.77 (1H, т, ^3J=7.3, C_6H_5); 6.83–6.85 (2H, м, C_6H_5); 7.01 (2H, м, C_6H_5); 7.29–7.33 (1H, м, H-9); 7.39–7.43 (1H, м, H-10); 7.71–7.75 (1H, м, H-5); 7.84 (1H, д, ^3J=8.2, H-4); 7.94 (1H, д, ^3J=8.0, H-6); 8.15–8.23 (2H, м, H-8,11); 9.06 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 30.6, 111.5, 118.1, 119.5, 120.1, 122.1, 122.1, 126.3, 126.9, 127.7, 128.1, 128.5, 128.6, 130.2, 131.1, 132.1, 132.7, 134.2, 140.5, 159.9, 182.3. Найдено, %: C 78.47; H 4.61; N 7.90. $C_{23}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: C 78.39; H 4.58; N 7.95.



1-((2-Бромфенил)амин)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (37). Смесь 0.50 ммоль (0.201 мг) сульфона **12**, 1.50 ммоль (258 мг) 2-броманилина и 1.50 ммоль (168 мг) *трет*-бутилата калия перетирают в ступке и оставляют на 16 часов при комнатной температуре. После завершения реакции смесь промывали водой, фильтровали и сушили. Затем продукт промывали горячим бензолом и фильтровали. Выход 146 мг (70%), желтый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3235 (NH); 1660 (NC=O); 1637 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 6.46 (1H, дд, ^3J=7.5, ^4J=1.9, NHC$_6$H$_4$Br); 6.77-6.86 (2H, м, NHC$_6$H$_4$Br); 7.34-7.39 (1H, м, NHC$_6$H$_4$Br); 7.43-7.49 (1H, м, H-4); 7.64-7.73 (4H, м, H-5,6,9,10); 8.10 (1H, дд, ^3J=7.0, ^4J=1.9, H-11); 8.22 (1H, дд, ^3J=7.7, ^4J=1.4, H-8); 8.25 (1H, с, NH); 12.78 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 114.3; 114.6; 118.1; 119.0; 120.3; 122.0; 124.0; 126.8; 127.5; 127.6 (2C); 127.7; 128.7; 130.6; 131.0 ; 132.3; 132.6; 132.7; 133.1; 137.4; 159.8; 182.1. Найдено, %: C 63.20; H 3.12; N 6.68. $C_{22}H_{13}BrN_2O_2$. Вычислено, %: C 63.33; H 3.14; N 6.71.

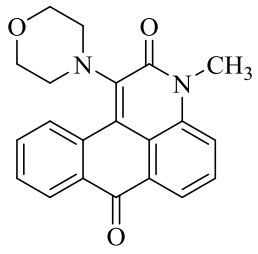


1-((4-Гидроксифенил)амино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (38). Смесь 0.50 ммоль (0.201 мг) сульфона **12,** 0.50 ммоль (55 мг) 4-аминофенола и 1.5 мл ДМСО перемешивают при 75 °C в течение 10 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали в раствор HCl (1 М, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Затем к продукту добавляли 25 мл бензола и кипятили в течение 10 минут, а затем фильтровали. Выход 156 мг (88%), желтый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3372 (OH, NH); 1649 (NC=O), 1589 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 6.43 (2H, д, ^3J=8.8, NHC$_6$H$_4$OH); 6.69 (2H, д, ^3J=8.8, NHC$_6$H$_4$OH); 7.31 (1H, ддд, ^3J=7.7, ^3J=7.6, ^4J=0.9, H-9); 7.36-7.42 (1H, м, H-4); 7.54-7.60 (1H, м, H-5); 7.61-7.66 (1H, м, H-10); 7.69 (1H, д, ^3J=8.0, H-6); 8.07 (1H, д, ^3J=7.4, H-11); 8.19 (1H, д, ^3J=7.7, H-8); 8.86 (1H, с, NHC$_6$H$_4$OH); 9.03 (1H, с, NHC$_6$H$_4$OH); 12.54 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 109.6; 115.0 (2C); 119.5; 119.9; 120.0 (2C); 121.7; 126.0; 126.3; 127.0; 127.5; 128.1; 130.3; 131.6; 132.1; 132.3; 132.5; 132.5;



152.8; 160.1; 182.2. Найдено, %: C 74.71; H 3.94; N 7.95. $C_{22}H_{14}N_2O_3$. Вычислено, %: C 74.57; H 3.98; N 7.91.

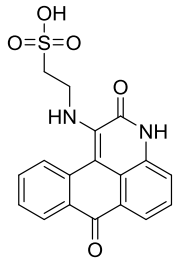
3-Метил-1-морфолино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (39b). Смесь 0.25 ммоль (104 мг) сульфона **13a** и 1,5мл морфолина перемешивали при 85 °C в течение 7 ч. Смесь выливали в раствор HCl (1 M, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ : этилацетат = 10 : 1. Выход 53% (46 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 195-197 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1644 (NC=O, C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 3.70–3.95 (7H, м, O(CH2CH2)2N); 7.43–7.67 (3H, м, H-5,4,9); 7.67–7.87 (2H, м, H-6,10); 8.19 (1H, дд, ^3J=5.58, ^4J=1.86, H-11); 8.36 (1H, д, ^3J=7.63, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 30.2; 52.3 (2C); 67.4 (2C); 117.7; 118.2; 122.1; 122.4; 127.0; 127.2; 127.5; 128.3 (2C); 128.5 (2C); 131.5;132.6; 134.1; 135.4; 139.3; 162.4; 183.3. Найдено, %: C 72.69; H 5.27; N 8.13. $C_{21}H_{18}N_2O_3$. Вычислено, %: C 72.82; H 5.24; N 8.09.



2-((нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)амино)этансульфокислоты 40 и 41b (общая методика).

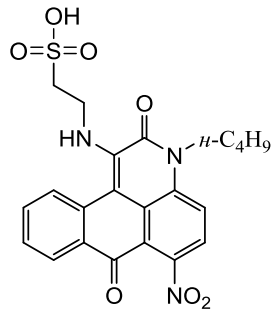
Смесь сульфона **12** или **14** (0.50 ммоль), 2-аминоэтансульфокислоты (0.58 ммоль, 0,073 г), карбоната калия (1.16 ммоль, 0.160 г) и ДМСО (2,0 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали в диэтиловый эфир (250 мл). Аморфный осадок растирали стеклянной палочкой до образования твердого вещества, после чего растворитель и твердый осадок разделяли декантацией. К высушенному остатку добавляли 10 мл 2 М раствора HCl. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили на фильтре. Соединение **41b** дополнительно промывали горячим хлороформом и высушивали.

2-((2,7-Диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)амино)этан-1-сульфо кислота (40). Выход 82% (126 мг). Желтый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3469 (OH); 3337 (NH); 1659 (NC=O); 1595 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 2.57-2.75 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2SO_3H$); 3.13-3.29 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2SO_3H$); 7.42-7.64 (3H, м, $N\underline{H}CH_2CH_2SO_3H$, H-4,9); 7.65-7.75 (1H, м, H-5); 7.79-7.89 (1H, м, H-10); 7.90-7.99 (1H, м, H-6); 8.00-8.13 (1H, м, H-11); 8.28 (1H, д,



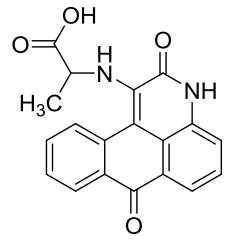
^{3}J=5.5, H-8); 12.32 (1H, уш. с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 46.4; 50.7; 105.4; 118.9; 120.5; 121.3; 125.0; 126.5; 126.7; 126.8; 127.3; 130.6; 131.6; 132.2; 134.5; 140.4; 159.7; 181.9. Найдено, %: C 58.43; H 3.94; N 7.46. $C_{18}H_{14}N_2O_5S$. Вычислено, %: C 58.37; H 3.81; N 7.56.

2-((3-Бутил-6-нитро-2,7-диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)амино)этан-1-сульфоновая кислота (41). Выход 70% (143 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 243-245 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3549 (OH); 3296 (NH); 1648 (NC=O), 1597 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.94 (3H, т, ^{3}J=7.2, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.36-1.49 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.64-1.74 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.62 (2H, т, ^{3}J=5.2, $NHCH_2C\underline{H}_2SO_3H$); 3.11-3.23 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2SO_3H$); 4.41 (2H, т, ^{3}J=7.0, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.56 (1H, т, ^{3}J=7.2, $N\underline{H}CH_2CH_2SO_3H$); 7.71 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-11); 7.79 (1H, м, H-9); 7.86-7.91 (1H, м, H-10); 7.94 (1H, д, ^{3}J=8.8, H-8); 8.14 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-4); 8.30-8.36 (1H, м, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.7; 19.6; 29.2; 42.8; 46.5; 50.2; 102.3; 117.4; 118.1; 119.2; 122.4; 126.2; 127.0; 127.1; 130.2; 132.7; 133.3; 134.0; 141.0; 145.0; 159.0; 179.6**.** Найдено, %: C 64.41; H 4.37; N 5.68. $C_{27}H_{22}N_2O_6S$. Вычислено, %: C 64.53; H 4.41; N 5.57.



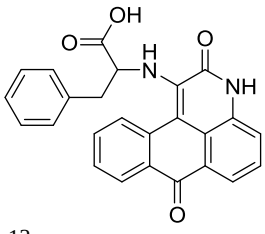
Аминокислоты 42-45 (общая методика). Смесь 3.737 ммоль (1.500 г) сульфона **12**, 11.21 ммоль L-аминокислоты, 17,19 ммоль (2.376 г) K_2CO_3 и 10 мл ДМСО перемешивали при комнатной температуре 18 суток для соединений **43**, **44** и 20 суток для **42**. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Реакционную смесь выливали в 400 мл 1 М раствора HCl. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Затем осадок растворяли в 50 мл 1 М раствора $NaHCO_3$ и экстрагировали этилацетатом (5 × 15 мл). К водному слою добавляли 100 мл 1 М HCl и продукт экстрагировали *н*-бутанолом (3 × 15 мл). *н*-Бутанол удаляли при пониженном давлении, полученный остаток сушили.

(2,7-Диоксо-2,7-дигидро-3H-нафто[1,2,3-de]хинолин-1-ил)аланин (42). Выход 962 мг (77%). Желтый порошок, т. пл. 196-198 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3447 (OH, NH); 1658 (NC=O); 1632 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 1.27 (3H, д, ^{3}J=6.9, CH_3); 4.17 (1H, д кв, ^{3}J=10.0, ^{3}J=6.9, CH); 6.77 (1H, д, ^{3}J=10.0, NH); 7.54 - 7.59 (1H, м, H-9); 7.59 - 7.64 (2H, м, H-4,5); 7.81 - 7.89 (1H, м, H-

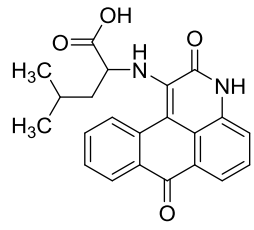


10); 8.05 (1H, д, ^{3}J=7.4, H-6); 8.24 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-11); 8.30 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-8); 12.40 (1H, с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 17.5; 53.8; 109.9; 119.5; 119.5; 121.5; 126.2; 126.9; 127.0; 127.0; 128.0; 131.0; 132.2; 132.8; 133.8; 138.0; 159.9; 173.7; 181.8. Найдено, %: C 68.47; H 4.28; N 8.45. $C_{19}H_{14}N_2O_4$. Вычислено, %: C 68.26; H 4.22; N 8.38.

(2,7-Диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)фенилаланин (43). Выход 1.043 г (68%). Желтый порошок, т. пл. 153-155 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3453 (OH); 3298 (NH); 1724 (NC=O), 1642 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 2.92 - 3.06 (2H, м, CH_2); 4.37 - 4.47 (1H, м, CH); 6.74 (1H; д, ^{3}J=10.6, NH); 6.92 - 7.21 (5H, м, C_6H_5); 7.45 - 7.72 (4H, м, H-4,5,9,10); 7.93 (1H, д, ^{3}J=7.6, H-6); 8.02 (1H, д, ^{3}J=7.0, H-11); 8.28 (1H, д, ^{3}J=7.4, H-8); 12.32 (1H, уш. с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 38.1; 59.5; 109.5; 119.36; 119.44; 121.4; 126.0; 126.3; 126.8; 126.9; 127.2; 127.89; 127.89(2C); 127.92; 129.0; 129.0 (2C); 130.9; 132.1; 132.6; 133.6; 136.5; 138.2; 159.7; 172.4; 181.7.. Найдено, %: C 72.95; H 4.47; N 6.74. $C_{25}H_{18}N_2O_4$. Вычислено, %: C 73.16; H 4.42; N 6.83.

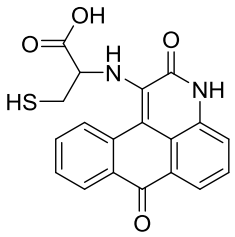


(2,7-Диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)лейцин (44). Выход 900 мг (64%). Желтый порошок, т. пл. 152-154 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3452 (OH), 3296 (NH), 1643 (NC=O), 1594 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.66-0.80 (6H, м, CH($C\underline{H}_3$)$_2$); 1.48 - 1.66 (3H, м, $C\underline{H}_2C\underline{H}(CH_3)_2$); 4.11 - 4.22 (1H, м, CH); 6.63 (1H, д, ^{3}J=10.4, NH); 7.53 - 7.68 (3H, м, H-4,5,9); 7.78 - 7.85 (1H, м, H-10); 8.05 (1H, д, ^{3}J=7.2, H-6); 8.20 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-11); 8.29 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-8); 12.44 (1H, уш. с,). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 22.1; 22.3; 24.3; 41.5; 57.1; 109.8; 119.4; 119.6; 121.6; 126.2; 126.8; 127.0; 127.3; 128.1; 131.0; 132.1; 132.6; 133.7; 138.0; 159.8; 173.4; 181.7. Найдено, %: C 70.43; H 5.29; N 7.52. $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: C 70.20; H 5.36; N 7.44.

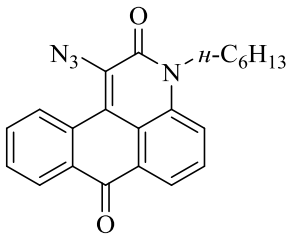


(2,7-Диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)цистеин (45). Смесь 3.737 ммоль (1.500 г) сульфона **12**, 4.298 ммоль (0,677 г) L-цистеина гидрохлорида, 12.89 ммоль (1.782 г) K_2CO_3 и 10 мл ДМСО перемешивали при

комнатной температуре в течение 48 ч. Ход реакции контролировали ТСХ. Реакционную смесь выливали в 400 мл 1 М раствора HCl. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Затем осадок растворяли в 50 мл 1 М раствора $NaHCO_3$. Побочные продукты экстрагировали этилацетатом (5 × 15 мл). К водному слою добавляли 100 мл 1 М HCl и продукт экстрагировали *н*-бутанолом (3 × 15 мл). *н*-Бутанол удаляли при пониженном давлении, полученный остаток сушили. Выход 1.178 г (86%). Желтый порошок, т. пл. 195-197 °С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3295 (OH, NH), 1726 (NC=O), 1642 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.77 - 0.92 (1H, м, SH); 2.92 - 3.14 (2H, м, CH_2); 4.30 - 4.44 (1H, м, CH); 6.79 (1H, д, ^3J=10.4, NH); 7.47 - 7.66 (3H, м, H-4,5,9); 7.66-7.74 (1H, м, H-10); 8.04 (1H, д, ^3J=7.0, H-6); 8.22 - 8.33 (2H, м, H-8, 11); 12.33 (1H, уш. с, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 40.4; 57.6; 110.1; 119.3; 119.4; 121.5; 126.1; 126.8; 126.9; 127.1; 128.0; 131.0; 132.2; 132.7; 133.6; 138.1; 159.6; 171.2; 181.6. Найдено, %: C 62.50; H 3.81; N 7.58. $C_{19}H_{14}N_2O_4S$. Вычислено, %: C 62.28; H 3.85; N 7.65.



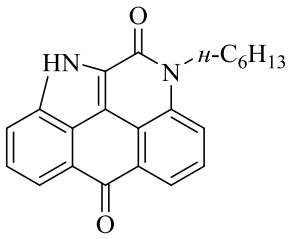
1-Азидо-3-гексил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (46). Смесь 0.50 ммоль (0.201 мг) сульфона **13c**, 1.00 ммоль (65 мг) азида натрия и 1.5 мл ДМФА перемешивали при 0-4°С в течение 10 минут. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали в 200 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент хлороформ. Выход 143 мг (77%). Желтый порошок, т. пл. 118-120 °С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 2113 (N_3), 1644 (NC=O), 1588 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.93 (3H, т, ^3J=7.0, $C\underline{H}_3C_5H_{10}$); 1.32–1.44 (4H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 1.48–1.56 (2H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 1.78–1.86 (м, 2H, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 4.35 (2H, т, ^3J=8.0, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 7.59–7.69 (3H, м, H-4,5,9); 7.75–7.79 (1H, м, H-10); 8.28 (1H, дд, ^3J=7.4, ^3J=1.0, H-6); 8.46 (1H, дд, ^3J=7.8, ^3J=1.4, H-11); 9.38 (1H, д, ^3J=8.2, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 14.0, 22.6, 26.7, 27.6, 31.5, 44.2, 118.9, 119.2, 120.1, 123.6, 128.0, 128.7, 129.0, 129.9, 130.4, 131.3, 132.6, 133.4, 134.5, 158.2, 182.3. Найдено, %: C 71.07; H 5.39; N 15.00. $C_{22}H_{20}N_4O_2$. Вычислено, %: C 70.95; H 5.41; N 15.04.



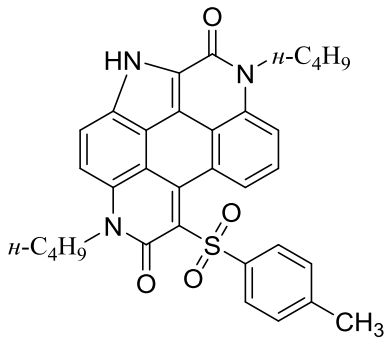
Изоиндолохинолины 47, 84 (общая методика).

Смесь 0.3 ммоль сульфона **13c** или **16**, 0.6 ммоль (40 мг) азида натрия и 1.5 мл ДМФА перемешивали при 0-4°С в течение 15мин для **47** и 5 минут для **84**. Смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт кипятили в 10 мл толуола в течение 1 часа, затем фильтровали и промывали толуолом.

9-Гексил-1,9-дигидробензо[3,4]изоиндоло[1,7,6-*cde*]хинолин-5,10-дион (47). Выход 54 мг (52%). Желтый порошок, т. пл. >250 °С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3147 (NH), 1650 (NC=O), 1631 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d6), δ, м. д. (J, Гц): 0.87–0.88 (3H, м, $C\underline{H}_3C_5H_{10}$); 1.28–1.45 (6H, м, $CH_3C5\underline{H}10$); 1.72–1.75 (2H, м, $CH_3C_5\underline{H}10$); 4.37 (2H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 7.63–7.95 (6H, м, H-2,3,4,6,7,8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 13.1, 21.4, 25.5, 27.7, 30.5, 41.7, 116.1, 116.2, 118.2, 118.6, 119.5, 121.4, 123.4, 125.2, 126.9, 127.3, 128.2, 130.1, 136.2, 137.8, 155.0, 183.0. Найдено, %: C 76.83; H 5.87; N 8.08. $C_{22}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: C 76.72; H 5.85; N 8.13.



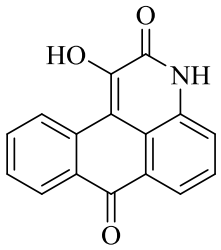
3,9-Дибутил-7-тозил-1,9-дигидро-2*H*-изоиндоло[1,7,6-*cde*:5,4,3-*d'e'f'*]дихинолин-2,8(3*H*)-дион (84). Выход 142 мг (84%). Желтый порошок, т. пл. 250°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3134 (NH); 1635 (NC(8)=O), 1622 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.75 (3H, т, ^3J=7.3, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 0.99 (3H, т, ^3J=7.3, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.02-1.13 (2H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.02-1.13 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.71-1.80 (2H, м, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.36 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 4.22 (4H, т, ^3J=7.1, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 4.46 (4H, т, ^3J=7.4, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 7.28 (2H, д, ^3J=8.2, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.65-7.71 (3H, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$, H-4); 7.73-7.78 (1H, м, H-5); 7.85 (1H, д, ^3J=8.2, H-11); 8.02 (1H, д, ^3J=8.8, H-10); 8.65 (1H, д, ^3J=8.8, H-6); 12.73 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.4; 13.6; 19.0; 19.5; 20.8; 29.1; 30.1; 41.6; 41.8; 98.3; 110.2; 115.6; 116.6; 120.5; 120.6; 123.5; 124.3; 125.9; 126.2; 126.3; 127.8(2C); 128.4 (2C); 128.7; 129.5; 130.1; 134.8; 136.7; 139.6; 142.7; 155.2; 158.0. Найдено, %: C 74.31; H 3.13; N 14.48. $C_{24}H_{12}N_4O_2$. Вычислено, %: C 74.22; H 3.11; N 14.43.



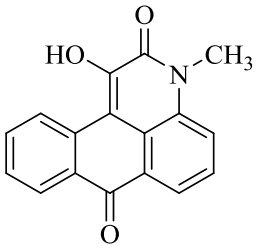
1-Гидрокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 48-49c (общая методика).

Метод А. Смесь 0.50 ммоль сульфона **12-13c**, 5.0 ммоль (200 мг) NaOH и 1.5 мл ДМСО перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов**.** После завершения реакции смесь выливали в раствор HCl (1 М, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт промывали горячим этилацетатом и фильтровали.

1-Гидрокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (48). Метод А, выход 108 мг (82%). Белый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3290 (OH); 1665 (NC=O); 1645 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.59 (1H, уш. с, OH); 7.59–7.68 (3H, м, H-5,4,9); 7.83–7.87 (1H, м, H-10); 8.13 (1H, д, ^{3}J=7.0, H-6); 8.38 (1H, д, ^{3}J=7.4, H-11); 9.22 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-8); 12.46 (1H, уш. с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 109.6, 118.7, 119.9, 121.9, 126.4, 127.0, 126.9, 128.2, 128.9, 130.3, 131.9, 133.2, 133.6, 147.6, 157.9, 181.4. Найдено, %: C 72.85; H 3.47; N 5.35. $C_{16}H_9NO_3$. Вычислено, %: C 73.00; H 3.45; N 5.32.

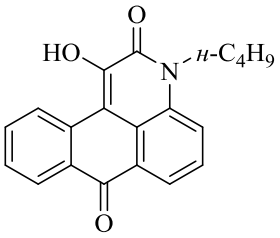


1-Гидрокси-3-метил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (49a). Метод А, выход 112 мг (81%). Белый порошок, т. пл. > 250 °C, лит. т. пл. 299–300 °C [130]. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3294 (OH); 1655 (NC=O); 1624 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.09 (1H, уш. с, OH); 3.87 (3H, с, CH_3); 7.64–7.74 (2H, м, H-5,4); 7.80–7.96 (2H, м, H-9,10); 8.24 (1H, д, ^{3}J=7.5, H-6); 8.40 (1H, д, ^{3}J=7.7, H-11); 9.22 (1H, д, ^{3}J=8.1, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 30.2, 108.7, 119.2, 119.3, 122.2, 126.5, 126.7, 127.21, 128.1, 128.9, 130.0, 133.1, 133.2, 133.3, 146.34, 157.78, 181.8. Найдено, %: C 73.78; H 3.97; N 5.01. $C_{17}H_{11}NO_3$. Вычислено, %: C 73.64; H 4.00; N 5.05.

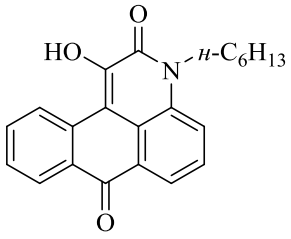


3-Бутил-1-гидрокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (49b). Метод Б. Смесь 0.3 ммоль (107 мг) хлорацетамида **2.3,** 0.32 ммоль (57 мг) *n*-толуолсульфината натрия, 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Затем к смеси добавляли 3.0 ммоль (120 мг) NaOH и перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. После завершения реакции смесь выливали в

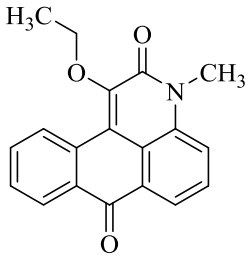
раствор HCl (1 М, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт промывали горячим этилацетатом и фильтровали. **Метод А**, выход 133 мг (83%). **Метод Б**, выход 65 мг (68%) в пересчете на хлорацетамид **6b**. Желтый порошок, т. пл. = 210-211°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3196 (OH); 1649 (NC=O); 1612 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.97 (3H, т, ^3J=7.3, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.39-1.50 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.68-1.77 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.43 (2H, т, ^3J=7.5, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.61-7.67 (1H, м, H-4) 7.67-7.73 (1H, м, H-9); 7.82-7.88 (1H, м, H-5); 7.89-7.93 (1H, м, H-10); 8.19 (1H, д, ^3J=7.4, H-6); 8.36 (1H, дд, ^3J=7.8, ^3J=1.4, H-8); 9.19 (1H, д, ^3J=8.2, H-11). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 13.4; 19.3; 29.3; 42.6; 108.9; 119.5; 119.5; 122.5; 126.9; 126.9; 127.6 (2C); 128.4; 129.1; 130.1; 132.4; 133.5; 146.4; 157.6; 181.4. Найдено, %: C 75.04; H 5.40; N 4.36. $C_{20}H_{17}NO_3$. Вычислено, %: C 75.22; H 5.37; N 4.39.



1-Гидрокси-3-гексил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (49c). Метод А, выход 155 мг (89%). Белый порошок, т. пл. = 184–186 °С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3214 (OH); 1650 (NC=O), 1613 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.92 (3H, м, $C\underline{H}_3C_5H_{10}$); 1.31–1.43 (4H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 1.46–1.53 (2H м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 1.78–1.86 (2H, м, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 4.39 (2H, д, ^3J=7.7, $CH_3C_5\underline{H}_{10}$); 7.57–7.64 (3H, м, H-4,5,9); 7.74–7.78 (1H, м, H-10); 8.31–8.33 (1H, д. д, 1H, ^3J=5.9, ^3J=2.4, H-6); 8.46 (1H, д, ^3J=7.8, H-11); 8.87 (1H, уш. с, OH); 9.05 (1H, д, , J=8.2, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.9, 22.5, 26.6, 27.7, 31.4, 44.2, 110.1, 118.8, 120.2, 124.0, 127.2, 127.7, 128.8, 128.9, 129.6, 130.8, 132.2, 133.3, 133.6, 144.4, 158.7, 182.4. Найдено, %: C 76.18; H 6.04; N 4.05. $C_{22}H_{21}NO_3$. Вычислено, %: C 76.06; H 6.09; N 4.03.



3-Метил-1-этокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона (50b). 5.0 ммоль (115 мг) Na растворяли в 5.0 мл абсолютного этанола. Спустя 30 минут к раствору этилата натрия добавляли 0.5 ммоль (208 мг) сульфона **13a**, смесь перемешивали в течение 2 часов. Осадок отфильтровывали, промывали холодным спиртом, а затем водой и сушили. Выход 153 мг (86%), желтый порошок, т. пл. 193-194°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1652 (NC=O); 1590 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 1.44 (3H, т, ^3J=7.0, $OCH_2C\underline{H}_3$); 3.74 (3H, с, $N(CH_3)CO$); 4.47 (2H, кв,

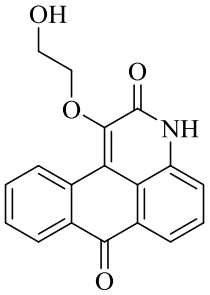


^{3}J=7.0, OC<u>H</u>$_2$CH$_3$); 7.65-7.70 (1H, м, H-9); 7.70-7.76 (1H, м, H-4); 7.81-7.87 (2H, м, H-5,9); 8.13 (1H, дд, ^{3}J=7.5, ^{4}J=1.1 H-6); 8.34 (1H, дд, ^{3}J=7.8, ^{4}J=1.4, H-8); 9.18 (1H, д, ^{3}J=8.2, H-11). ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 15.3; 29.9; 68.0; 118.0; 119.4; 120.6; 121.8; 126.9; 127.6; 128.3; 129.1; 129.4; 130.5; 132.6; 133.5; 135.5; 148.2; 157.6; 181.3. Найдено, %: C 74.60; H 4.98; N 4.62. $C_{19}H_{15}NO_3$. Вычислено, %: C 74.74; H 4.95; N 4.59.

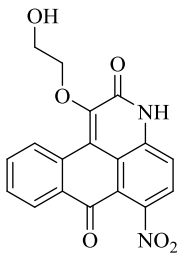
1-(2-Гидроксиэтокси)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 51 и **52 (общая методика).**

5.0 ммоль (115 мг) Na растворяли в 5.0 мл абсолютного этиленгликоля. Спустя 30 минут к раствору этилата натрия добавляли 0.5 ммоль сульфона **12** или **14**, смесь перемешивали в течение 16 часов при комнатной температуре. После завершения реакции смесь выливали в 0.5 М раствор HCl (50 мл). Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Продукты очищали перекристаллизацией из этанола.

1-(2-Гидроксиэтокси)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (51). Выход 111 мг (72%). Желтый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3400 (OH); 1650 (NC=O); 1592 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.75-3.86 (2H, м, OCH$_2$C<u>H</u>$_2$OH); 4.48-4.56 (2H, м, OC<u>H</u>$_2$CH$_2$OH); 5.01 (1H, т, ^{3}J=4.9, OH); 7.61-7.73 (3H, м, H-4,5,9); 7.79-7.87 (1H, м, H-10); 8.07 (1H, д, ^{3}J=6.1, H-6); 8.35 (1H, д, ^{3}J=7.1, H-11); 8.39 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-8); 12.44 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 60.6; 74.0; 117.7; 120.3; 121.6; 122.0; 127.3; 127.5; 128.5; 129.8; 130.2; 130.9; 133.0; 133.9; 134.4; 149.6; 58.4; 181.6. Найдено, %: C 70.24; H 4.22; N 4.58. $C_{18}H_{13}NO_4$. Вычислено, %: C, 70.35; H, 4.26; N, 4.56.



1-(2-Гидроксиэтокси)-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (52). Выход 137 мг (78%). Желтый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3449 (OH); 1659 (NC=O), 1591 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.75-3.83 (2H, м, OCH$_2$C<u>H</u>$_2$OH); 4.57-4.65 (2H, м, OC<u>H</u>$_2$CH$_2$OH); 4.99 (1H, уш. с, OH); 7.67-7.74 (2H, м, H-8,10); 7.82-7.89 (1H, м, H-9); 7.93 (1H, д, ^{3}J=8.2, H-11); 8.24 (1H, д, ^{3}J=7.4, H-4); 8.32 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-5); 12.72 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C

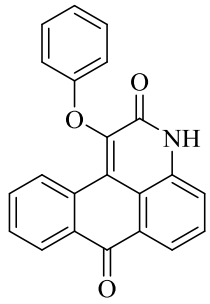


(ДМСО-d6), δ, м. д.: 61.1; 75.1; 118.8; 119.3; 120.5; 121.4; 123.5; 127.7; 130.5; 130.6; 131.0; 132.9; 135.0; 136.3; 145.3; 151.8; 158.6; 180.1. Найдено, %: C 61.45; H 3.40; N 7.97. $C_{18}H_{12}N_2O_6$. Вычислено, %: C 61.37; H 3.43; N 7.95.

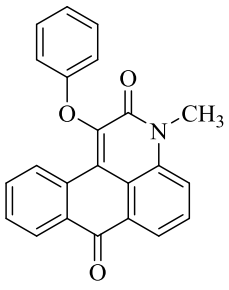
1-Фенокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 53-56c (общая методика).

Метод А. Смесь сульфона **12-13c** (0.50 ммоль), фенола или 4-нитрофенола, или 4-метоксифенола (1.0 ммоль), K_2CO_3 (2.0 ммоль) и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 60°C в течение 15 часов. После завершения реакции смесь выливали в воду (150 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали перекристаллизацией из этанола.

1-Фенокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (53). Метод А, выход 151 мг (89%). Белый порошок, т. пл. > 250 °C, лит. т. пл. 196–198 [162]. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1657 (NC=O); 1651 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.07–7.08 (3H, м, C_6H_5); 7.31–7.34 (2H, м, C_6H_5); 7.66–7.76 (4H, м, H-4,5,9,10); 8.08 (1H, д, ^3J=7.2, H-6); 8.33 (1H, д, ^3J=7.2, H-11); 8.79 (1H, д, ^3J=8.0, H-8); 12.56 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 115.6, 117.0, 120.7, 122.08, 122.8, 125.3, 127.7, 127.8, 129.0, 129.6, 129.7, 130.6, 131.3, 132.0, 134.3, 135.5, 143.9, 155.9, 157.0, 181.5. Найдено, %: C 77.98; H 3.84; N 4.15. $C_{22}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: C 77.87; H 3.86; N 4.13.

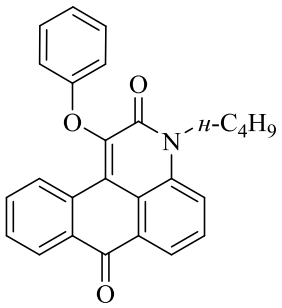


3-Метил-1-фенокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (54a). Метод А, выход 166 мг (94%). Белый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1656 (NC=O); 1650 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.75 (1H, с, CH_3); 7.05–7.10 (3H, м, C_6H_5); 7.30–7.36 (2H, м, C_6H_5); 7.67–7.97 (4H, м, H-4,5,9,10); 8.21–8.24 (1H, м, H-6); 8.37 (1H, дд, ^3J=7.83, ^4J=1.57, H-11); 8.84 (1H, дд, ^3J=8.22, ^4J=2.93, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, м. д.: 29.9, 115.4, 117.3, 119.6, 121.9, 122.3, 123.8, 127.1, 127.9, 128.7, 129.1, 129.2, 130.0, 130.9, 131.5, 133.6, 136.3, 142.8, 155.7, 156.4, 181.2. Найдено, %: C 78.07; H 4.31; N 3.94. $C_{23}H_{15}NO_3$. Вычислено, %: C 78.17; H 4.28; N 3.96.



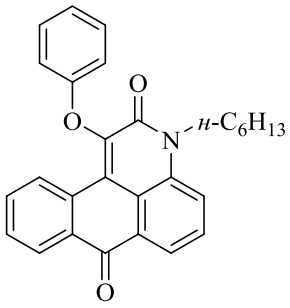
3-Бутил-1-фенокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (54b). Метод Б. Смесь 0.3 ммоль (107 мг) хлорацетамида **6b,** 0.32 ммоль (57 мг) п-

толуолсульфината натрия, 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Затем к смеси добавляли 0.6 ммоль (56 мг) фенола и 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3. Смесь перемешивали при 60°C в течение 15 часов. После завершения реакции смесь выливали в воду (150 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали перекристаллизацией из этанола. **Метод А**, выход 182 мг (92%). **Метод Б**, выход 119 мг (94%) в пересчете на хлорацетамид **6b**. Белый порошок, т. пл. 189-190°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1653 (NC=O); 1587 (C=O).



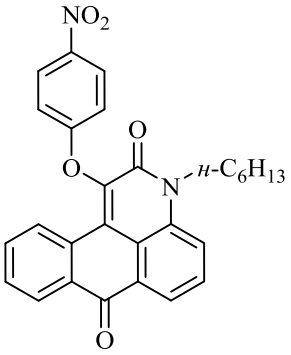
Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.99 (3H, т, ^3J=7.3, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.43-1.54 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.74-1.83 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.38 (2H, т, ^3J=7.8, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.05-7.14 (3H, м, $C_6\underline{H}_5$)**;** 7.31-7.37 (2H, м, $C_6\underline{H}_5$)**;** 7.60-7.74 (3H, м, H-4,5,9)**;** 7.76-7.82 (1H, м, H-10)**;** 8.40 (1H, д, ^3J=7.2, H-6); 8.53 (1H, дд, ^3J=7.6, ^4J=1.4, H-8); 9.00 (1H, д, ^3J=8.0, H-11). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 20.2; 29.7; 43.3; 115.9 (2C); 118.7; 119.0; 123.3 (2C); 125.1; 128.2; 129.4; 129.4; 129.75; 129.78 (2C); 130.4; 131.6; 132.4; 134.2; 135.7; 143.7; 156.2; 157.5; 182.5. Найдено, %: C 79.11; H 5.33; N 3.57. $C_{26}H_{21}NO_3$. Вычислено, %: C 78.97; H 5.35; N 3.54.

3-Гексил-1-фенокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (54c). Выход 191 мг (90%). Белый порошок, т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1656 (NC=O), 1643 (C=O).



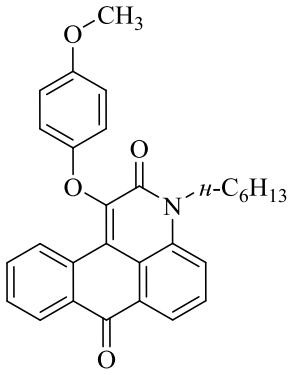
Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.89 (3H, т, ^3J=6.9, $CH_3C_5H_{10}$); 1.27–1.38 (4H, м, $CH_3C_5H_{10}$); 1.41–1.48 (2H, м, $CH_3C_5H_{10}$); 1.75–1.83 (2H, м, $CH_3C_5H_{10}$); 4.37 (2H, т, ^3J=7.8, $CH_3C_5H_{10}$); 7.06–7.13 (3H, м, C_6H_5); 7.32–7.36 (2H, м, C_6H_5); 7.61–7.80 (4H, м, H-4,5,9,10); 8.39 (1H, д, ^3J=7.4, H-6); 8.52 (1H, дд, ^3J=7.5, ^4J=1.66, H-11); 8.98 (1H, д, ^3J=8.0, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.9, 22.5, 26.6, 27.7, 31.4, 43.5, 115.9, 118.7, 119.0, 123.3, 125.0, 128.1, 129.4, 129.7, 129.8, 130.3, 131.6, 132.4, 134.2, 135.7, 143.7, 156.2, 157.4, 182.5. Найдено, %: C 79.58; H 5.90; N 3.34. $C_{28}H_{25}NO_3$. Вычислено, %: C 79.41; H 5.95; N 3.31.

3-Гексил-1-(4-нитрофенокси)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (55c). Выход 208 мг (89%). Желтый порошок, т. пл. 235-236°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$:



1657 (NC=O); 1645 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.89 (3H, т, ^3J=6.2, $C_5H_{10}C\underline{H}_3$); 1.25-1.50 (6H, м, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 1.74-1.85 (2H, м, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 4.37 (2H, т, ^3J=7.6, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 7.14-7.20 (2H, м, $C_6\underline{H}_4NO_2$); 7.63-7.76 (3H, м, $C_6\underline{H}_4NO_2$, H-4); 7.79-7.86 (1H, м, H-9); 8.22-8.29 (2H, м, H-5,10); 8.41 (1H, д, ^3J=7.4, H-6); 8.54 (1H, д, ^3J=6.9, H-8); 8.80 (1H, д, ^3J=7.6, H-11). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 14.0; 22.5; 26.6; 27.7; 31.4; 43.7; 116.3 (2C); 118.3; 119.3; 123.7; 125.7; 126.1 (2C); 128.5; 129.3; 129.5; 130.1; 130.9; 131.7; 131.8; 134.3; 135.8; 142.2; 143.5; 156.8; 161.1; 182.2**.** Найдено, %: C 71.63; H 5.18; N 6.00. $C_{28}H_{24}N_2O_5$. Вычислено, %: C, 71.78; H, 5.16; N, 5.98.

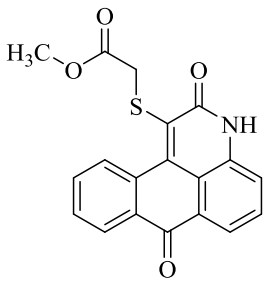
3-Гексил-1-(4-метоксифенокси)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (56c). Выход 166 мг (73%). Желтый порошок, т. пл. 131-132°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1655 (NC=O); 1589 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.89 (3H, т, J=7.0, $C_5H_{10}C\underline{H}_3$); 1.25-1.50 (6H, м, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 1.74-1.83 (2H, м, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 3.78 (1H, с, $C_6H_4OC\underline{H}_3$); 4.36 (2H, т, ^3J=7.8, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 6.84-6.89 (2H, м, $C_6\underline{H}_4OCH_3$); 6.99-7.04 (2H, м, $C_6\underline{H}_4OCH_3$); 7.61-7.67 (1H, м, H-4); 7.67-7.73 (2H, м, H-5,9); 7.76-7.81 (1H, м, H-10); 8.41 (1H, дд, ^3J=7.6, ^4J=1.2, H-6); 8.54 (1H, дд, ^3J=7.7, ^4J=1.4, H-8); 9.04 (1H, д, ^3J=8.0, H-11). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.9; 22.5; 26.6; 27.7; 31.5; 43.5; 55.6; 114.9 (2C); 116.9 (2C); 118.8; 119.0; 123.3; 124.8; 128.1; 129.3; 129.4; 129.8; 130.3; 131.7; 132.6; 134.2; 135.7; 144.3; 150.1; 155.6; 157.6; 182.6. Найдено, %: C 76.96; H 5.96; N 3.11. $C_{29}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: C 76.80; H 6.00; N 3.09.



Метил-2-((2,7-диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)тио) ацетаты 57-59b (общая методика).

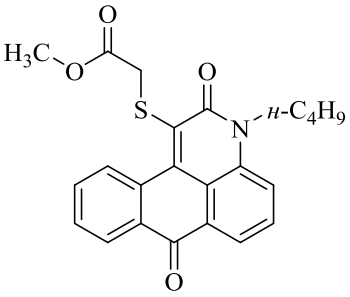
Метод А (соединения **57-58c**). Смесь 0.50 ммоль сульфона **12, 13b** или **13c**, 0.55 ммоль (0.05 мл) метил тиогликолята, 1.10 ммоль (152 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМФА перемешивали при 0-4°C в течение 15 минут**.** Смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили.

Метил-2-((2,7-диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)тио)ацетат (57). Метод А, выход 172 мг (98%), желтый порошок, т. пл. 108-



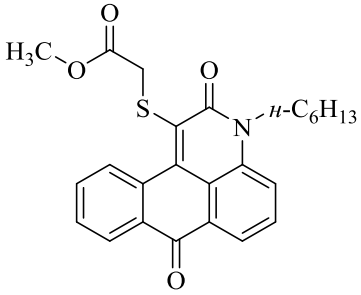
110°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1747 (NC=O); 1639 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.48 (3H, с, C$\underline{H}_3$); 4.03 (2H, с, C$\underline{H}_2$); 7.65-7.79 (3H, м, H-4,5,9); 7.85-7.91 (1H, м, H-10); 8.02 (1H, д, ^3J=7.3, H-6); 8.31 (1H, д, ^3J=7.6, H-11); 8.80 (1H, д, ^3J=8.0, H-8); 12.31 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6), δ, м. д.: 35.7; 51.8; 116.9; 120.4; 121.4; 127.0; 127.1; 129.8; 130.2; 130.6; 130.9; 131.9; 132.6; 133.2; 136.0; 137.2; 159.5; 169.0; 181.6. Найдено, %: C 64.83; H 3.77; N 4.02. $C_{19}H_{13}NO_4S$. Вычислено, %: C 64.95; H 3.73; N 3.99.

Метил-2-((3-бутил-2,7-диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)тио)ацетат (58b). Метод Б. Смесь 0.3 ммоль (107 мг) хлорацетамида **6b,** 0.32 ммоль (57 мг) *п*-толуолсульфината натрия, 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Затем к смеси добавляли 0.6 ммоль (0.05 мл) метилтиогликолята, 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3 и перемешивали при 0-4°C в течение 15 минут**.** Смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – $CHCl_3$: EtOAc (50 : 1). **Метод А**, выход 198 мг (97%). **Метод Б**, выход 108 мг (88%) в пересчете на хлорацетамид **6b**. Желтый порошок, т. пл. 195-196°C. ИК спектр



(KBr), ν, см$^{-1}$: 1722 (NC=O); 1653 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 1.03 (3H, т, ^3J=7.3, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.48-1.59 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.77-1.86 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 3.56 (3H, с, $SCH_2COOC\underline{H}_3$); 3.92 (2H, с, $SC\underline{H}_2COOCH_3$); 4.41 (2H, т, ^3J=7.8, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.62-7.78 (4H, м, H-4,5,9,10); 8.23 (1H, дд, ^3J=7.4, ^4J=1.2, H-6); 8.42 (1H, дд, ^3J=7.7, ^4J=1.3, H-11); 8.76 (1H, д, ^3J=8.0, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 20.2; 29.7; 36.5; 43.6; 52.3; 118.9; 119.1; 122.6; 127.8; 128.6; 129.8; 130.6; 130.7; 130.8; 132.5; 132.6; 133.9; 136.6; 137.6; 159.9; 169.4; 182.7. Найдено, %: C 67.63; H 5.23; N 3.41. $C_{23}H_{21}NO_4S$. Вычислено, %: C 67.79; H 5.19; N 3.44.

Метил-2-((3-гексил-2,7-диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)тио)ацетат (58c). Метод А, выход 200 мг (92%), желтый порошок, т. пл. 110-111°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1728 (NC=O), 1662 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.87-0.96 (3H, м, $C_5H_{10}C\underline{H}_3$); 1.30-1.55 (6H, м, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 1.30-1.55



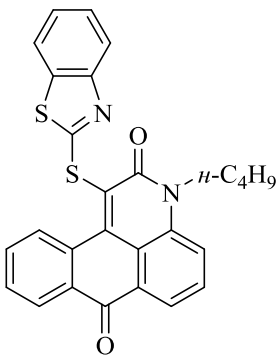
(6H, м, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 1.75-1.87 (2H, м, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 3.56 (3H, с, $SCH_2COOC\underline{H}_3$); 3.91 (2H, с, $SC\underline{H}_2COOCH_3$); 4.39 (2H, т, ^3J=7.5, $C_5\underline{H}_{10}CH_3$); 7.59-7.80 (4H, м, H-4,5,9,10); 8.23 (1H, д, ^3J=7.1, H-6); 8.42 (1H, д, ^3J=7.3, H-11); 8.74 (1H, д, ^3J=7.9, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 14.0; 22.5; 26.7; 27.6; 31.5; 36.5; 43.9; 52.4; 118.9; 119.1; 122.6; 127.8; 128.5; 129.8; 130.6 (2C); 130.8; 132.5; 132.5; 133.8; 136.5; 137.6; 159.8; 169.5; 182.7. Найдено, %: C 68.87; H 5.75; N 3.20. $C_{25}H_{25}NO_4S$. Вычислено, %: C, 68.94; H, 5.79; N, 3.22.

1-(Бензо[*d*]тиазол-2-илтио)-3-бутил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (59b).

Метод А. Смесь 0.50 ммоль сульфона **13b**, 0.55 ммоль (0.05 мл) метил тиогликолята, 1.10 ммоль (152 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов**.**

Метод Б. Смесь 0.3 ммоль (107 мг) хлорацетамида **6b,** 0.32 ммоль (57 мг) п-толуолсульфината натрия, 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Затем к смеси добавляли 0.6 ммоль (100 мг) 2-меркаптобензотиазола, 0.64 ммоль (88 мг) K_2CO_3 и перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов**.**

В обоих методах после завершения реакции смесь выливали в воду (100 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Соединение **59b** очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента хлороформ : этилацетат (50 : 1). **Метод А**, выход 220 мг (94%). **Метод Б**, выход 141 мг (83%) в пересчете на хлорацетамид **6b**. Желтый порошок, т. пл. 185-186°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1659 (NC=O); 1633 (C=O) . Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.

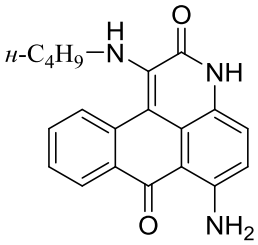


д. (J, Гц): 0.97 (3H, т, ^3J=7.4, $C_3H_6C\underline{H}_3$) 1.42-1.53 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.74-1.84 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.38 (2H, т, ^3J=7.8, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.20-7.26 (1H, м, $C_6\underline{H}_4$); 7.30-7.36 (1H, м, $C_6\underline{H}_4$); 7.47-7.52 (1H, м, $C_6\underline{H}_4$); 7.55-7.60 (1H, м, $C_6\underline{H}_4$); 7.63 (1H, д, ^3J=7.8, H-4); 7.65-7.69 (1H, м, H-9) 7.74-7.80 (2H, м, H-5,10); 8.24 (1H, д, ^3J=7.4, H-6); 8.29 (1H, дд, ^3J=7.6, ^3J=1.6, H-11); 8.86 (1H, д, ^3J=7.8, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.:

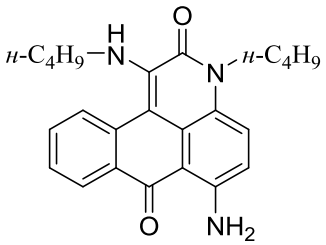
13.7; 20.2; 29.7; 43.9; 118.9; 119.1; 121.0; 122.2; 122.7; 124.8; 126.1; 126.4; 127.6; 129.2; 129.6; 130.9; 131.1; 132.3; 132.6; 133.6; 135.8; 137.6; 140.0; 153.1; 159.9; 164.4; 182.6. Найдено, %: C 69.32; H 4.33; N 5.96. $C_{27}H_{20}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: C 69.21; H 4.30; N 5.98.

1-(Алкиламино)-6-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы 60-69 (общая методика). Смесь 1-(алкиламино)-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона **28-34b**, **41b** (0.30 ммоль), порошка железа (3.0 ммоль, 0.167 г) и уксусной кислоты (3.0 мл) перемешивали при 95–100 °C в течение 1 часа в атмосфере аргона. Ход реакции контролировали методом ТСХ. По окончании реакции смесь выливали в воду. Соединения **60-62b, 64b-67b** отфильтровывали, промывали водой и сушили. Соединение **63** экстрагировали бутанолом (3×10 мл). Объединённые органические экстракты промывали водой, затем растворитель упаривали в вакууме. Все продукты очищали колонночной хроматографией. Использовались следующие элюенты: **60** - хлороформ : этилацетат (1:1); **61b** - бензол : ацетон (30:1); **62b** - гексан : этилацетат (5 : 1); **63, 66**- хлороформ : ацетон (4:1); **64b** - хлороформ : этилацетат (5:1); **65b** – бензол; **67b**- ацетон : этанол (1:1).

6-Амино-1-(бутиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (60). Выход 69% (0.069 г). Красно-оранжевый порошок, т. пл. 246-248 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3461, 3267 (NH_2); 3329 (NH); 1648 (NC=O); 1626 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.69 (2H, т, ^3J=7.3, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.06-1.16 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.35-1.47 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 2.90-3.02 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 6.36 (1H, т, ^3J=5.8, NH); 6.92 (1H, д, ^3J=8.9, H-5); 7.43 (1H, д, ^3J=8.9, H-4); 7.54 (1H, дд, ^3J=7.4, ^3J=7.0, H-10); 7.76 (1H, дд, ^3J=7.4, ^3J= 7.0, H-9); 8.11 (2H, уш. с., NH2); 8.19 (1H, д, ^3J=8.2, H-11); 8.33 (1H, д, ^3J=7.8, H-8); 12.23 (с, 1 H). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.4; 19.2; 31.9; 48.1; 106.8; 109.2; 115.0; 118.9; 120.8; 123.2; 126.2; 127.0; 127.1; 131.2; 131.8; 133.1; 139.4; 150.1; 158.3; 182.9. Найдено, %: C 71.97; H 5.88; N 12.49. $C_{20}H_{19}N_3O_2$. Вычислено, %: C 72.05; H 5.74; N 12.60.

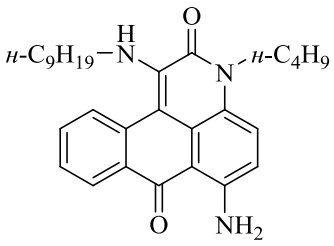


6-Амино-3-бутил-1-(бутиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (61b). Выход 79% (0.092 г). Красно-оранжевый порошок, т. пл. 55-57 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3414 (NH_2); 3296 (NH_2, NH); 1620 (NC=O); 1595 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.81 (3H, т, ^3J=7.3, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.01 (3H, т, ^3J=7.3,



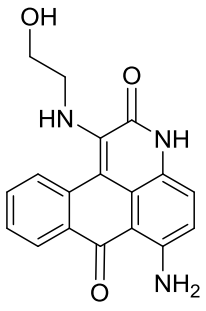
$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.22-1.33 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 1.45-1.58 (4H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.75-1.84 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.93-3.02 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 4.43 (2H, т, ^{3}J=7.7, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 6.24 (1H, т, ^3J=5.6, NH); 6.79 (1H, д, ^3J=9.0, H-5); 7.09 (2H, уш. с., NH_2); 7.44 (1H, д, ^3J=9.0, H-4); 7.47-7.53 (1H, дд, ^3J=7.5, ^3J=7.0, H-10); 7.68 (1H, дд, ^3J=7.6, ^3J=7.6, ^4J=1.3, H-5); 8.20 (1H, д, ^3J=8.2, H-11); 8.45 (1H, дд, ^3J=7.9, ^4J=1.3, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 13.8; 19.9; 20.3; 30.3; 32.8; 43.3; 49.0; 109.0; 109.3; 114.7; 121.2; 121.8; 122.5; 126.7; 127.1; 127.4; 131.2; 132.2; 133.7; 139.2; 148.9; 158.8; 184.9**.** Найдено, %: C 73.88; H 7.07; N 10.89. $C_{24}H_{27}N_3O_2$. Вычислено, %: C 74.01; H 6.99; N 10.79.

6-Амино-3-бутил-1-(нониламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион



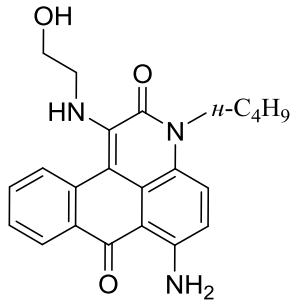
(62b). Выход 123 мг (89%), красное масло. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3412 (NH_2), 3294 (NH_2, NH), 1620 (NC=O), 1595 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.86 (3H т, ^3J=7.1, $C\underline{H}_3C_8H_{16}$); 1.02 (3H, т, ^3J=7.4, $C\underline{H}_3C_3H_6$); 1.15-1.29 (12H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$, $CH_3C_8\underline{H}_{16}$); 1.46-1.59 (4H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$, $CH_3C_8\underline{H}_{16}$); 1.76–1.86 (2H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$); 2.95-3.04 (2H, м, $CH_3C_8\underline{H}_{16}$); 4.44 (2H, т, ^3J=7.7, $CH_3C_3\underline{H}_6$); 6.25 (1H, уш. с, NH); 6.79 (1H, д, ^3J=9.0, H-5); 7.07 (2H, уш. с, NH_2); 7.44 (1H, д, ^3J=9.2, H-4); 7.48-7.53 (1H, м, H-10); 7.68 (1H, ддд, ^3J=8.2, ^3J=7.0; ^4J=1.5, H-9); 8.23 (1H, д, ^3J=7.6, H-11); 8.46 (1H, дд, ^3J=7.9, ^3J=1.3, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 14.0; 20.3; 22.6; 26.7; 29.1; 29.2; 29.3; 30.4; 30.7; 31.8; 43.3; 49.3; 109.1; 109.4; 114.7; 121.1; 121.9; 122.6; 126.7; 127.1; 127.5; 131.2; 132.3; 133.7; 139.2; 148.8; 158.9; 185.0**.** Найдено, %: C 75.93; H 8.08; N 9.17. $C_{29}H_{37}N_3O_2$. Вычислено, %: C 75.78; H 8.11; N 9.14.

6-Амино-1-((2-гидроксиэтил)амино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (63). Выход 73% (0.070 г). Красно-оранжевый порошок, т. пл. 208-210 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3480 (OH), 3424 (NH_2), 3308 (NH_2, NH), 1648 (NC=O), 1627 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.00 (2H, дд, ^3J=10.2, ^3J=5.0, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 3.46 (2H, дд, ^3J=10.2, ^3J=5.6, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 4.80 (1H, т, ^3J=5.0); 6.66 (1H, т, ^3J=5.6, NH); 6.91 (1H, д, ^3J=8.8, H-5); 7.43 (1H, д, ^3J=8.8, H-4); 7.55 (1H, дд, ^3J=7.4, ^3J=7.0, H-10); 7.78 (1H, ддд, ^3J=8.0, ^3J=7.4, ^4J=1.2, H-9); 8.10

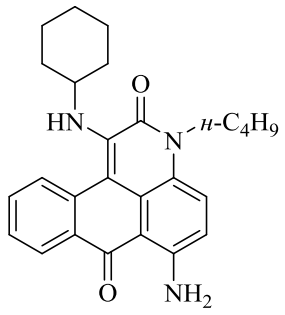


(2H, уш.с, NH_2); 8.21 (1H, д, ^3J=8.0, H-11); 8.33 (1H, д, ^3J=7.0, H-8); 12.22 (1H, с, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 50.9; 60.1; 106.8; 109.1; 115.0; 119.0; 120.8; 123.2; 126.2; 127.0; 127.2; 131.3; 131.9; 133.1; 139.8; 150.1; 158.3; 182.9**.** Найдено, %: C 67.97; H 4.68; N 13.02. $C_{18}H_{15}N_3O_3$. Вычислено, %: C 67.28; H 4.71; N 13.08.

6-Амино-3-бутил-1-((2-гидроксиэтил)амино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (64b). Выход 77% (0.087 г). Красно-оранжевый порошок, т. пл. 250 °C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3373 (OH, NH_2); 3277 (NH_2, NH); 1595 (NC=O); 1568 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.93 (3H, т, ^3J=7.3, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.34-1.45 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.62-1.71 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.94-3.02 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 3.41-3.48 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 4.35-4.44 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.86 (1H, т, ^3J=5.1, OH); 6.83 (1H, т, ^3J=5.7, NH); 6.99 (1H, д, ^3J=9.3, H-5); 7.53 (1H, ддд, ^3J=7.5, ^3J=7.5, ^4J=0.9, H-10); 7.70 (1H, д, ^3J=9.3, H-4); 7.76 (1H, ддд, ^3J=7.9, ^3J=7.6, ^4J=1.5, H-9); 7.93-8.26 (3H, м, NH_2, H-11); 8.30 (1H, дд, ^3J=7.9, 1.3, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.6; 19.5; 30.0; 42.3; 51.0; 60.0; 107.3; 107.6; 114.9; 120.4; 121.1; 122.3; 126.0; 126.9; 127.1; 131.3; 131.6; 133.0; 138.9; 149.8; 157.7; 183.3. Найдено, %: C 69.90; H 6.19; N 11.18. $C_{22}H_{23}N_3O_3$. Вычислено, %: C 70.01; H 6.14; N 11.13.

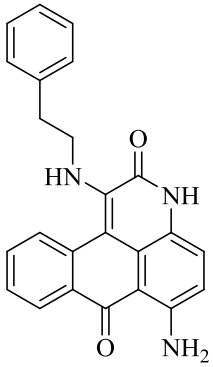


6-Амино-3-бутил-1-(циклогексиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (65b). Выход 116 мг (93%), оранжевый порошок, т. пл. 167-169°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3428 (NH_2); 3294 (NH_2, NH); 1620 (NC=O); 1597 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 1.02 (3H, т, ^3J=7.4, $C\underline{H}_3C_3H_6$); 1.05-1.28 (5H, м, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 1.43-1.66 (5H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 1.72-1.85 (4H, м, $CH_3C_3\underline{H}_6$, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 3.30-3.40 (1H, м, $NHC_6\underline{H}_{11}$); 4.44 (2H, т, ^3J=7.7, $CH_3C_3\underline{H}_6$); 6.19 (1H, д, ^3J=8.4, $N\underline{H}C_6H_{11}$); 6.81 (1H, д, ^3J=9.2, H-5); 7.10 (2H, уш. с, NH_2); 7.45 (1H, д, ^3J=9.2, H-4); 7.49-7.54 (1H, м, H-10); 7.66 (1H, ддд, ^3J=8.2, ^3J=6.9; ^4J=1.5, H-9); 8.46 (1H, дд, ^3J=8.0, ^4J=1.2, H-11); 8.54 (1H, д, ^3J=8.2, H-8); Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 20.3; 24.6 (2C); 25.6; 30.4; 33.3 (2C); 43.3; 55.0; 109.3; 111.2; 115.1; 121.2; 121.5; 122.9; 126.7; 127.3; 127.5; 131.2; 132.3; 133.8;

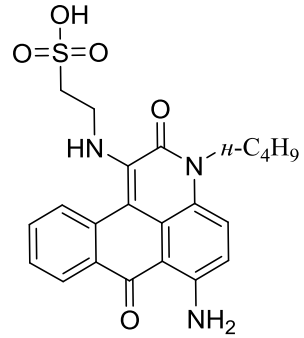


137.7; 148.9; 159.3; 184.9. Найдено, %: C 75.27; H 6.99; N 10.04. $C_{26}H_{29}N_3O_2$. Вычислено, %: C 75.15; H 7.03; N 10.11.

6-Амино-1-(фенилэтиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (66). Выход 93 мг (81%), красный порошок, т. пл. 218-220°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3441 (NH_2); 3306 (NH); 3294 (NH_2); 1657 (NC=O); 1627 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 2.71 (2H, т, ^3J=7.0, $NHCH_2C\underline{H}_2C_6H_5$); 3.17-3.25 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2C_6H_5$); 6.51 (1H, т, ^3J=5.9, $N\underline{H}CH_2CH_2C_6H_5$); 6.88-6.93 (1H, м, $NHCH_2CH_2C_6\underline{H}_5$); 6.99-7.04 (2H, м, $NHCH_2CH_2C_6\underline{H}_5$); 7.04-7.10 (1H, м, H-5); 7.10-7.16 (2H, м, $NHCH_2CH_2C_6\underline{H}_5$); 7.40 (1H, д, ^3J=8.8, H-4); 7.50-7.56 (1H, м, H-10); 7.69-7.76 (1H, м, H-9); 8.11 (2H, уш. с, NH_2); 8.15 (1H, д, ^3J=8.0, H-11); 8.32 (1H, д, ^3J=7.6, H-8); 12.18 (с, 1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 35.8; 49.5; 106.8; 109.5; 115.1; 118.9; 120.9; 123.2; 126.1; 126.2; 127.1 (2C); 128.2 (2C); 128.6 (2C); 131.3; 131.9; 133.1; 138.7; 139.0; 150.1; 158.3; 182.9. Найдено, %: C 75.42; H 5.05; N 10.98. $C_{24}H_{19}N_3O_2$. Вычислено, %: C, 75.57; H, 5.02; N, 11.02.

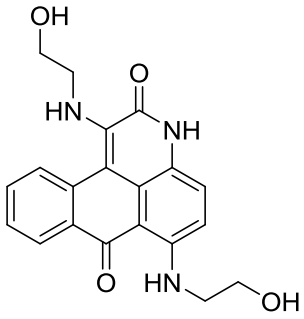


2-((6-Амино-3-бутил-2,7-диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил)амино)этилен-1-сульфоновая кислота (67b). Выход 63% (0.083 г). Красно-оранжевый порошок, т. пл. 243-245 °C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3443 (OH, NH_2, NH); 1594 (NC=O); 1564 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.9 (3H, т, ^3J=6.9, $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.46-1.31 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.74-1.59 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.67-2.55 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2SO_3H$); 3.19-3.08 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2SO_3H$); 4.44-4.31 (2H, м, $C_3\underline{H}_6CH_3$); 6.97 (1H, д, ^3J=9.1, H-5); 7.42 (1H, уш.с, NH); 7.53 (1H, дд, ^3J=7.2, ^3J=7.0, H-10); 7.69 (1H, д, ^3J=9.1, H-4); 7.78 (1H, дд, ^3J=7.8, ^3J=7.2, H-9); 7.85-8.25 (3H, H-11, NH_2); 8.3 (1H, д, ^3J=7.8, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.7; 19.6; 30.0; 42.2; 46.1; 50.9; 106.7; 107.3; 114.5; 120.7; 121.0; 122.2; 126.0; 126.8; 126.8; 131.3; 131.4; 133.3; 139.1; 149.7; 157.6; 183.3**.** Найдено, %: C 59.71; H 5.31; N 9.43. $C_{22}H_{23}N_3O_5S$. Вычислено, %: C 59.85; H 5.25; N 9.52.



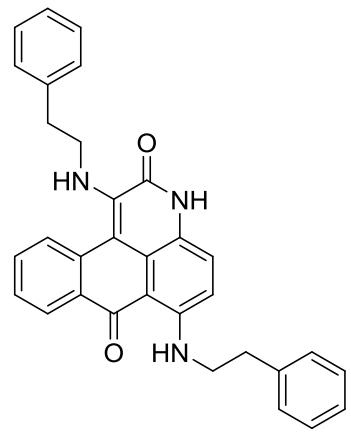
1,6-Бис-((2-гидроксиэтил)амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (68). Смесь 0.3 ммоль (105 мг) **31** и 1.5 мл аминоэтанола перемешивали при

температуре 120 °С в течение 4 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали в раствор HCl (1 М, 50 мл), образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной



хроматографией на силикагеле, элюент хлороформ : этанол (10 : 1). Выход 83 мг (76%), красно-оранжевый порошок, т. пл. > 250°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3333 (OH, NH); 1672 (NC=O); 1545 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 2.97-3.05 (2H, м, 1-NHC$\underline{H}_2$$CH_2$OH); 3.38-3.48 (2H, м, 1-NHCH$_2$C$\underline{H}_2$OH, 6-NHC$\underline{H}_2$$CH_2$OH); 3.67-3.74 (2H, м, 6-NHCH$_2$C$\underline{H}_2$OH); 4.81 (1H, т, ^3J=4.3, 1-NHCH$_2$CH$_2$O$\underline{H}$); 4.94 (1H, т, ^3J=4.4, 6-NHCH$_2$CH$_2$O$\underline{H}$); 6.74 (1H, т, ^3J=4.9, 1-N$\underline{H}$CH$_2$CH$_2$OH); 6.97 (1H, д, ^3J=8.8, H-5); 7.50-7.59 (2H, м, H-4, 10); 7.74-7.81 (1H, м, H-9); 8.17 (1H, д, ^3J=8.0, H-11); 8.35 (1H, д, ^3J=7.4, H-8); 10.35 (1H, т, ^3J=4.5, 6-N$\underline{H}$CH$_2$CH$_2$OH); 12.24 (с, 1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 44.8; 51.0; 59.5; 60.1; 107.0; 108.5; 109.8; 119.7; 120.4; 123.6; 126.1; 127.0; 127.1; 131.1; 131.9; 132.8; 140.1; 149.7; 158.2; 182.5. Найдено, %: C 65.61; H 5.22; N 11.54. $C_{20}H_{19}N_3O_4$. Вычислено, %: C 65.74; H 5.24; N 11.50.

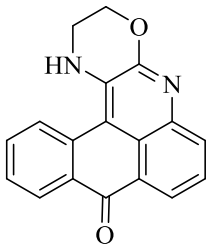
1,6-Бис(фенилэтиламино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион (69). Смесь 0.3 ммоль (105 мг) **31** или **33**, и 1.5 мл фенилэтиламина перемешивали при температуре 90 °С в течение 8 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали в раствор HCl (1 М, 50 мл), образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент хлороформ : этанол (10 : 1). Выход 125 мг (86%) исходя из **31**, 135 мг (93%) исходя из **33**. Красно-оранжевый порошок, т. пл.



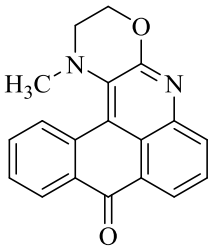
> 250°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3412 (6-NH); 3337 (1-NH); 1648 (NC=O); 1624 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 2.81 (2H, т, ^3J=6.9, 1-NHCH$_2$C$\underline{H}_2$$C_6H_5$); 3.12 (2H, т, ^3J=7.5, 6-NHCH$_2$C$\underline{H}_2$$C_6H_5$); 3.32-3.39 (2H, м, 1-NHC$\underline{H}_2$$CH_2C_6H_5$); 3.59-3.67 (2H, м, 6-NHC$\underline{H}_2$$CH_2C_6H_5$); 6.18 (1H, т, ^3J=5.5, 1-N$\underline{H}$$CH_2CH_2C_6H_6$); 8.84-6.89 (1H, м, H-5); 7.09-7.16 (3H, м, 1-NHCH$_2$CH$_2$C$_6$$\underline{H}_5$); 7.18-7.24 (2H, м, 1-NHCH$_2$CH$_2$C$_6$$\underline{H}_5$); 7.25-7.32 (1H, м, 6-NHCH$_2$CH$_2$C$_6$$\underline{H}_5$); 7.32-7.42 (4H, м, 6-NHCH$_2$CH$_2$C$_6$$\underline{H}_5$); 7.51-7.56 (2H, м, H-4,10);

7.60-7.66 (1H, м, H-9); 8.34 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-11); 8.49 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-8); 10.56 (1H, т, ^{3}J=5.2, 6-N<u>H</u>$CH_2CH_2C_6H_6$); 13.06 (с, 1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 35.8; 37.0; 44.7; 49.9; 107.6; 110.4; 112.8; 120.5; 120.9; 124.2; 126.4; 126.5; 126.8; 127.3; 127.6; 128.4 (2C); 128.6 (2C); 128.8 (4C); 131.0; 132.7; 132.9; 138.4; 138.7; 139.1; 150.4; 159.9; 183.6. Найдено, %: C 75.37; H 5.64; N 8.62. $C_{32}H_{27}N_3O_2$. Вычислено, %: C, 79.15; H, 5.60; N, 8.65.

2,3-Дигидронафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-*b*]хинолин-9(1*H*)-он (70). Смесь 1.0 ммоль (306 мг) 1-((2-Гидроксиэтил)амино)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона **24,** 3.0 ммоль (0.22 мл) $SOCl_2$, 3.0 ммоль (414 мг) K_2CO_3 и 15 мл безводного $CHCl_3$ перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт промывали горячим ацетоном и фильтровали. Выход 250 мг (87%), желтый порошок, т. пл. 233-234°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3129 (NH); 1645 (C=O).Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.60-3.65 (2H, м, NHC<u>H</u>$_2$$CH_2$O); 4.60 (2H, т, ^{3}J=4.50, $NHCH_2C$<u>H</u>$_2$O); 7.57-7.63 (2H, м, H-4,9); 7.79-7.84 (1H, м, H-5); 7.62 (1H, уш. с, NH); 7.95 (1H, дд, ^{3}J=8.0, ^{4}J=1.0, H-10); 8.31 (1H, дд, ^{3}J=7.5, ^{4}J=1.2, H-6); 8.39 (1H, дд, ^{3}J=7.8, ^{4}J=1.4, H-11); 8.71 (1H, д, ^{3}J=8.2, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 40.6; 64.8; 110.0; 123.2; 124.9; 125.8; 125.9; 126.1; 127.5 (2C); 131.0; 132.1; 132.5; 133.2; 134.2; 138.0; 153.5; 181.2. Найдено, %: C 75.13; H 4.16; N 9.77. $C_{18}H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: C 74.99; H 4.20; N 9.72.

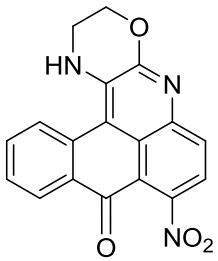


1-Метил-2,3-дигидронафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-*b*]хинолин-9(1*H*)-он (71). Смесь 0.3 ммоль (109 мг) **70,** 0.9 ммоль (0.09мл) диметилсульфата, 0.9 ммоль (124 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМФА перемешивали комнатной температуре при 80°C в течение 18 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент $CHCl_3$. Выход 41 мг (45%), желтый порошок, т. пл. 178-180°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1639 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 2.91 (3H, с, CH_3); 3.59-3.68 (2H, м, NHC<u>H</u>$_2$$CH_2$O); 4.51-4.70 (2H, м, $NHCH_2C$<u>H</u>$_2$O); 7.49-



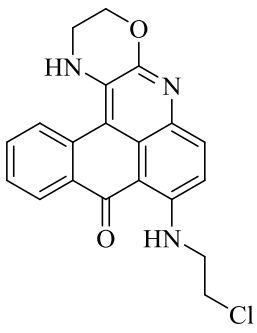
7.54 (1H, м, H-4); 7.62-7.67 (1H, м, H-9); 7.67-7.72 (1H, м, H-5); 8.04 (1H, дд, ^{3}J=8.2, ^{4}J=1.2, H-10); 8.34 (1H, д, ^{3}J=8.0, H-6); 8.42-8.52 (2H, м, H-8,11). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 45.5; 51.6; 64.2; 116.8; 124.4; 126.4; 126.6; 126.8; 127.3; 127.8; 128.0; 131.9; 132.4; 132.9; 133.1; 134.3; 139.4; 156.1; 183.0. Найдено, %: C 75.40; H 4.64; N 9.31. $C_{19}H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: C 75.48; H 4.67; N 9.27.

8-Нитро-2,3-дигидронафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-*b*]хинолин-9(1*H*)-он (72). Смесь 0.28 ммоль (100 мг) **31**, 0.84 ммоль (0.06 мл) $SOCl_2$, 0.84 ммоль (118 мг) K_2CO_3 и 10 мл безводного $CHCl_3$ перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. После завершение реакции растворитель упаривали при пониженном давлении. Твердый остаток промывали водой, фильтровали, сушили. Выход 92 мг (97%), оранжевый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$:



3372 (NH); 1639 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц):3.61-3.73 (2H, м, NHC<u>H</u>$_2$CH$_2$O); 4.59-4.72 (2H, м, NHCH$_2$C<u>H</u>$_2$O); 7.61 (1H, уш. с., NH); 7.73-7.90 (2H, м, H-10,11); 8.05 (1H, д, ^{3}J=7.2, H-8); 8.23-8.31 (1H, м, H-9); 8.42-8.50 (1H, м, H-4); 8.62-8.70 (1H, м, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 40.5; 64.9; 109.0; 115.8; 118.9; 123.2; 125.8; 127.4; 127.9; 130.5; 132.7; 133.5; 133.8; 133.9; 138.6; 147.4; 154.8; 178.8. Найдено, %: C 64.99; H 3.32; N 12.56. $C_{18}H_{11}N_3O_4$. Вычислено, %: C 64.87; H 3.33; N 12.61.

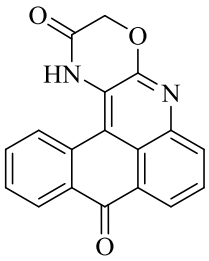
8-((2-Хлорэтил)амино)-2,3-дигидронафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-*b*]хинолин-9(1*H*)-он (73). Смесь 0.3 ммоль (109 мг) 1,6-бис-((2-гидроксиэтил) амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона **68,** 1.8 ммоль (0.13 мл) $SOCl_2$, **,** 1.8 ммоль (248 мг) K_2CO_3 и 10 мл безводного $CHCl_3$ перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершение реакции растворитель упаривали при пониженном давлении. Твердый остаток промывали водой, фильтровали, сушили. Продукт очищали колоночной



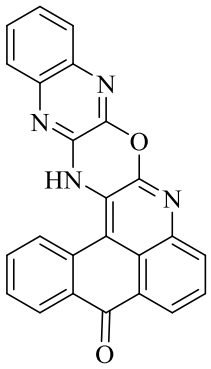
хроматографией на силикагеле, элюент хлороформ : этанол (30 : 1). Выход 67 мг (61%), красно-оранжевый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3337 (NH); 1624 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.55-3.61 (2H, м, NHC<u>H</u>$_2$CH$_2$O); 3.84-3.91 (2H, м, NHC<u>H</u>$_2$CH$_2$Cl); 3.96 (2H, т, ^{3}J=5.6, NHCH$_2$C<u>H</u>$_2$Cl); 4.52 (2H, т, ^{3}J=4.3, NHCH$_2$C<u>H</u>$_2$O); 7.17

(1H, дд, ^{3}J=9.2, ^{3}J=1.2, H-5); 7.57 (1H, уш. с, N<u>H</u>CH_2CH_2O); 7.63 (1H, ддд, ^{3}J=7.8, ^{3}J=7.0, ^{4}J=0.9, H-10); 7.75-7.82 (2H, м, H-4,9); 8.55 (1H, дд, ^{3}J=7.8, ^{3}J=1.4, H-11); 8.89 (1H, дд, ^{3}J=8.2, H-8); 11.51 (1H, т, ^{3}J=5.6, N<u>H</u>CH_2CH_2Cl). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 40.8; 43.8; 43.9; 64.3; 105.2; 111.2; 111.3; 123.3; 125.6; 126.8; 127.1; 129.2; 131.5; 131.6; 131.8; 132.9; 136.6; 149.2; 152.6; 180.8. Найдено, %: C 65.56; H 4.39; N 11.43. $C_{20}H_{16}ClN_3O_2$. Вычислено, %: C 65.67; H 4.41; N 11.49.

Нафто[1,2,3-*de*][1,4]оксазино[2,3-*b*]хинолин-2,9(1*H*,3*H*)-дион (75). Смесь 1.0 ммоль (262 мг) 1-амино-3H-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-диона, 1.10 ммоль (0.09 мл) $SOCl_2$, 1.10 ммоль (152 мг) K_2CO_3 и 10.0 мл безводного $CHCl_3$ кипятили в течение 12 часов. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой и сушили. Продукт дополнительно промывали горячим спиртом и отфильтровали. Затем продукт растворяли в 5 мл диоксана, добавляли 2.0 ммоль (276 мг) K_2CO_3 и перемешивали при 100°C в течение 5 часов. Затем смесь выливали в воду, образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой и сушили. Выход 257 мг (85%), желтый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3221 (NH); 1698 (NC=O); 1643 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц):5.05 (2H, с, NHCOC<u>H</u>$_2$O); 7.70-7.75 (1H, м, H-4); 7.82-7.87 (1H, м, H-9); 7.89-7.94 (1H, м, H-5); 8.12 (1H, дд, ^{3}J=7.2, ^{4}J=1.0, H-10); 8.34 (1H, дд, ^{3}J=7.8, ^{4}J=1.0, H-6); 8.38 (1H, дд, ^{3}J=7.2, ^{4}J=1.0, H-11); 8.58 (1H, дд, ^{3}J=8.2, H-8); 11.55 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 67.0; 119.3; 121.8; 122.2; 126.8; 127.3; 127.5; 128.4; 128.5; 129.9; 131.7; 132.5; 133.6; 133.6; 141.2; 154.3; 165.5; 181.6. Найдено, %: C 71.43; H 3.34; N 9.30. $C_{18}H_{10}N_2O_3$. Вычислено, %: C 71.52; H 3.33; N 9.27.

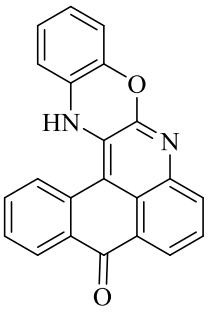


Нафто[1'',2'',3'':4',5']хинолино[3',2':5,6][1,4]оксазино [2,3-*b*]хиноксалин-5(17*H*)-он (76). Смесь 0.5 ммоль (131 мг) 1-амино-3H-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-диона, 1 ммоль (138 мг) K_2CO_3, 0.5 ммоль (100 мг) 2,3-дихлорхиноксалина и 2.0 мл ДМСО перемешивали при 80°C в течение 4 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой и сушили. Продукт дополнительно промывали горячим спиртом и фильтровали. Выход 165 мг (85%), коричневый порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3452 (NH); 1635 (C=O). Спектр



ЯМР ^{1}H (CF_3COOD), δ, м. д. (J, Гц): 7.51-7.72 (4H, м, H-12,13,14,15); 7.84-7.91 (2H, м, H-3,8); 7.96-8.01 (1H, м, H-7); 8.03-8.09 (1H, м, H-2); 8.56 (1H, д, ^{3}J=6.8, H-6); 8.59-8.71 (2H, м, H-1,4); 9.48 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CF_3COOD), δ, м. д.: 110.6; 115.6; 116.1, 119.3; 119.4; 120.3; 123.6; 125.7; 127.6; 129.2; 129.8; 130.5; 130.6; 132.0; 132.1; 132.9; 134.4; 135.7; 135.8; 137.4; 137.6; 148.4; 153.5; 186.7.

Бензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-*b*]нафто[1,2,3-*de*]хинолин-5(15*H*)-он (77). Смесь 0.3 ммоль (125 мг) 1-((2-бромфенил)амин)-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона **37,** 0.6 ммоль (195 мг) Cs_2CO_3 и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 130°C в течение 5 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Смесь выливали воду, образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент $CHCl_3$. Выход 84 мг



(83%), красный порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3455 (NH); 1640 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 6.85-7.10 (4H, м, H-11,12,13,14); 7.55-7.68 (2H, м, H-3,8); 7.80-7.91 (2H, м, H-2,7); 8.23 (1H, д, ^{3}J=7.0, H-6); 8.35 (1H, д, ^{3}J=7.0, H-1); 8.60 (1H, д, ^{3}J=7.4, H-4); 9.95 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 110.6; 115.6; 116.1; 122.8; 124.5; 125.0; 125.3; 126.3; 126.6; 127.4; 127.9; 128.1; 128.2; 128.8; 131.2; 132.4; 133.2; 133.4; 140.1; 142.1; 152.2; 181.1. Найдено, %: C 78.81; H 3.15; N 8.27. $C_{22}H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: C 78.56; H 3.60; N 8.33.

5-Гидрокси-5-фенил-2,3-дигидро-5*H*,9*H*-антра[1,9,8-*cdef*][1,4]оксазино [2,3,4-*ij*][1,7]нафтаридин-9-он (78)

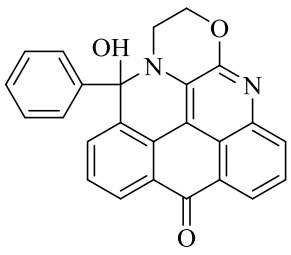
Метод А. Смесь 1 ммоль (290 мг) **70**, 2 ммоль (0.20 мл) бензальдегида, 1.5 г P_2O_5 и 1.5 мл H_3PO_4 перемешивали при 140-150°C в течение 16 часов. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт дополнительно очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ : этилацетат (10 : 1).

Метод Б. Смесь 0.3 ммоль **79** (113 мг), 0.9 ммоль (0.09мл) 30% H_2O_2 и 1.5 мл диоксана перемешивали при 80°C в течение 5 часов. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и

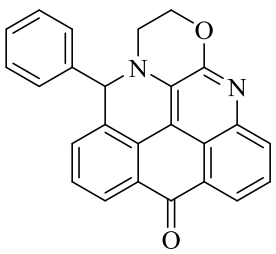
сушили. Продукт дополнительно очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ : этилацетат (10 : 1).

Метод В. Смесь 0.2 ммоль **79** (75 мг) и 10 мл бензола перемешивали при облучении УФ лампой (365 нм) при 25°С в течение 2 часов. Затем упаривали растворитель при пониженном давлении.

Метод А, выход 362 мг (85%). **Метод Б** выход 118 мг (81%). **Метод В** выход 74 мг (99%). Желтый порошок, т. пл. 241-242°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3431 (OH), 1649 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 3.15 (1H, дт, ^2J=13.7, ^3J=4.3, $NC\underline{H}_2CH_2O$); 3.69 (1H, дт, ^2J=13.9, ^3J=5.2, $NC\underline{H}_2CH_2O$); 4.45-4.50 (2H, м, $NCH_2C\underline{H}_2O$); 7.34-7.45 (4H, м, C_6H_5, H-12); 7.55-7.60 (1H, м, H-7); 7.61-7.65 (2H, м, C_6H_5); 7.67-7.73 (1H, м, H-11); 7.75 (1H, с, OH); 8.06 (1H, дд, ^3J=8.0, ^4J=1.2, H-6); 8.28 (1H, дд, ^3J=7.8, ^4J=1.2, H-10); 8.38 (1H, дд, ^3J=7.5, ^4J=1.1, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 39.8; 64.6; 86.6; 107.2; 120.9; 125.7; 125.8; 126.2; 126.3; 126.4; 126.5 (2C); 126.9; 127.5; 128.1; 128.3 (2C); 128.7; 132.5; 133.5; 135.5; 137.8; 144.8; 151.2; 181.5. Найдено, %: C 79.70; H 4.13; N 7.07. $C_{25}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: C 76.52; H 4.11; N 7.14.



5-Фенил-2,3-дигидро-5*H*,9*H*-антра[1,9,8-*cdef*][1,4]оксазино[2,3,4-*ij*][1,7]нафтиридин-9-он (79). Смесь 0.3 ммоль (118 мг) **78**, 3 ммоль (114 мг) $NaBH_4$ и ледяной уксусной кислоты перемешивали при 25°С в течение 5 минут. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ : этилацетат (10 : 1). Выход 104 мг (92%), оранжевый порошок, т. пл. 210-211°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1615 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 3.13-3.20 (1H, м, $NC\underline{H}_2CH_2O$); 3.26-3.33 (1H, м, $NC\underline{H}_2CH_2O$); 4.36-4.43 (1H, м, $NCH_2C\underline{H}_2O$); 4.52-4.59 (1H, м, $NCH_2C\underline{H}_2O$); 5.76 (1H, с, H-5); 6.87 (1H, д, ^3J=7.5, H-12); 7.17-7.23 (1H, м, H-7); 7.31-7.34 (5H, м, C_6H_5); 7.53-7.59 (1H, м, H-11); 7.93-7.97 (1H, м, H-6); 8.10 (1H, д, ^3J=7.9, H-10); 8.41 (1H, д, ^3J=7.3, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 43.5; 64.2; 66.2; 109.6; 121.4; 125.8; 126.6; 126.7; 127.1; 127.3; 127.3 (2C); 127.8; 128.8; 128.9; 129.0; 129.2 (2C); 131.2; 132.2; 133.0; 138.3;



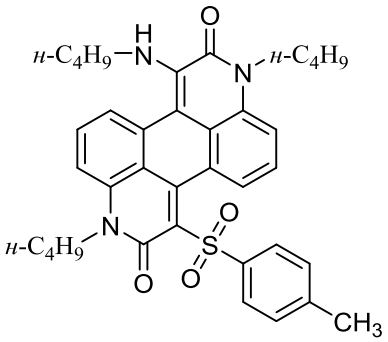
142.0; 150.9; 182.4**.** Найдено, %: C 79.52; H 4.32; N 7.49. $C_{25}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: C 79.77; H 4.28; N 7.44.

1-Алкиламино-7-тозил-антрадипиридоны 80 и 81 (общая методика).

Метод А. Смесь 0.5 ммоль сульфона **16** и 1.5 мл н-бутиламина или аминоэтанола перемешивали при 25°C в течение 72 часов. После завершения реакции смесь выливали в раствор HCl (1 M, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили.

Метод Б. Смесь 0.2 ммоль (123 мг) хлорацетамида **9,** 0.46 ммоль (82 мг) п-толуолсульфината натрия, 0.92 ммоль (127 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов. Затем к смеси добавляли 1.2 ммоль н-бутиламина или аминоэтанола и перемешивали при комнатной температуре в течение 72 часов**.** После завершения реакции смесь выливали в раствор HCl (1 M, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ : этилацетат (50 : 1).

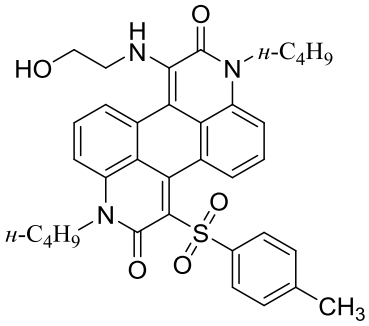
1-(Бутиламино)-3,9-дибутил-7-тозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион (80). Метод В. Смесь 0.2 ммоль (129 мг) **92,** 0.2 ммоль (0.02 мл) бутиламина и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 25°C в течение 16 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили, выход 122 мг (98%)**. Метод Г.** Смесь 0.2 ммоль (144 мг) **96,** 0.2 ммоль (0.02 мл) бутиламина и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 25°C в течение 168 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали



в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ : этилацетат (50 : 1). Выход 81 мг (65%)**. Метод А**, выход 121 мг (97%). **Метод Б**, выход 105 мг (84%) в пересчете на хлорацетамид **9**. Красный порошок, т. пл. 203-204°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3296 (NH); 1643 (NC(8)=O); 1632 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.88-0.94 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.06 (3H, т, ^3J=7.3, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.26-1.44 (6H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$,

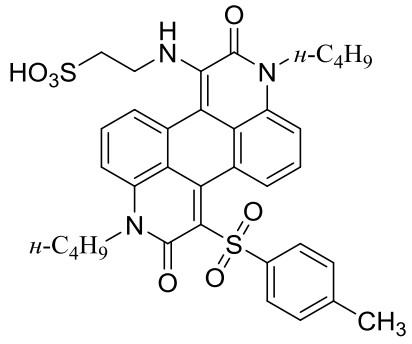
9-$C_3\underline{H}_6CH_3$, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.51-1.69 (6H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.81-1.90 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 2.38 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 4.16 (2H, т, ^3J=7.4, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.46 (2H, т, ^3J=7.7, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 6.42 (1H, т, ^3J=5.5, $N\underline{H}C_3H_6CH_3$); 7.17-7.23 (3H, м, H-4, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.57-7.61 (3H, м, H-5,10,11); 7.68-7.73 (1H, м, H-12); 7.85 (2H, д, ^3J=8.2, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 8.37-8.43 (1H, м, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 13.8; 20.0; 20.3; 21.5; 29.1; 29.9; 32.6; 42.2; 43.7; 48.3; 109.2; 111.2; 117.3; 118.5; 120.5; 120.8; 124.6; 124.9; 125.2; 128.6; 128.7; 130.6; 130.9; 131.0; 131.5; 138.4; 139.2; 139.8; 143.0; 146.9; 158.0; 159.6. Найдено, %: C 71.07; H 6.66; N 6.70. $C_{37}H_{41}N_3O_4S$. Вычислено, %: C 71.24; H 6.63; N 6.74.

1-((2-Гидроксиэтил)амино)-3,9-дибутил-7-тозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион 81. Метод А, выход 116 мг (95%). **Метод Б**, выход 98 мг (80%) в пересчете на хлорацетамид **9**. Красный порошок, т. пл. 213-214°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3496 (OH); 3273 (NH); 1639 (NC(8)=O); 1589 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.78 (3H, т, ^3J=7.3, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 0.97 (3H, т, ^3J=7.3, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.08-1.18 (2H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.40-1.51 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.68-1.77 (2H, м, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.32 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 2.81-2.87 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 3.36-3.46 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 3.40-3.46 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 3.50-3.55 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 4.08 (2H, т, ^3J=6.8, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.43 (2H, т, ^3J=7.3, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.92-4.98 (1H, уш. с, $NHCH_2CH_2O\underline{H}$) 7.10 (1H, уш. с, $N\underline{H}CH_2CH_2OH$); 7.25 (2H, д, ^3J=8.2, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.36-7.42 (2H, м, H-4,10); 7.52-7.58 (1H, м, H-5); 7.63 (2H, д, ^3J=8.2, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.78-7.83 (2H, м, H-11,12) 8.05 (1H, д, ^3J=7.8, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.7; 13.8; 19.3; 19.7; 21.0; 28.8; 29.5; 41.3; 42.8; 50.4; 59.7; 107.1; 111.6; 117.4; 117.8; 120.0; 120.4; 123.3; 123.9; 124.1; 127.9 (2C); 128.7 (2C); 129.7; 129.8; 130.8; 131.7; 137.9; 139.4; 139.8; 142.8; 146.4; 157.3; 158.6. Найдено, %: C 68.91; H 6.07; N 6.90. $C_{35}H_{37}N_3O_5S$. Вычислено, %: C 68.72; H 6.10; N 6.87.



2-((3,9-Дибутил-2,8-диоксо-7-тозил-2,3,8,9-тетрагидробензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-1-ил)амино)этан-1-сульфоновая кислота (82). Смесь 0.5 ммоль (353 мг) **16**, 0.58 ммоль (72 мг) таурина, 1.2 ммоль K_2CO_3 (160 мг) и 5.0 мл ДМСО

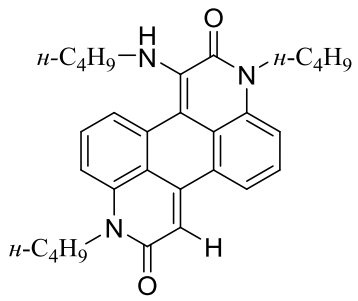
перемешивали при 70°С в течение 36 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – ацетон. Выход 176 мг (52%), красный порошок, т. пл. 225-227°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3402 (OH); 3279 (NH); 1633 (NC(8)=O); 1591 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.70-0,93 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.15-1.27 (2H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.42-1.56 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.66-1.80 (2H, м, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.23-2.34 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2SO_3H$); 2.62 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 3.08-3.23 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2SO_3H$); 3.98-4.15 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.05-7.20 (3H, м, $N\underline{H}CH_2CH_2SO_3H$, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.36-7.67 (4H, м, H-4,5,10,11); 7.44-7.67 (3H, м, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$, H-12); 8.42-8.50 (1H, м, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 13.9; 19.9; 20.2; 29.1; 29.6; 29.8; 40.8; 42.1; 42.3; 118.0; 118.4; 120.2; 120.2; 120.6; 125.2; 128.3 (2C); 128.7 (3C); 129.0; 131.1; 131.7; 132.0; 138.3; 139.3; 143.3; 143.4; 146.2; 157.7; 160.1; 160.4; 168.2. Найдено, %: C 62.01; H 5.50; N 6.26. $C_{35}H_{37}N_3O_7S_2$. Вычислено, %: C 62.20; H 5.52; N 6.22.



1-Алкиламино-антрадипиридоны 85 и 86 (общая методика).

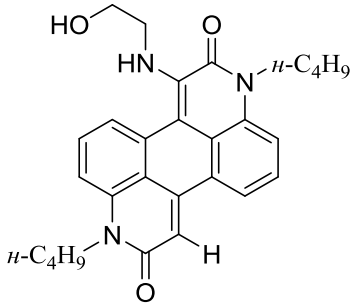
Метод А. Смесь 0.2 ммоль **80** или **81,** 0.22 ммоль (0.02 мл) бутиламина и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 100-105°С в течение 96 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюенты: **85** хлороформ : этилацетат (10 : 1), **86** хлороформ : этилацетат (5 : 1).

1-(Бутиламино)-3,9-дибутил-бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион (85). Метод А, выход 52 мг (55%). Желтый порошок, т. пл. 71-73°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3316 (NH); 1635 (NC(6)=O); 1599 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.84 (3H, т, ^3J=7.3, $NHC_3H_6C\underline{H}_3$); 1.01-1.07 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.23-1.36 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.48-1.60 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.76-1.86 (4H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 2.83-2.89 (2H, м, $NHC_3\underline{H}_6CH_3$); 4.34 (2H, т, ^3J=7.8, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.40 (2H, т, ^3J=7.8, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 5.94



(1H, т, ^{3}J=5.7, NH); 7.23-7.28 (2H, м, H-4, H-7); 7.40 (1H, д, ^{3}J=8.2, H-10); 7.45-7.50 (1H, м, H-5); 7.62-7.67 (1H, м, H-11); 7.89-7.95 (2H, м, H-6,12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 13.8; 13.8; 20.0; 20.3; 20.4; 29.5; 29.5; 32.6; 42.2; 43.5; 47.5; 111.9; 112.1; 112.3; 115.2; 117.8; 118.9; 119.9; 121.5; 43.5; 47.5; 111.9; 112.1; 112.3; 115.2; 117.8; 118.9; 119.9; 121.5; 126.2; 126.7; 129.7; 130.3; 133.2; 137.6; 139.3; 140.2; 160.5; 162.3.126.2; 126.7; 129.7; 130.3; 133.2; 137.6; 139.3; 140.2; 160.5; 162.3. Найдено, %: C 76.55; H 7.55; N 8.99. $C_{30}H_{35}N_3O_2$. Вычислено, %: C 76.73; H 7.51; N 8.95.

1-((2-Гидроксиэтил)амино)-3,9-дибутил-бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*'] дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион (86). Метод Б. Смесь 0.2 ммоль (122 мг) **81,** 0.2 ммоль (19 мг) фенола, 0.4 ммоль (55 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 100-105°C в течение 8 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент хлороформ : этилацетат (5 : 1), выход 65 мг (71%)**. Метод А,** Выход 58 мг (63%). Желтый порошок, т. пл. 157-159°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$:

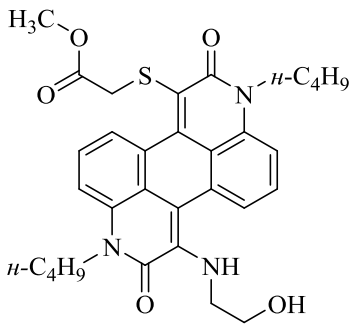


3312 (OH); 3235 (NH); 1637 (NC(8)=O); 1595 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-*d*6), δ, м. д. (J, Гц): 0.92-0.97 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.36-1.47 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.58-1.71 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.81-2.87 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 3.40-3.46 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 4.22 (2H, д, ^{3}J=7.5, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.32 (2H, д, ^{3}J=7.6, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.78 (1H, т, ^{3}J=5.0, OH); 6.47 (1H, т, ^{3}J=5.5, NH); 7.20 (1H, с, H-7); 7.38 (1H, дд, ^{3}J=6.8, ^{4}J=1.9, H-4); 7.45-7.51 (1H, м, H-5); 7.56-7.60 (1H, д, ^{3}J=8.2, H-10); 7.68-7.74 (2H, м, H-6,11); 8.05 (1H, д, ^{3}J=7.8, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*6), δ, м. д.: 13.7; 13.7; 19.6; 19.7; 29.1; 29.1; 41.2; 42.5; 49.6; 59.9; 110.3; 111.0; 112.6; 115.9; 116.5; 118.9; 119.1; 120.8; 125.5; 126.3; 129.6; 130.2; 132.6; 137.2; 138.9; 139.6; 159.5; 161.0. Найдено, %: C 73.72; H 6.87; N 9.24. $C_{28}H_{31}N_3O_3$. Вычислено, %: C 73.50; H 6.83; N 9.18.

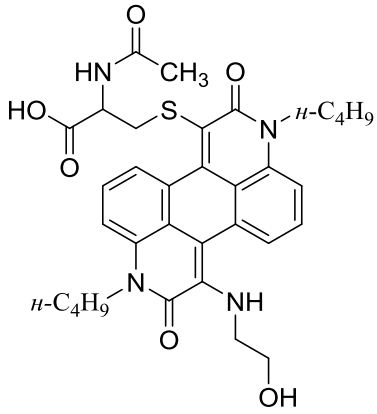
Производные 1-амино-7-меркаптобензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона 87 и 88 (общая методика).

Смесь 0.2 ммоль (122 мг) **81**, 0.23 ммоль метилтиогликолята или ацетилцистеина, 0.46 ммоль (63 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМФА перемешивали при 25°С для в течение 1 часа для **87** или при 45°С для в течение 16 часов для **88.** После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюенты: **87** бензол : этилацетат (2 : 1); **88** хлороформ : этанол (4 : 1).

Метил 2-((3,9-дибутил-7-((2-гидроксиэтил)амино)-2,8-диоксо-2,3,8,9-тетрагидробензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-1-ил)тио)ацетат 87. Выход 92 мг (82%), оранжевый порошок, т. пл. 81-83°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3422 (OH), 3316 (NH), 1736 (C=OO), 1626 (NC(8)=O), 1595 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.99-1.06 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.47-1.59 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.76-1.86 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.54 (1H, уш. с, OH); 3.01-3.08 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$); 3.53 (3H, с, $SCH_2COOC\underline{H}_3$); 3.65-3.70 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 3.80 (2H, с, $SC\underline{H}_2COOCH_3$); 4.32-4.43 (4H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 6.28 (1H, т, ^3J=5.5, NH); 7.24 (1H, д, ^3J=8.4, H-10); 7.42 (1H, д, ^3J=8.2, H-4); 7.48-7.53 (1H, м, H-11); 7.58-7.64 (1H, м, H-5); 7.91 (1H, дд, ^3J=7.8, ^4J=2.0, H-12); 8.19 (1H, д, ^3J=7.8, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 13.8; 20.3; 20.3; 29.3; 29.7; 36.4; 43.4; 43.6; 49.7; 52.1; 61.7; 112.0; 112.8; 115.3; 119.2; 120.8; 121.0; 122.7; 125.2; 125.8; 127.2; 128.9; 129.0; 132.4; 136.7; 137.2; 142.2; 160.1; 160.4; 170.0. Найдено, %: C 64.29; H 6.15; N 7.25. $C_{31}H_{35}N_3O_5S$. Вычислено, %: C 66.29; H 6.28; N 7.48.

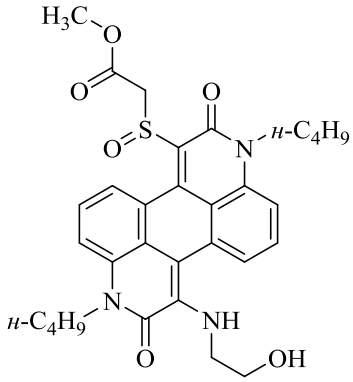


N-Ацетил-S-(3,9-дибутил-7-((2-гидроксиэтил)амино)-2,8-диоксо-2,3,8,9-тетрагидробензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-1-ил)цистеин 88. Выход 80 мг (65%), оранжевый порошок, т. пл. 135-137°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3449 (OH), 3316 (NH); 1643 (C=OOH, NC=OCH_3, NC(8)=O); 1591 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.93-1.03 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.41-1.55 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.69 (3H, с, $SCH_2CH(COOH)NHCOC\underline{H}_3$); 1.71-1.83 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.92-3.26 (4H, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$, $SC\underline{H}_2CH(COOH)NHCOCH_3$);



3.57-3.67 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 4.21-4.46 (5H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$, $SCH_2C\underline{H}(COOH)NHCOCH_3$); 5.38 (1H, уш. с, OH); 6.21 (1H, уш. с, NH); 7.21 (1H, д, ^3J=8.1, H-10); 7.38-7.49 (2H, м, H-4,11); 7.56-7.63 (1H, м, H-5); 7.77 (1H, д, ^3J=7.6, H-6); 7.91 (1H, уш. с, $SCH_2CH(COOH)N\underline{H}COCH_3$); 8.47 (1H, ^3J=7.0, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 13.8; 20.2; 20.3; 22.3; 29.3; 29.7; 36.3; 43.5; 43.7; 50.0; 52.4; 61.8; 111.2; 111.8; 115.6; 119.3; 121.2; 121.3; 121.5; 124.9; 125.1; 126.6; 129.5; 129.6; 132.2; 136.5; 137.9; 144.0; 159.9; 162.0; 171.3; 172.5. Найдено, %: C 63.87; H 6.24; N 9.05. $C_{33}H_{38}N_4O_6S$. Вычислено, %: 64.06; H, 6.19; N, 9.06.

Метил-2-((3,9-дибутил-7-((2-гидроксиэтил)амино)-2,8-диоксо-2,3,8,9-тетрагидробензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихонлин-1-ил)сульфинил)ацетат (89). Смесь 0.2 ммоль (112 мг) **87**, 0.08 мл 30% H_2O_2, 0.4 ммоль (33 мг) $FeCl_3$ и 5 мл диоксана перемешивали при 25°C в течение 40 минут. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ : этилацетат (2 : 1). Выход 61 мг (53%), желтый порошок, т. пл. 120-122°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3420 (OH), 3312 (NH), 1736 (C=OO), 1632 (NC(2)=O), 1591 (NC(8)=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 1.00-1.06 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.47-1.59 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.76-1.87 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.34 (1H, т, ^3J=6.6, OH); 2.97-3.11 (2H, м, $NHC\underline{H}_2CH_2OH$) 3.67-3.71 (2H, м, $NHCH_2C\underline{H}_2OH$); 3.77 (3H, с, $SCH_2COOC\underline{H}_3$); 4.30-4.47 (4H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.78 (1H, д, ^2J=14.3, $SC\underline{H}_2COOCH_3$); 4.94 (1H, д, ^2J=14.3, $SC\underline{H}_2COOCH_3$); 6.59 (1H, т, ^3J=5.7, NH); 7.27 (1H, д, ^3J=8.2, H-10); 7.53-7.60 (2H, м, H-4,11); 7.62-7.65 (1H, м, H-5); 7.71-7.77 (1H, м, H-12); 7.80 (1H, д, ^3J=7.6, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 20.3; 20.3; 29.2; 29.7; 42.7 ; 43.7; 49.9; 52.7; 55.9; 61.6; 110.7; 111.8; 116.9; 118.5; 120.4; 121.0; 124.2; 125.3; 125.4; 128.4; 130.3; 131.2;



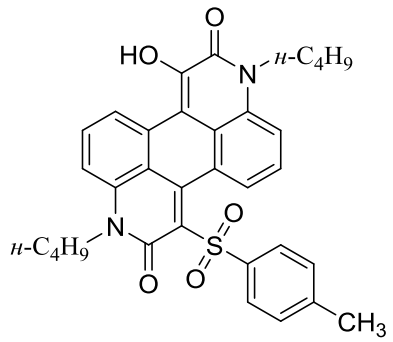
132.1; 138.5; 138.6; 158.9; 159.8; 167.1. Найдено, %: C 64.29; H 6.15; N 7.25. $C_{31}H_{35}N_3O_6S$. Вычислено, %: C 64.45; H 6.11; N 7.27.

1-Гидрокси-3,9-дибутил-7-тозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона (91).

Метод А. Смесь 0.3 ммоль (212 мг) 3,9-дибутил-1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3H,9H)-диона **16**, 3.0 ммоль (168 мг) KOH и 1.5 мл ДМСО перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ.

Метод Б. Смесь 0.2 ммоль (123 мг) хлорацетамида **9,** 0.46 ммоль (82 мг) п-толуолсульфината натрия, 0.92 ммоль (127 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов. Затем к смеси добавляли 2.0 ммоль (112 мг) KOH и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов.

В обоих методах после завершения реакции смесь выливали в раствор HCl (1 М, 50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт дополнительно промывали горячим этанолом и фильтровали. **Метод А**, выход 121 мг (71%). **Метод Б**, выход 60 мг (53%) в пересчете на хлорацетамид **9**. Желтый порошок, т. пл. 201-202°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3246 (OH); 1630 (NC(8)=O); 1587 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^1H (CF_3COOD), δ, м. д. (J, Гц): 1.09-1.18 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.60-1.74 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.92-2.01 (2H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.03-2.12 (2H, м, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.41 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 4.61 (2H, т, ^3J=6.3, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.81 (2H, т, ^3J=7.7, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.30-7.37 (2H, м, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.79-7.95 (4H, м, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$, H-4,5); 8.06 (1H, д, ^3J=8.8, H-10); 8.22-8.27 (1H, м, H-11); 8.35 (1H, д, ^3J=6.1, H-6); 9.50 (1H, д, ^3J=7.8, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C (CF_3COOD), δ, м. д.: 14.0; 14.1; 21.6; 21.7; 21.8; 31.6 (2C); 47.4; 48.9; 114.7; 115.8; 116.0; 117.5; 118.7; 121.4; 122.3; 125.1; 127.3; 128.1; 130.8; 130.9; 131.6 (2C); 132.0; 134.9; 137.0; 139.9; 146.6; 146.7; 146.7; 150.4; 162.5; 162.9. Найдено, %: C 69.58; H 5.64; N 4.94. $C_{33}H_{32}N_2O_5S$. Вычислено, %: C, 69.70; H, 5.67; N, 4.93.



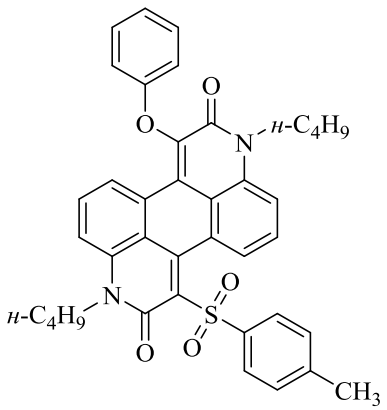
3,9-Дибутил-7-тозилбензо-1-фенокси-[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион (92).

Метод А. Смесь 0.30 ммоль (212 мг) сульфона **16**, 0.30 ммоль (28 мг) фенола, 0.60 ммоль (83 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 60°С в течение 3 часов.

Метод Б. Смесь 0.2 ммоль (123 мг) хлорацетамида **9,** 0.46 ммоль (82 мг) п-толуолсульфината натрия, 0.92 ммоль (127 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов. Затем к смеси добавляли 0.2 ммоль (19 мг) фенола, 0.4 (54 мг) ммоль K_2CO_3 и перемешивали при 60°С в течение 3 часов**.**

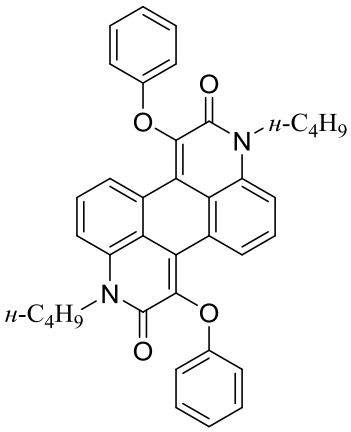
Метод В. Смесь 0.2 ммоль (144 мг) **96,** 0.2 ммоль (19 мг) фенола, 0.4 ммоль (55 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 25°С в течение 48 часов.

Во всех методах после завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ : этилацетат (50 : 1). **Метод А**, выход 194 мг (86%). **Метод Б**, выход 95 мг (74%) в пересчете на хлорацетамид **9**. **Метод В**, выход 92мг (71%). Желтый порошок, т. пл. 226-227°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1643 (NC(8)=O), 1593 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.85 (3H, т, ^3J=7.3, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.01 (3H, т, ^3J=7.3, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.16-1.28 (2H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.46-1.60 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.77-1.91 (2H, м, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.38 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 4.17 (2H, т, ^3J=7.3, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.39 (2H, т, ^3J=7.7, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.06-7.13 (3H, м, $OC_6\underline{H}_5$); 7.18-7.23 (2H, м, $OC_6\underline{H}_5$); 7.31-7.41 (3H, м, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$, H-4); 7.64-7.70 (2H, м, H-5,10); 7.76-7.83 (3H, м, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$, H-11); 8.47 (1H, д, ^3J=7.6, H-6); 8.76 (1H, д, ^3J=8.0, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 13.7; 19.8; 20.3; 21.5; 29.3; 29.8; 42.3; 43.4; 115.3; 115.8 (2C); 116.9; 117.9; 118.2; 123.2; 124.1; 126.2; 126.4; 128.2; 128.4; 128.6 (2C); 128.8 (2C); 129.0; 129.7 (2C); 131.1; 132.4; 135.4; 138.6; 139.0; 142.9; 143.5; 146.0; 156.3; 157.5; 157.6. Найдено, %: C 72.48; H 5.66; N 4.32. $C_{39}H_{36}N_2O_5S$. Вычислено, %: C 72.65; H 5.63; N 4.34.

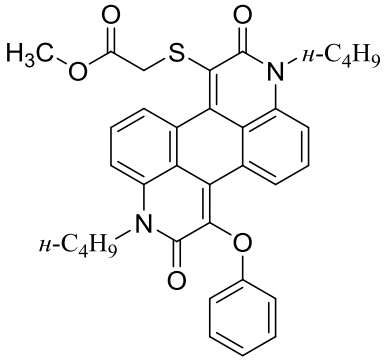


3,9-Дибутил-1,7-дифеноксибензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона (93).

Смесь 0.10 ммоль (71 мг) 3,9-дибутил-1-фенокси-7-тозилбензо[1,2,3-de:4,5,6-d'e']дихинолин-2,8(3H,9H)-диона **92**, 0.2 ммоль (20 мг) фенола, 0.2 ммоль (28 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 60°С в течение 16 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт дополнительно промывали горячим этанолом и фильтровали. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ : этилацетат (50 : 1). Выход 54 мг (92%), желтый порошок, т. пл. 238-240°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1649 (NC=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.99 (6H, т, ^3J=7.4, 2x $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.44-1.54 (4H, м, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.74-1.83 (4H, м, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.36 (4H, т, ^3J=7.8, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.03-7.10 (6H, м, 2x $OC_6\underline{H}_5$); 7.03-7.10 (6H, м, 2x $OC_6\underline{H}_5$); 7.45-7.49 (4H, м, 2x $OC_6\underline{H}_5$); 7.47 (2H, д, ^3J=8.4, H-4,10); 7.58-7.63 (2H, м, H-5,11); 8.83 (2H, д, ^3J=7.8, H-6,12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 20.2; 29.4; 43.2; 115.5; 115.7 (2C); 117.4; 122.9; 124.4; 127.5; 128.1; 129.7 (3C); 136.2; 140.7; 156.4; 157.7. Найдено, %: C 78.54; H 5.84; N 4.78. $C_{38}H_{34}N_2O_4$. Вычислено, %: C 78.33; H 5.88; N 4.81.



Метил-2-((3,9-дибутил-2,8-диоксо-7-фенокси-2,3,8,9-тетрагидробензо [1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-1-ил)тио)ацетат (94). Смесь 0.15 ммоль (108 мг) **92,** 0.15 ммоль (16 мг) метилтиогликолята, 0.3 ммоль (41 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 25°С в течение 10 минут. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ : этилацетат (10 : 1). Выход 62 мг (69%), желтый порошок, т. пл. 104-106°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1736 (C=OO); 1643 (NC(8)=O); 1632 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.98-1.06 (6H, м, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.46-1.58 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.76-1.86 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 3.56 (3H, с, $SC\underline{H}_2COOCH_3$); 3.87 (2H, с, $SCH_2COOC\underline{H}_3$); 4.35-4.42 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.02-7.09 (3H, м, OC_6H_5);



7.28-7.33 (2H, м, OC_6H_5); 7.44 (1H, д, ^3J=8.2, H-4); 7.53 (1H, д, ^3J=8.4, H-10); 7.55-7.60 (1H, м, H-5); 7.69-7.75 (1H, м, H-11); 8.18 (1H, д, ^3J=7.6, H-6); 8.65 (1H, д, ^3J=7.8, H-12); Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.:13.8; 13.8; 20.3 (2C); 29.5; 29.6; 36.7; 43.2; 43.6; 52.2; 115.3; 115.7; 115.8 (2C); 117.9; 118.4; 122.9; 123.9; 126.1; 126.4 (2C); 127.6; 128.2; 128.9; 129.7 (2C); 130.1; 135.9; 136.9; 141.1; 141.2; 156.4; 157.8; 159.7; 169.8. Найдено, %: C 70.48; H 5.79; N 4.67. $C_{35}H_{34}N_2O_5S$. Вычислено, %: C 70.69; H 5.76; N 4.71.

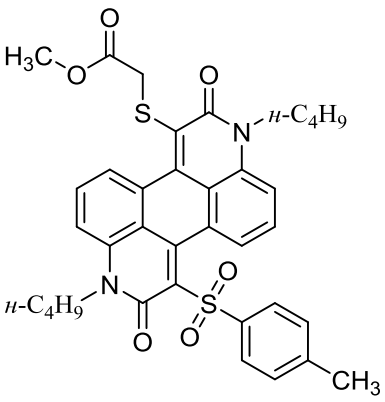
Производные 1-меркапто-7-тозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона 95 и 96 (общая методика).

Метод А. Смесь 0.30 ммоль (212 мг) сульфона **16**, 0.30 ммоль метилтиогликолята или 2-меркаптобензотиазола, 0.60 ммоль (83 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМФА перемешивали при 0-4°C в течение 15 минут.

Метод Б. Смесь 0.20 ммоль (123 мг) хлорацетамида **9,** 0.46 ммоль (82 мг) п-толуолсульфината натрия, 0.92 ммоль (127 мг) K_2CO_3, 0.03 ммоль (5 мг) KI и 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов. Затем к смеси добавляли 0.20 ммоль метилтиогликолята или 2-меркаптобензотиазола, 0.40 ммоль (55 мг) K_2CO_3 и перемешивали при 0-4°C в течение 15 минут.

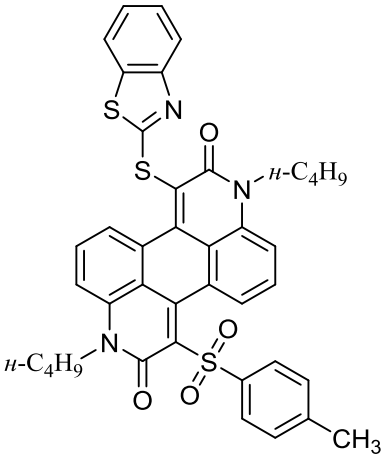
В обоих методах после завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – бензол : этилацетат (10 : 1).

Метил 2-((3,9-дибутил-2,8-диоксо-7-тозил-2,3,8,9-тетрагидробензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-1-ил)тио)ацетат 95. **Метод А**, выход 181 мг (92%). **Метод Б**, выход 103 мг (78%) в пересчете на хлорацетамид **9**. Желтый порошок, т. пл. 98-99°C. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1736 (NC(8)=O), 1633 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.88 (3H, т, ^3J=7.3, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.04 (3H, т, ^3J=7.4, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.51-1.63 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.78-1.90 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.38 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 3.67 (3H, с,



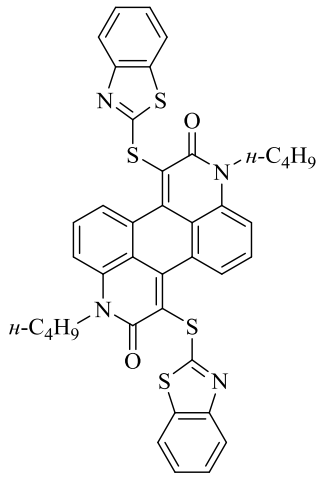
$SCH_2COOC\underline{H}_3$); 4.00 (2H, с, $SC\underline{H}_2COOCH_3$); 4.19 (2H, т, ^3J=7.5, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.41 (2H, т, J=7.7, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.21 (2H, д, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.43 (1H, д, ^3J=8.6, H-4); 7.64 (1H, д, ^3J=8.4, H-10); 7.72-7.82 (4H, м, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$, H-5,11); 8.33-8.41 (2H, м, H-6,12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.:13.7; 13.8; 19.9; 20.3; 21.6; 29.4; 29.7; 36.6; 42.3; 43.7; 52.5; 115.4; 117.4; 117.8; 118.2; 125.4; 125.4; 128.5; 128.6 (2C); 128.8 (2C); 129.3; 129.4; 129.5; 130.4; 131.2; 136.0; 138.2; 138.7; 138.8; 143.6; 145.2; 157.4; 159.9; 169.7. Найдено, %: C 65.95; H 5.56; N 4.30. $C_{36}H_{36}N_2O_6S_2$. Вычислено, %: C 65.83; H 5.52; N 4.27.

1-(Бензо[*d*]тиазол-2-илтио)-3,9-дибутил-7-тозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*'] дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион 96. Метод А, выход 202 мг (94%). **Метод Б**, выход 118 мг (82%) в пересчете на хлорацетамид **9**. Желтый порошок, т. пл. 166-167°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1639 (NC(8)=O); 1581 (NC(2)=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.86 (3H, т, ^3J=7.4, 3-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.01 (3H, т, ^3J=7.4, 9-$C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.17-1.27 (2H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.47-1.57 (4H, м, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.80-1.88 (2H, м, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.40 (3H, с, $SO_2C_6H_4C\underline{H}_3$); 4.15 (2H, т, ^3J=7.5, 3-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.41 (2H, т, ^3J=7.7, 9-$C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.24 (2H, д, ^3J=8.0, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 7.28-7.34 (2H, м, $SCNSC_6\underline{H}_4$); 7.34-7.39 (1H, м, $SCNSC_6\underline{H}_4$); 7.60-7.65 (1H, м, $SCNSC_6\underline{H}_4$); 7.67 (1H, д, ^3J=7.4, H-4); 7.71 (1H, дд, ^3J=7.7, ^4J=0.6, H-10); 7.77-7.81 (2H, м, H-5,11); 7.83 (2H, д, ^3J=7.2, $SO_2C_6\underline{H}_4CH_3$); 8.38 (1H, д, ^3J=7.4, H-6); 8.54 (1H, д, ^3J=7.6, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.7; 13.8; 19.8; 20.2; 21.6; 29.4; 29.8; 42.3; 44.0; 115.8; 117.4; 118.0; 118.0; 121.0; 122.1; 124.6; 124.8; 124.9; 126.0; 126.2; 128.79 (2C); 128.81 (2C); 129.4; 129.5; 130.1; 130.6; 131.3; 136.0; 137.3; 138.1; 138.8; 141.5; 143.7; 145.0; 153.2; 157.4; 159.8; 164.5. Найдено, %: C 67.11; H 4.93; N 5.89. $C_{40}H_{35}N_3O_4S_3$. Вычислено, %: C 66.92; H 4.91; N 5.85.



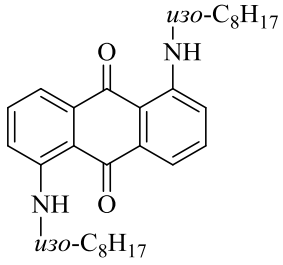
1,7-Бис(бензо[*d*]тиазол-2-илтио)-3,9-дибутилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион (97). Смесь 0.15 ммоль (108 мг) **22,** 0.3 ммоль (50 мг) 2-меркаптобензотиазола, 0.3 ммоль (41 мг) K_2CO_3 и 1.5 мл ДМСО перемешивали при 25°C в течение 48 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок

фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – бензол : этилацетат (10 : 1). Выход 82 мг



(75%), желтый порошок, т. пл. 154-156°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1639 (NC=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.97 (6H, т, ^3J=7.3, 2x $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.41-1.51 (4H, м, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.66-1.75 (4H, м, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 4.31 (4H, т, ^3J=7.7, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.23-7.29 (2H, м, 2x $C_6\underline{H}_4$); 7.33-7.38 (4H, м, 2x $C_6\underline{H}_4$, H-4,10); 7.55-7.61 (2H, м, H-5,11); 7.65-7.69 (2H, м, 2x $C_6\underline{H}_4$); 7.76-7.81 (2H, м, 2x $C_6\underline{H}_4$) 8.45 (2H, д, ^3J=7.8, H-6,12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 13.8; 20.2; 29.5; 43.8; 115.9; 118.3; 120.9; 122.1; 123.4; 124.3; 124.6; 126.0; 128.6; 130.0; 135.8; 137.5; 142.3; 153.2; 160.0; 165.0. Найдено, %: C 66.19; H 4.46; N 7.63. $C_{40}H_{32}N_4O_2S_4$. Вычислено, %: C 65.91; H 4.42; N 7.69.

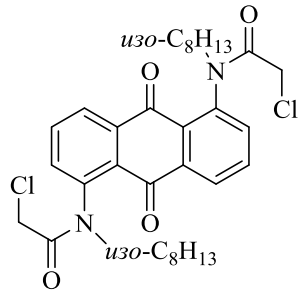
1,5-Бис((2'-этилгексил)амино)антрацен-9,10-дион (98). Смесь 5.000 г (21.0 ммоль) 1,5-диамино-антрацен-9,10-диона **16,** 210 ммоль (17.760 г) KOH и 100 мл ДМСО перемешивали при 30 ºС в течение 30 минут. Затем к смеси добавляли 10.5 ммоль (18.76 мл) 2-этилгексил бромида и перемешивали при 25 ºС в течение 40 минут. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали методом флеш-хроматографии на силикагеле, элюент бензол. Выход 4.473 г (46%), фиолетовый порошок, т. пл. 117-118 ºС. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3500 (NH), 1624 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.83 (6H, т, ^3J=7.2, 2x $CH_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6C\underline{H}_3$);



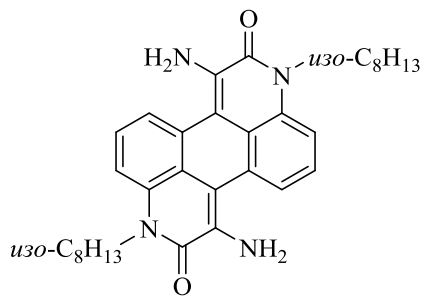
0.90 (6H, т, ^3J=7.2, 2x $CH_2CH(CH_2C\underline{H}_3)C_3H_6CH_3$); 1.34 – 1.48 (16H, м, 2x $CH_2CH(C\underline{H}_2CH_3)C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.58 – 1.70 (2H, м, 2x $CH_2C\underline{H}(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 3.18 – 3.22 (4H, м, x2 $C\underline{H}_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 6.89 (2H, д, ^3J=8.6, H-2,6); 7.39-7.51 (2H, м, H-3,7); 7.52-7.56 (2H, м, H-4,8); 9,71 (2H, т, ^3J=4.9, 2x N<u>H</u>). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 10.6; 13.7; 22.6; 24.3; 28.7; 31.1; 38.7; 45.7; 112.7; 114.2; 115.9; 134.7; 136.1; 11.5; 185.1.

***N,N'*-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)бис(2-хлор-*N*-(2-этилгексил)ацетамид) (99).** Смесь 3.000 Г (6.5 ммоль) **98**, 65 ммоль (4.95 мл) хлорацетилхлорида, 65 ммоль (5.1 г) K_2CO_3 и 50 мл безводного $CHCl_3$

перемешивали при 90 ºС в течение 14 часов. После завершения реакции смесь выливали воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир (50-70) : хлороформ (2 : 1). Выход 4.004 г (86%), желтый порошок, т. пл. 151-152 ºС. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 1671 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.76 (6H, т, ^3J=7.2, 2x $CH_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6C\underline{H}_3$); 0.90 (6H, т, ^3J=7.2, 2x $CH_2CH(CH_2C\underline{H}_3)C_3H_6CH_3$); 1.08 – 1.52 (16H, м, 2x $CH_2CH(C\underline{H}_2CH_3)C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.89 – 3.14 (2H, м, 2x $CH_2C\underline{H}(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 3.76 (4H, с, 2x $COC\underline{H}_2Cl$); 4.09 – 4.37 (4H, м, x2 $C\underline{H}_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 7.66-7.74 (2H, м, H-2,6); 7.88-7.94 (2H, м, H-3,7); 8.35 – 8.42 (2H, м, H-4,8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 10.0; 10.2; 13.5; 13.6; 22.5; 22.6; 23.4; 23.7; 28.2; 28.3; 30.1; 30.3; 37.5; 37.6; 37.6; 41.6; 41.7; 53.2; 53.5; 127.8; 127.9; 128.3; 128.5; 134.8; 136.2; 136.4; 137.0; 141.0; 141.1; 165.7; 166.1; 181.5.



1,7-диамино-3,9-бис(2-этилгексил)бензо[1,2,3-de:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дион (101). Смесь 5.91 ммоль (3.200 г) **99** и 20 мл пиридина кипятили в течение 1 часа. После остывания смесь выливали диэтиловый эфир, образовавшийся осадок фильтровали, промывали диэтиловым эфиром и сушили. Далее продукт смешивали с 20 мл морфолина и пермешивали при 80°С в течение 2 часов. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – толуол : этилацетат (10 : 1). Выход: 1.92 (86%), оранжевый порошок, т. пл. 219-220°С. ИК спектр (KBr), ν, $см^{-1}$: 3432, 3335 (NH_2), 1635 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.92 (6H, т, ^3J=7.3, 2x $CH_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6C\underline{H}_3$); 0.95 (6H, т, ^3J=7.3, 2x $CH_2CH(CH_2C\underline{H}_3)C_3H_6CH_3$); 1.24 – 1.53 (16H, м, 2x $CH_2CH(C\underline{H}_2CH_3)C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.94 – 2.08 (2H, м, 2x $CH_2C\underline{H}(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 4.32 – 4.41 (4H, м, 2x $C\underline{H}_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 5.23 (4H, с, 2x NH_2); 7.23 (2H, д, ^3J=9.2, H-4,10); 7.39-7.43 (2H, м, H-5,11);

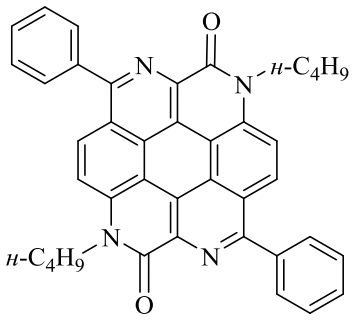


8.23(2H, д, ^{3}J=9.0, H-6,12). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 11.11, 14.30, 23.38, 24.34, 29.11, 31.03, 38.05, 47.35, 113.12, 113.34, 120.37, 120.69, 125.86, 129.27, 132.92, 133.56, 159.5.

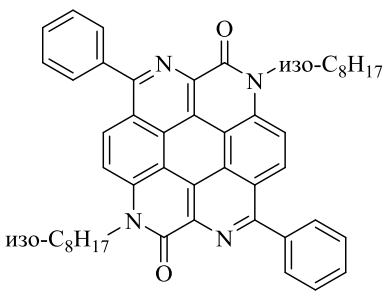
Тетраазакоронены 102-105.

Смесь 0.2 ммоль **100** или **101,** 0.8 ммоль альдегида, 1.0 г P_2O_5 и 1.0 мл H_3PO_4 перемешивали при 110-115°С в течение 2 часов для **102** и **103**, или при 130-135°С в течение 10 часов для **104** и **105.** Ход реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь выливали в воду, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Продукты **102** и **103** промывали горячим этанолом и фильтровали, а продукты **104** и **105** очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлороформ : этилацетат (50 : 1).

1,7-Дибутил-4,10-дифенил-1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7]фенантролино [1,2,9,10-*defgh*][2,8]фенантролин-2,8-дион 102. Выход 97 мг (81%), желтый порошок, т. пл. 250°С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1670 (NC=O). Спектр ЯМР ^{1}H (CF_3COOD), δ, м. д. (J, Гц): 1.17 (6H, т, ^{3}J=7.3, 2x $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.70-1.81 (4H, м, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 1.12-1.22 (4H, м, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 5.12 (4H, т, ^{3}J=7.6, 2x $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.93-7.99 (4H, м, $C_6\underline{H}_5$); 8.03-8.09 (2H, м, $C_6\underline{H}_5$); 8.10-8.14 (4H, м, $C_6\underline{H}_5$); 8.97 (2H, д, ^{3}J=9.6, H-6,12); 9.34 (2H, д, ^{3}J=9.6, H-5,11). Спектр ЯМР ^{13}C (CF_3COOD), δ, м. д.: 14.1; 21.8; 32.1; 48.2; 110.9; 124.6; 124.9; 126.0; 126.9; 129.9; 131.6; 132.1; 132.1 (2C); 132.9 (2C); 136.7; 138.1; 144.7; 159.1. Найдено, %: C 80.18; H 5.41; N 9.27. $C_{40}H_{32}N_4O_2$. Вычислено, %: C 79.98; H 5.37; N 9.33.

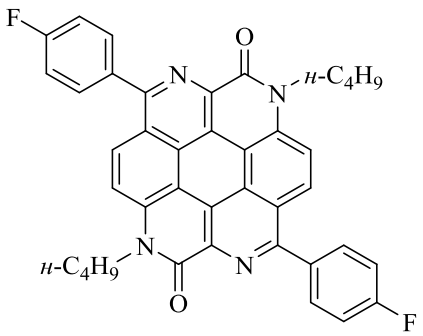


1,7-Бис(2'-этилгексил)-4,10-бифенил-1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7] фенантролино[2,1,10,9-*defgh*][2,8]фенантролин- 2,8-диона 103. Выход 80 мг (56%). Желтый порошок, т. пл. 249-250°С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1670 (NC=O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д. (J, Гц): 0.82 (6H, т, ^{3}J=7.3, 2x $CH_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6C\underline{H}_3$); 0.92 (6H, т, ^{3}J=7.3, 2x $CH_2CH(CH_2C\underline{H}_3)C_3H_6CH_3$); 1.27 – 1.60 (16H, м, $CH_2CH(C\underline{H}_2CH_3)C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.02 – 2.08 (2H, м, $CH_2C\underline{H}(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 4.68 – 4.75 (4H, м, $C\underline{H}_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 7.58 – 7.65 (6H, м, 2x

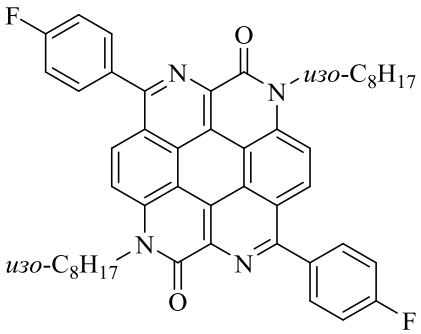


$C_6\underline{H}_5$); 7.91 – 7.99 (4H, м, 2х $C_6\underline{H}_5$); 8.02 (2H, д, ^3J=9.6, H-6,12); 8.59 (2H, д, ^3J=9.6, H-5,11). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м. д.: 10.5; 13.6; 22.6; 28.5; 29.3; 30.4; 38.3; 47.1; 108.8; 117.4; 120.4; 120.8; 126.6; 128.2; 128.8; 129.0; 130.4; 133.9; 136.9; 138.1; 159.6; 160.4

1,7-Дибутил-4,10-бис(4-фторфенил)-1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7] фенантролино[1,2,9,10-*defgh*][2,8]фенантролин-2,8-дион 104. Выход 113 мг (89%), желтый порошок, т. пл. 250°С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1670 (NC=O). Спектр ЯМР ^{1}H (CF_3COOD), δ, м. д. (J, Гц): 1.16 (6H, т, ^3J=7.4, 2х $C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.70-1.80 (4H, м, 2х $C_3\underline{H}_6CH_3$); 2.11-2.21 (4H, м, 2х $C_3\underline{H}_6CH_3$); 5.10 (4H, т, ^3J=7.6, 2х $C_3\underline{H}_6CH_3$); 7.63-7.69 (4H, м, $C_6\underline{H}_5$); 8.14-8.20 (4H, м, $C_6\underline{H}_5$); 8.96 (2H, д, ^3J=9.6, H-6,12); 9.30 (2H, д, ^3J=9.6, H-5,11). Спектр ЯМР ^{13}C (CF_3COOD), δ, м. д.: 14.5; 22.1; 32.5; 48.6; 111.2; 120.0; 120.2; 125.1; 125.2; 126.3; 126.4; 126.4; 127.4; 132.1; 136.0; 136.1; 138.2; 145.2; 159.4; 168.3; 170.9. Найдено, %: C 75.30; H 4.78; N 8.76. $C_{40}H_{30}F_2N_4O_2$. Вычислено, %: C 75.46; H 4.75; N 8.80.



1,7-Бис(2'-этилгексил)-4,10-бис(4''-фторбензол)-1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7]фенантролино[2,1,10,9-*defgh*][2,8]фенантролин-2,8-дион 105. Выход 76 мг (51%), желтый порошок, т. пл. > 250°С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1670 (NC=O). Спектр ЯМР ^{1}H (CF_3COOD), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (6H, т, ^3J=7.3, 2х $CH_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6C\underline{H}_3$); 1.09 (16H, т, ^3J=7.3, 2х $CH_2CH(CH_2C\underline{H}_3)C_3H_6CH_3$); 2.29-2.39 (2H, м, 2х $CH_2C\underline{H}(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 5.02-5.15 (4H, м, 2х $C\underline{H}_2CH(CH_2CH_3)C_3H_6CH_3$); 7.62-7.69 (4H, м, 2х $C_6\underline{H}_4F$); 8.13-8.19 (4H, м, 2х $C_6\underline{H}_4F$); 8.96 (2H, д, ^3J=9.6, H-6,12) ; 9.27 (2H, д, ^3J=9.6, H-5,11). Спектр ЯМР ^{13}C (CF_3COOD), δ, м. д.: 12.4; 15.6; 25.8; 26.8; 31.6; 33.6; 42.9; 53.3; 112.1; 120.8; 121.0; 126.1; 126.3; 127.2; 127.2; 128.2; 133.0; 136.8; 136.9; 138.7; 146.5; 160.7; 163.9; 169.2; 171.8.



ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения ранее неизвестных 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-диона реакцией N-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)хлорацетамидов и N,N'-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)дихлорацетамида с р-толуолсульфонатом натрия в присутствии поташа в ДМФА.

2. Изучено взаимодействие 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов с *O*-, *N*- и *S*-нуклеофилами и показано, что оно приводит к замещению тозильной группы в мягких условиях и образованию 1-функционально замещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов с хорошими выходами.

3. Установлено, что реакция 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов с *O*-, *N*- и *S*-нуклеофилами приводит к 1-замещенным 7-тозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионам, которые при взаимодействии с нуклеофилами способны замещать вторую тозильную группу в более жестких условиях, либо реагировать по альтернативным маршрутам.

4. Изучено влияние строения 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов, их производных, а также бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d*'*e*']дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов на их фотофизические характеристики. В ряду 1-амино-, 1-гидрокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов найдены эффективные люминофоры. Установлено, что эти соединения обладают сольватохромными свойствами. Впервые показано, что 1-арилокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы обладают фотохромными свойствами.

5. Разработан клеточный люминесцентный краситель - 3-бутил-1-(бутиламино)-6-нитро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дион - с большим сдвигом Стокса, способный селективно окрашивать липидные капли.

6. Разработаны колориметрические зонды - 2,7-диоксо-2,7-дигидро-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-1-ил замещенные α-аминокислоты - для чувствительного и селективного определения Cu^{2+}. Зонды позволяют визуально определять медь в питьевой воде на уровне ПДК.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bien, H.-S. Anthraquinone dyes and intermediates / H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2000. – Vol. 3. – P. 514–578.

2. Venkataraman, K. Chemical synthesis of dyes / K. Venkataraman, V. N. Iyer // Chemical Synthesis of Dyes. – 1971. – Vol. 5. – P. 131–240.2.

3. Kumar, S. Chromofluorescent Probes for Selective Detection of Fluoride and Acetate Ions / S. Kumar, V. Luxami, A. Kumar // Organic Letters. – 2008. – Vol. 10, no. 24. – P. 5549-5552.

4. Kumar, A. Anthroneamine based chromofluorogenic probes for Hg^{2+} detection in aqueous solution / A. Kumar, Subodh Kumar // Tetrahedron Letters. – 2012. – Vol. 53, no. 16. – P. 2030-2034.

5. Kumar, A. Anthrapyridone sulphonic acid based unsymmetrical dyes: Synthesis, characterization and application on silk through exhaustion / A. Kumar, Vanita Vanita, S. Kumar [et al.] // Dyes and Pigments. – 2020. – Vol. 174. – P. 108092.

6. Kumar, A. N,N-dimethylaminoethylaminoanthrone – A chromofluorogenic chemosensor for estimation of Cu^{2+} in aqueous medium and HeLa cells imaging / A. Kumar, Vanita Vanita, A. Walia [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 177. – P. 904-912.

7. Kumar, A. A novel anthrapyridone diamine-based probe for selective and distinctive Cu^{2+} and Hg^{2+} sensing in aqueous solution; utility as molecular logic gates / A. Kumar, S. Kumar, P.S. Chae // Dyes and Pigments. – 2020. – Vol. 181. – P. 108522.

8. Kumar, A. Pyridoanthrone-based chromo-fluorogenic amphiphiles for selective CN^{-} detection and their bioimaging application / A. Kumar, Vanita Vanita, A. Walia, // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 304. – P. 127396.

9. Kumar, A. A Chromo-Fluorogenic Naphthoquinolinedione-Based Probe for Dual Detection of Cu^{2+} and Its Use for Various Water Samples / A. Kumar, S. Kumar, P.S. Chae // Molecules. – 2022. – Vol. 27, no. 3. – P. 785.

10. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. — Л. : Химия, 1976. — 344 с.

11. Патент № WO2002012402A2. Colorant compounds containing copolymerizable vinyl groups: заявл. 06.08.2001 : опубл. 14.02.2002 / M. J. Cyr, M. A. Weaver, G. F. Rhodes [et al.].

12. Патент № JP2022176503A. Coloring liquid comprising anthrapyridone compound: заявл. 17.05.2021 : опубл. 30.11.2022 / Y. Nagatsuka, T. Iino, T. Yoneda.

13. Патент № WO2017092872A1. Anthrapyridone azo dyes, their preparation and use: заявл. 14.11.2016 : опубл. 08.06.2017 / D. Moigno, K. Baettig.

14. Патент № US20130108952A1. Colored resin powder and toner using the colored resin powder: заявл. 02.11.2011 : опубл. 02.05.2013 / M. Nakano, Y. Tani, T. Shintou [et al.].

15. Патент № CN106366690A. Red dye compound for ink-jet ink, and preparation method and application thereof: заявл. 04.08.2016 : опубл. 01.02.2017 / Z. Li, X. Liu, Y. Du [et al.].

16. Патент № CN105368091A. Anthrapyridone reactive dye compound, preparation method and application thereof: заявл. 20.11.2015 : опубл. 02.03.2016 / Z. Wang, J. Shen, H. Jiang [et al.].

17. Патент № JP2015160939A. Compound having xanthene skeleton and anthrapyridone skeleton, coloring composition, ink for ink jet recording, ink jet recording method, ink jet printer cartridge, ink jet recorded matter: заявл. 28.02.2014 : опубл. 07.09.2015 / Y. Fujie, K. Tateishi.

18. Патент № JP2014172912A. Dye, composition and colored body: заявл. 06.03.2013 : опубл. 22.09.2014 / T. Kurata, R. Kirita, A. Onodera [et al.].

19. Патент № JP2014172913A. Dye, composition and colored body: заявл. 06.03.2013 : опубл. 22.09.2014 / T. Kurata, R. Takeuchi, Y. Murakami [et al.].

20. Патент № JP2014111676A. Dye, composition and colored matter: заявл. 29.11.2012 : опубл. 19.06.2014 / T. Kurata, Y. Murakami, A. Onodera [et al.].

21. Патент № JP2014101486A. Dye, composition and colored body: заявл. 06.02.2013 : опубл. 05.06.2014 / R. Takeuchi, Y. Murakami, R. Morita [et al.].

22. Патент № JP2014012764A. Compound, ink, ink cartridge and inkjet recording method: заявл. 04.07.2012 : опубл. 23.01.2014 / K. Fujimoto, J. Yoshizawa, H. Yamagami [et al.].

23. Патент № WO2013075286A1. Binuclear anthracene pyridine sulphonic acid compound or salt thereof and preparation process and use thereof: заявл. 22.11.2011 : опубл. 30.05.2013 / X. Peng, J. Wu, J. Fan [et al.].

24. Патент № WO2013075287A1. Binuclear anthracene pyridine sulphonic acid compound containing flexible chain or salt thereof and preparation process and use thereof: заявл. 22.11.2011 : опубл. 30.05.2013 / X. Peng, J. Wu, J. Fan [et al.].

25. Патент № CN102807527A. Anthracene pyridone compound and preparation method and application thereof: заявл. 31.05.2011 : опубл. 05.12.2012 / S. Li, Y. Xie, X. Peng [et al.].

26. Патент № JP2012241075A. Ink set for inkjet recording, recording method and colored body using the same: заявл. 18.05.2011 : опубл. 10.12.2012 / S. Shimizu, R. Ishii, T. Tanabe

27. Патент № JP2012236912A. Anthrapyridone compound or the salt, inkjet recording method, and colored material: заявл. 12.05.2011 : опубл. 06.12.2012 / D. Ono, Y. Murakami, J. Sakuki.

28. Патент № CN102741354A. Carbonyl sulfone anthrapyridone sulfonic acid compound and its preparation method and use: заявл. (дата подачи ~2012) : опубл. 17.10.2012 / X. Peng, J. Wu, Z. Long [et al.].

29. Патент № JP2012158712A. Ink composition, inkjet recording method, and colored body: заявл. 02.02.2011 : опубл. 23.08.2012 / D. Ono, T. Matsui, J. Sakuki.

30. Патент № CN102634223A. Magenta dye and preparation method and application thereof: заявл. 20.03.2012 : опубл. 15.08.2012 / X. Peng, S. Li, J. Wu [et al.].

31. Патент № JP2012149118A. Ink composition, coloring material or salt thereof, inkjet recording method, and colored body: заявл. 17.01.2011 : опубл. 09.08.2012 / K. Hirota, T. Matsui, Y. Murakami [et al.].

32. Патент № WO2012094820A1. Anthrapyridone sulphonic acid compounds, preparation and use thereof: заявл. 14.01.2011 : опубл. 19.07.2012 / X. Peng, T. Liu, J. Wu, R. Zhang.

33. Патент № CN102558897A. Flexible chain-containing dinuclear anthrapyridone sulfonic acid compound or salt thereof, preparation method and application thereof: заявл. 22.11.2011 : опубл. 11.07.2012 / X. Peng, J. Wu, J. Fan [et al.].

34. Патент № CN102532931A. Novel anthracene pyridone compound as well as preparation method and application thereof: заявл. 09.12.2010 : опубл. 04.07.2012 / S. Li, Y. Xie, X. Peng [et al.].

35. Патент № JP2012126770A. Ink composition, dye or salt thereof, inkjet recording method, and colored material: заявл. 14.12.2010 : опубл. 05.07.2012 / D. Ono, T. Matsui, A. Mitsufuji [et al.].

36. Патент № JP2012126830A. Ink composition for inkjet, inkjet recording method, ink cartridge, recording unit, and inkjet recording apparatus: заявл. 15.12.2010 : опубл. 05.07.2012 / I. Tsurui, Y. Tanaka.

37. Патент № CN102516231A. Dinuclear anthrapyridone sulfonic acid compound or its salt, its preparation method and application: заявл. 22.11.2011 : опубл. 27.06.2012 / X. Peng, J. Wu, J. Fan [et al.].

38. Патент № US20120050381A1. Ink jet ink composition, ink jet recording method, ink cartridge, recording unit, and ink jet recording apparatus: заявл. 18.08.2011 : опубл. 01.03.2012 / Y. Tanaka, I. Tsurui.

39. Патент № JP2012041315A. Anthrapyridone compound or salt thereof, ink composition and coloring material: заявл. 23.08.2010 : опубл. 01.03.2012 / D. Ono, Y. Murakami, J. Sakuki.

40. Патент № JP2012036258A. Aqueous ink composition, inkjet recording method, and colored material: заявл. 04.08.2010 : опубл. 23.02.2012 / J. Sakuki, T. Matsui.

41. Патент № JP2012036257A. Ink composition and colored material: заявл. 04.08.2010 : опубл. 23.02.2012 / J. Sakuki, T. Matsui.

42. Патент № JP2012021038A. Magenta dye, ink composition, and colored body: заявл. 12.07.2010 : опубл. 02.02.2012 / D. Ono, N. Kajiura.

43. Патент № JPWO2012008533A1. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition, and colored product: заявл. 14.07.2011 : опубл. 19.01.2012 / T. Matsui, Y. Sashiki.

44. Патент № JP2011252033A. Water-soluble anthrapyridone compound or salt thereof, ink composition including the same, and colored material: заявл. 31.05.2010 : опубл. 15.12.2011 / K. Hirota, T. Matsui, Y. Murakami [et al.].

45. Патент № JP2011184575A. Aqueous ink composition, inkjet recording method and colored object: заявл. 09.03.2010 : опубл. 22.09.2011 / N. Kajiura, T. Yoneda.

46. Патент № JP2011068795A. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition, and colored material: заявл. 26.09.2009 : опубл. 07.04.2011 / N. Kajiura, H. Matsumoto.

47. Патент № JPWO2010134398A1. Magenta dye, ink composition and colored material: заявл. 13.05.2010 : опубл. 25.11.2010 / D. Ono, Y. Ishii, K. Hirota [et al.].

48. Патент № JP2010254861A. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition, and colored material: заявл. 27.04.2009 : опубл. 11.11.2010 / H. Matsumoto, N. Kajiura.

49. Патент № JP2010202839A. Ink composition and colored material: заявл. 06.03.2009 : опубл. 16.09.2010 / N. Kajiura, D. Ono, K. Hirota.

50. Патент № JPWO2010084741A1. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition and colored material: заявл. 21.01.2010 : опубл. 29.07.2010 / N. Kajiura, D. Ono, K. Hirota [et al.].

51. Патент № JPWO2010084740A1. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition, and colored product: заявл. 20.01.2010 : опубл. 29.07.2010 / D. Ono, Y. Ishii, N. Kajiura [et al.].

52. Патент № JP2010150337A. Ink composition and colored body: заявл. 24.12.2008 : опубл. 08.07.2010 / N. Kajiura, K. Hirota.

53. Патент № JPWO2010061587A1. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition and colored body: заявл. 20.11.2009 : опубл. 03.06.2010 / D. Ono, Y. Ishii, N. Kajiura [et al.].

54. Патент № JP2010116489A. Water-soluble anthrapyridone compound or salt thereof, ink composition and colored body: заявл. 13.11.2008 : опубл. 27.05.2010 / Y. Ishii, N. Kajiura, H. Matsumoto.

55. Патент № US20100075047A1. Anthrapyridone dyes and their preparation and use: заявл. 18.09.2008 : опубл. 25.03.2010 / K. Baettig, G. Jan.

56. Патент № JP2010037504A. Ink set, inkjet-recording method, ink cartridge, recording unit, and inkjet recording apparatus: заявл. 08.08.2008 : опубл. 18.02.2010 / M. Ishii, J. Yoshizawa, K. Mafune [et al.].

57. Патент № JP2010037505A. Ink set, inkjet recording method, ink cartridge, recording unit, and inkjet recording apparatus: заявл. 08.08.2008 : опубл. 18.02.2010 / D. Okamura, H. Tomioka.

58. Патент № JP2010001348A. Water-soluble anthrapyridone compound or salt thereof, ink composition and colored body: заявл. 19.06.2008 : опубл. 07.01.2010 / Y. Ishii, N. Kajiura, H. Matsumoto [et al.].

59. Патент № US20090285990A1. Inkjet ink, method for producing the same, ink cartridge, and inkjet recording method: заявл. 12.05.2009 : опубл. 19.11.2009 / Y. Nishino, D. Okamura.

60. Патент № JPWO2009119656A1. Ink set, recording method and colored body: заявл. 28.03.2009 : опубл. 01.10.2009 / N. Kajiura, Y. Kawaida, A. Kawaguchi [et al.].

61. Патент № JPWO2009116243A1. Water-soluble anthrapyridone compound or a salt thereof, ink composition and colored body: заявл. 09.03.2009 : опубл. 21.07.2011 / Y. Ishii, N. Kajiura, H. Matsumoto.

62. Патент № EP2103659B1. Ink jet ink, ink jet recording method, ink cartridge, recording unit and ink jet recording apparatus: заявл. 10.03.2009 : опубл. 01.01.2014 / H. Yamakami, H. Tomioka, D. Okamura [et al.].

63. Патент № JP2009191147A. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition containing the anthrapyridone compound, and colored body: заявл. 14.02.2008 : опубл. 27.08.2009 / D. Ono, Y. Ishii, N. Kajiura [et al.].

64. Патент № JPWO2009093433A1. Anthrapyridone compound or a salt thereof, a magenta ink composition containing the anthrapyridone compound, and a colored product: заявл. 20.01.2009 : опубл. 30.07.2009 / Y. Murakami, Y. Ishii, N. Kajiura [et al.].

65. Патент № PWO2009078252A1. Water-soluble anthrapyridone compound or a salt thereof, ink composition and colored body: заявл. 26.11.2008 : опубл. 28.04.2011 / H. Matsumoto, N. Kajiura.

66. Патент № JP2009138136A. Ink set, ink jet recording method, ink cartridge, recording unit, ink jet recording apparatus, and image forming method: заявл. 07.12.2007 : опубл. 25.06.2009 / S. Kudo, D. Okamura, M. Sanada [et al.].

67. Патент № JPWO2009060654A1. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition, and colored product: заявл. 01.09.2008 : опубл. 17.03.2011 / D. Ono, Y. Ishii, N. Kajiura [et al.].

68. Патент № JP2008297526A. Ink jet recording ink and ink jet recording unit using the same: заявл. 04.06.2007 : опубл. 11.12.2008 / H. Kawamura, M. Shiotani, T. Ishikawa [et al.].

69. Патент № JP2008297524A. Ink jet recording ink and ink jet recording unit using the same: заявл. 04.06.2007 : опубл. 11.12.2008 / H. Kawamura, M. Shiotani, T. Ishikawa [et al.].

70. Патент № JP2008202011A. Anthrapyridone compound or its salt, violet ink composition and colored material containing the compound: заявл. 22.02.2007 : опубл. 04.09.2008 / Y. Ishii, N. Kajiura, H. Matsumoto [et al.].

71. Патент № JP2008150448A. Ink, ink set, ink jet recording method using the ink or the ink set, and ink cartridge: заявл. 15.12.2006 : опубл. 03.07.2008 / Y. Aikawa, T. Yamashita.

72. Патент № JPWO2008066024A1. Anthrapyridone compound, salt thereof, magenta ink composition and colored body: заявл. 27.11.2007 : опубл. 05.06.2008 / H. Matsumoto, N. Kajiura, Y. Ishii [et al.].

73. Патент № JPWO2008066062A1. Anthrapyridone compound, salt thereof, magenta ink composition containing the same, and colored product: заявл. 28.11.2007 : опубл. 04.03.2010 / H. Matsumoto, N. Kajiura, Y. Ishii [et al.].

74. Патент № JPWO2008056699A1. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition, and colored product: заявл. 07.11.2007 : опубл. 25.02.2010 / Y. Ishii, N. Kajiura, H. Matsumoto [et al.].

75. Патент № JPWO2008018495A1. Ink composition and colored body: заявл. 08.08.2007 : опубл. 07.01.2010 / H. Matsumoto, Y. Ishii, N. Kajiura [et al.].

76. Патент № JP2007314732A. Anthrapyridone compound or salt thereof, magenta ink composition and colored body comprising the same anthrapyridone compound: заявл. 29.05.2006 : опубл. 06.12.2007 / H. Matsumoto, N. Kajiura, Y. Ishii.

77. Патент № JP2007277314A. Inkjet ink: заявл. 03.04.2006 : опубл. 25.10.2007 / M. Kawabe, H. Tomioka, H. Takuhara [et al.].

78. Патент № US20050075500A1. Thermally stable anthrapyridone compositions: заявл. 03.10.2003 : опубл. 07.04.2005 / G. Shankarling, K. Sivakumar, A. Dhalla.

79. Патент № WO2003027185A1. Novel anthrapyridone compounds, water-base magenta ink compositions, and ink-jet recording process: заявл. 25.09.2002 : опубл. 03.04.2003 / H. Matsumoto, K. Fujii, T. Fujii [et al.].

80. Патент № US6197223B1. Method for preparing light-absorbing polymeric compositions: заявл. 27.11.1996 : опубл. 06.03.2001 / M. A. Weaver, J. J. Krutak Sr., B. E. Maxwell [et al.].

81. Патент № CN1296998A. p-Toluidino anthrapyridone dye and its production process: заявл. 22.11.1999 : опубл. 30.05.2001 / X. Song.

82. Патент № CN1296999A. Anthrapyridone dye intermediate and production method thereof: заявл. 22.11.1999 : опубл. 30.05.2001 / X. Song.

83. Патент № CN1995150A. Slightly water-soluble sulfonamide type dye for dying hydrophobic fiber and its preparation: заявл. 21.12.2006 : опубл. 11.07.2007 / S. Zhang, B. Tang, Z. Cui [et al.].

84. Патент № CN101376746A. Anthrapyridone solvent dye and synthetic method thereof: заявл. 26.12.2007 : опубл. 04.03.2009 / X. Liu.

85. Патент № CN102936427A. Light-resistant red ink jet dye mixture: заявл. 03.08.2012 : опубл. 20.02.2013 / Z. Diao, W. Shi, W. Zheng [et al.].

86. Патент № CN104725315A. Method used for preparing solvent red 149: заявл. 21.12.2013 : опубл. 24.06.2015 / X. Xu, X. Liu, H. Wang.

87. Патент № CN108165044A. Pyridine anthrone type disperse dye, preparation method and application: заявл. 26.12.2017 : опубл. 15.06.2018 / X. Song, X. Liu, G. Wang [et al.].

88. Патент № CN108586338A. A kind of low stain production method of 149 dyestuff of solvent red: заявл. 10.05.2018 : опубл. 28.09.2018 / L. Zhou, Q. Yang, M. Tao [et al.].

89. Патент № CN108587227A. A kind of production method of 149 dyestuff of high yield pulp1 solvent red : заявл. 10.05.2018 : опубл. 28.09.2018 / L. Zhou, Q. Yang, M. Tao [et al.].

90. Патент № CN108587228A. A kind of production method of 149 dyestuff of solvent red: заявл. 10.05.2018 : опубл. 28.09.2018 / L. Zhou, Q. Yang, M. Tao [et al.].

91. Патент № CN109705608A. A kind of environmental protection synthetic method of Anthrapyridone class dyestuff: заявл. 20.02.2019 : опубл. 03.05.2019 / L. Zhou, Q. Yang, Y. Tao [et al.].

92. Патент № CN112457684A Acid red dye for fur and preparation method and application thereof: заявл. 24.12.2020 : опубл. 09.03.2021 / L. Wang, C. Zheng, H. Zheng.

93. Патент № EP1626071A1. Anthrapyridone colorant compounds: заявл. 13.08.2004 : опубл. 15.02.2006 / J. H. Banning, W. G. Wedler, C. W. Jaeger.

94. Патент № JP2000191646A. Production of anthrapyridone-based compound: заявл. 01.01.1999 : опубл. 11.07.2000 / T. Nakamatsu.

95. Патент № JP2001288091A. New anthrapyridone-based pharmaceutical preparation: заявл. 03.04.2000 : опубл. 16.10.2001 / H. Yokumoto, M. Onishi, H. Matsumoto [et al.].

96. Патент № JP2008280467A. Water-soluble anthrapyridone compound or its salt, ink composition, and colored material: заявл. 11.05.2007 : опубл. 20.11.2008 / H. Matsumoto, Y. Kawaida.

97. Патент № JP2009079022A. Water-soluble anthrapyridone compound or its salt, ink composition and colored product: заявл. 27.09.2007 : опубл. 16.04.2009 / H. Matsumoto, Y. Kawaida.

98. Патент № US4775760A. Dibenzo[f,ij]isoquinoline-2,7-dione derivatives: заявл. 23.04.1987 : опубл. 04.10.1988 / W. P. Pruett, S. D. Hilbert, J. G. Thompson [et al.].

99. Патент № US6022944A. Anthraquinone and condensed anthraquinone colorants having sulfonamide linked poly(oxyalkylene) moieties: заявл. 05.09.1990 : опубл. 08.02.2000 / M. A. Weaver, E. B. Stephens, J. R. Jernigan [et al.].

100. Патент № US7812076B2. Anthrapyridone compounds: заявл. 17.08.2006 : опубл. 12.10.2010 / Y. B. Chauhan, K. H. Mahajan, M. M. A. Sait.

101. Патент № WO2002012403A2. Colorants containing copolymerizable vinyl groups and sulfonamide linkages: заявл. 06.08.2001 : опубл. 14.02.2002 / M. J. Cyr, M. A. Weaver, G. F. Rhodes [et al.].

102. Патент № WO2008021694A1. Anthrapyridone compounds: заявл. 27.07.2007 : опубл. 21.02.2008 / Y. B. Chauhan, K. H. Mahajan, M. M. A. Sait.

103. Патент № WO2013015433A1. Liquid composition, and color-filter resist composition, thermal-transfer recording sheet and ink which make use of the liquid composition: заявл. 24.07.2012 : опубл. 31.01.2013 / S. Saito, T. Shintou, T. Ujifusa [et al.].

104. Патент № WO2013015434A1. Pigment dispersion, and resist composition for color filter and ink composition each using the pigment dispersion: заявл. 24.07.2012 : опубл. 31.01.2013 / T. Shintou, T. Ujifusa, M. Nakano [et al.].

105. Патент № WO2013015435A1. Magenta toner: заявл. 24.07.2012 : опубл. 31.01.2013 / M. Nakano, T. Shintou, Y. Tani [et al.].

106. Патент № WO2013015439A1. Magenta toner and method for producing the same: заявл. 24.07.2012 : опубл. 31.01.2013 / Y. Tani, M. Nakano, T. Ujifusa [et al.].

107. Патент № WO2013139006A1. Anthrapyridone fluorescent dye n-substituted in position 4, preparation method and use thereof: заявл. 21.03.2012 : опубл. 26.09.2013 / X. Peng, X. Qiang, J. Fan [et al.].

108. Патент № WO2014157516A1. Method for producing color filter, color filter and solid-state imaging element: заявл. 27.03.2014 : опубл. 02.10.2014 / Y. Takigawa, Y. Takigawa, T. Watanabe [et al.].

109. Патент № CN102634224A. A class of 4-N-substituted anthrapyridone fluorescent dyes, their preparation method and application: заявл. 21.03.2012 : опубл. 15.08.2012 / X. Peng, X. Qiang, J. Fan [et al.].

110. Benzanthrone compounds and antiviral uses thereof: заявл. 05.03.1997 : опубл. 11.09.1998 / M. R. Johnson, M.-C. Kang, A. G. Nemazany [et al.].

111. Dzieduszycka, M. Synthesis of 7-oxo-7H-naphtho[1,2,3-de]quinoline derivatives as potential anticancer agents active on multidrug resistant cell lines / M. Dzieduszycka, M. M. Bontemps-Gracz, B. Stefańska, [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2006. – Vol. 14, no. 9. – P. 2880-2886.

112. Zhang, X. Compound 225# inhibits the proliferation of human colorectal cancer cells by promoting cell cycle arrest and apoptosis induction / X. Zhang, L. He, Y. Li [et al.] // Oncology Reports. – 2024. – Vol. 51, no. 5. – P. 70

113. Tarasiuk, J. Anthrapyridones, a novel group of antitumour non-cross resistant anthraquinone analogues. Synthesis and molecular basis of the cytotoxic activity towards K562/DOX cells / J. Tarasiuk, B. Stefańska, I. Plodzich [et al.] // British Journal of Pharmacology. – 2002. – Vol. 135, no. 6. – P. 1513-1523.

114. Borowski, E. Strategies for overcoming ABC-transporters-mediated multidrug resistance (MDR) of tumor cells / E. Borowski, M. M. Bontemps-Gracz, A. Piwkowska // Acta Biochimica Polonica. – 2005. – Vol. 52, no. 3. – P. 609-627.

115. Nowak, R. Retaining cytotoxic activity of anthrapyridone CO1 against multidrug resistant cells is related to the ability to induce concomitantly apoptosis and lysosomal death of leukaemia HL60/VINC and HL60/DOX cells / R. Nowak, J. Tarasiuk // Journal of Pharmacy and Pharmacology. – 2013. – Vol. 65, no. 6. – P. 855-867.

116. Volynets, G. P. Identification of 3H-Naphtho[1,2,3-de]quinoline-2,7-diones as Inhibitors of Apoptosis Signal-Regulating Kinase 1 (ASK1) / G. P. Volynets, M. O. Chekanov, A. R. Synyugin [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2011. – Vol. 54, no. 8. – P. 2680-2686.

117. Allen, F. H. Nitroanthrapyridones / F. H. Allen, C. V. Wilson // The Journal of Organic Chemistry. – 1945. – Vol. 10, no. 6. – P. 594-602.

118. Казанков, М. В**.** α-Аминоантрахиноны: пери-эффекты, превращения в пери-конденсированные системы и синтезы на их основе : дис. д-ра хим. наук : 05.17.05 — технология продуктов тонкого органического синтеза. — М., 1983. — 328 с

119. Казанков, М. В. Влияние структурных факторов на образование и свойства ацетиламиноантрахинонов / М. В. Казанков, Л. Г. Гиндоман, М. Я. Гиндоман [и др.] // Журнал Органической Химии. – 1981. – т. 17, вып. 2. – С. 362-369.

120. Казанков, М. В. Взаимодействие антрапиридонов с нуклеофильными агентами / М. В. Казанков, В. Н. Уфимцев // Химия Гетероциклических Соединений. – 1972. – №3. – С. 373-377.

121. Казанков, М. В. Сужение гетероцикла в 1-диазоантрапиридоне / М. В. Казанков, Н. П. Макшанова, Е. Г. Кузнецова // Химия Гетероциклических Соединений. – 1977. – №8. – С. 1103-1105.

122. Казанков, М. В. К вопросу о взаимодействии диазосоединений с нуклеофильными реагентами / М. В. Казанков, Н. П. Макшанова // Журнал Органической Химии. – 1975. – т. 11, вып. 9. – С. 1987-1988.

123. Казанков, М. В. Строение и свойства солей антрапиридон-1-диазония / М. В. Казанков, Н. П. Макшанова // Журнал Органической Химии. – 1995. – т. 31, вып. 4. – С. 582-588.

124. Казанков, М. В. Оксазолоантрапиридины и их свойства / М. В. Казанков, Г. И. Пуца, Л. Л. Мухина // Химия Гетероциклических Соединений. – 1973. – №5. – С. 610-616.

125. Казанков, М. В. Синтез дихинолинантрацена и пирдоноантрахинолинов / М. В. Казанков, М. И. Бернадский, М. Я. Мустафина // Химия Гетероциклических Соединений. – 1984. – №7. – С. 962-964.

126. Казанков, М. В. Синтез пиридоноантрапиримидинов / М. В. Казанков, М. И. Бернадский // Химия Гетероциклических Соединений. – 1984. – №7. – С. 989-993.

127. Патент № 405893. Способ получения замещенных 1-аминоантрапиридонов: заявл. 03.09.1971 : опубл. 05.11.1973 / М. В. Казанков, Г. И. Пуца, Л. Л. Мухина.

128. Kazankov, M. V. Oxazoloanthrapyridines and their properties / M. V. Kazankov, G. I. Putsa, L. L. Mukhina // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1973. – Vol. 9. – P. 563–569.

129. Kazankov, M. V. Synthesis of anthradipyridone derivatives / M. V. Kazankov, G. I. Putsa // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1973. – Vol. 9. – P. 763–768.

130. Kazankov, M. V. Reaction of anthrapyridones with nucleophilic reagents / M. V. Kazankov, V. N. Ufimtsev // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1967. – Vol. 2. – P. 228-229.

131. Садченко, Л. С. α-(N-сульфоацетиламино)антрахиноны / Л. С. Садченко, В. И. Гудзенко // Журнал Органической Химии. – 1971. – т. 12, вып. 1. – С. 158-162.

132. Садченко, Л. С. α-(N-сульфоацетиламино)антрахиноны. II. Галоидирование / Л. С. Садченко, В. И. Гудзенко // Журнал Органической Химии. – 1974. – т. 10, вып. 2. – С. 350-354.

133. Садченко, Л. С. α-(N-сульфоацетиламино)антрахиноны. III. Превращения в щелочной среде / Л. С. Садченко, В. И. Гудзенко // Журнал Органической Химии. – 1974. – т. 10, вып. 4. – С. 838-841.

134. Садченко, Л. С. α-(N-сульфоацетиламино)антрахиноны. IV. Превращения в производные 1-аминоантрапиридона / Л. С. Садченко, В. И. Гудзенко // Журнал Органической Химии. – 1974. – т. 12, вып. 5. – С. 1106-1109.

135. Патент № 405890. Способ получения 1-антрапиридонсульфокислот: заявл. 25.10.1971: опубл. 05.11.1973 / В. И. Гудзенко, Л.С. Садченко.

136. Wang, A. Synthesis of bimetallic Cu_xNi_y nanoparticles for selective hydrogenation of 1-nitroanthraquinone with gaseous H_2 to 1-aminoanthraquinone / A. Wang, M. Liu, H. Yin [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – Vol. 601. – P. 125021.

137. Патент № EP0249969A2. Process for production of 1-aminoanthraquinone: заявл. 16.06.1987 : опубл. 23.12.1987 / N. Ikeda, N. Sugishima, Y. Fujii [et al.].

138. Патент № US4054586A. Process for preparing 1-aminoanthraquinone having high purity: заявл. 16.12.1975 : опубл. 18.10.1977 / Y. Hirai, K. Miyata, T. Osawa.

139. Патент № CN107722672A. Freeze-thaw resistant reactive dye and method for dyeing fiber material with the same: заявл. 10.10.2017 : опубл. 30.01.2018 / J. Li, X. Zhang, Y. Li [et al.].

140. Патент № US3284473A. 1-amino-4-hydroxy-2-phenoxy-anthraquinones: заявл. 24.04.1963 : опубл. 08.11.1966 / R. Visvanathan.

141. Патент № CN105237417A. Synthetic method for solvent violet 13: заявл. 17.09.2015 : опубл. 13.01.2016 / Jiangsu Daobo Chemical Co., Ltd. [et al.].

142. Arai, S. Amide Ion Formation and N-Alkylation of Aminoanthraquinones in the Presence of Potassium Hydroxide in Dimethyl Sulfoxide / S. Arai, S. Kato, M. Hida // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1985. – Vol. 58, no. 5. – P. 1458-1463.

143. Fisyuk, A. S. Camps reaction and related cyclizations / A. S. Fisyuk, A. S. Kostyuchenko, D. S. Goncharov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 56, no. 11. – P. 1863–1892.

144. Химия антрахинона / под ред. А. И. Королёва. — М. : Химия, 1969. — 194 с.

145. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей : учеб. пособие. — М. ; Л. : Гос. хим.-техн. изд-во (ОНТИ), 1934.

146. Коган И. М. Химия красителей : учеб. пособие. — 3-е изд. / под ред. А. И. Королёва. — М. : Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1956.

147. Industrial dyes : chemistry, properties, applications / ed. by K. Hunger. — Weinheim : Wiley-VCH, 2002. — 660 p.

148. Furlong P. J. Design and synthesis of novel sulphur containing anthracene-9,10-diones : dis. PhD — Swansea : University of Wales, Swansea, 2003. — 246 p.

149. Шапкин, В. П. Синтез труднодоступных антрапиридонов производных 1,4-диаминоантрахинона / В. П. Шапкин, С. И. Попов // Журнал Органической Химии. – 1980. – т. 16, вып. 1. – С. 230-231.

150. Sokolova, M. S. Acetylation of 1-amino-2-aryloxy-4-hydroxy-9,10-anthraquinones. Cyclization of N-acetyl derivatives of 1-amino-2-aryloxy-4-hydroxy-9,10-anthraquinones into 4-aryloxy-6-hydroxy-3H-naphtho[1,2,3-d,e]quinoline-2,7-diones / M. S. Sokolova, V. A. Beresnev, O. I. Kargina [et al.]// Russian Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Vol. 44, no. 11. – P. 1631-1635.

151. Патент № WO1998039287A1. Benzanthrone compounds and antiviral uses thereof: заявл. 05.03.1997 : опубл. 11.09.1998 / M. R. Johnson, M.-C. Kang, A. G. Nemazany [et al.].

152. Патент № US9136483B1. Thiophene fused azacoronenes: regioselective synthesis, self organization, charge transport, and its incorporation in conjugated polymers: заявл. 16.04.2015 : опубл. 15.09.2015 / Y. Liu, B. He.

153. Патент № US2439120A. 1-nitro-3-alkylanthrapyridone compounds and process for their preparation: заявл. 26.10.1946 : опубл. 06.04.1948 / C. V. Wilson

154. Sokolova, M. S. Synthesis of 1-Alkylamino-3H-naphtho[1,2,3-de]quinoline-2,7-diones / M. S. Sokolova, T. I. Lavrikova, L. M. Gornostaev // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 43, no. 4. – P. 625-627.

155. Lv, D. Synthesis and color properties of novel polymeric dyes based on grafting of anthraquinone derivatives onto O-carboxymethyl chitosan / D. Lv, J. Cui, Y. Wang [et al.] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – P. 33494-33501.

156. Bu, X. Synthesis and Cytotoxic Activity of 7-Oxo-7H-dibenz[f,ij]isoquinoline and 7-Oxo-7H-benzo[e]perimidine Derivatives / X. Bu, L. W. Deady, G. J. Finlay [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2001. – Vol. 44, no. 12. – P. 2004-2014.

157. Патент № WO2013139056A1. Fuchsin dye, preparation method and use thereof: заявл. 10.04.2012 : опубл. 26.09.2013 / X. Peng, S. Li, J. Wu [et al.]

158. Bui, Ch. T. One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of 3,4-Disubstituted 2-Quinolinones / Ch. T. Bui // Synthetic Communications. – 2014. – Vol. 44, no. 8. – P. 1122-1127.

159. Ayer, M. Some new 2,8-disubstituted-1,7-dicyano-3,9-diazaperylenes / M. Ayer, R. S. Bolli, A. S. R. Chesman [et al.] // Arkivoc. – 2022. – Part iv, P. 24–45.

160. Li, J. Efficient fabrication of highly ordered mesoporous niobium–titanium mixed oxides and their catalytic performance / J. Li, Y. Wang, S. Chen [et al.] // Chemistry of Materials. – 2014. – Vol. 26, no. 18. – P. 5170–5178.

161. Simon, M. S. Red Dyes of the Azabenzanthrone Series. 1-Substituted 2-Keto-3-alkyl-6-alkylamino-3-azabenzanthrones / M. S. Simon, J. B. Rogers // The Journal of Organic Chemistry. – 1961. – Vol. 26, no. 11. – P. 4352-4359.

162. Etukala, J. R. Synthesis of 1-(phenylsulfanyl/phenoxy)-3H-naptho[1,2,3-de]quinoline-2,7-diones / J. R. Etukala, S. K. Vodnala, M. J. Uddin [et al.] // Heteroatom Chemistry. – 2008. – Vol. 19, no. 2. – P. 221-225.

163. Goncharov, D. S. Regioselective synthesis of pyrano[2,3-c]pyridin-2-ones via intramolecular cyclization / D. S. Goncharov, I. V. Kulakov, A. S. Fisyuk // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 43, no. 4. – P. 529–535.

164. Kazankov, M. V. Synthesis of 1-aminoanthrapyridones and their derivatives / M. V. Kazankov, G. I. Putsa, L. L. Mukhina // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1972. – Vol. 8, no. 12. – P. 1498-1501.

165. Kazankov, M. V. Synthesis and reactions of anthracene-fused N-heterocycles / M. V. Kazankov, G. I. Putsa // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1973. – Vol. 9. – P. 601–607.

166. Красовицкий, Б. М. Препаративная химия органических люминофоров / Б. М. Красовицкий, Л. М. Афанасиади. – Харьков : Фолио, 1997. – 208 с. – ISBN 966-03-0193-6.

167. Kumar, A. A Naphthoquinoline-Dione-Based Cu^{2+} Sensing Probe with Visible Color Change and Fluorescence Quenching in an Aqueous Organic Solution / A. Kumar, P. S. Chae // Molecules. – 2024. – Vol. 29, no. 4. – P. 808.

168. Герасименко, Ю. В. Синтез труднодоступных антрапиридонов производных 1,4-диаминоантрахинона / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина // Журнал Органической Химии. – 1984. – т. 20, вып. 5. – С. 1078-1083.

169. Elizbarashvili, E. Novel method for N-alkylation of a pyridone ring / E. Elizbarashvili, I. Lagvilava, N. Ghonghadze // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2006. – Vol. 41, no. 12. – P. 1492-1493.

170. Kazankov, M. V. Researches on anthrapyridones / M. V. Kazankov, V. N. Ufimtsev // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1967. – Vol. 2. – P. 227.

171. Tatke, D. R. Nucleophilic substitution reactions of azabenzanthrone derivatives / D. R. Tatke, S. Seshadri // Dyes and Pigments. – 1986. – Vol. 7, no. 2. – P. 153-158.

172. He, B. A divergent route to core- and peripherally functionalized diazacoronenes that act as colorimetric and fluorescence proton sensors / B. He, J. Dai, D. Zherebetskyy, T. L. Chen [et al.] // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6. – P. 3180-3186.

173. Deady, L. W. Tetracycle Formation from the Reaction of Acetophenones with 1-Aminoanthraquinone, and Further Annulation of Pyridine and Diazepine Rings / L. W. Deady, C. L. Smith // Austraflian Journal of Chemistry. – 2003. – Vol. 56, no. 12. – P. 1219-1224.

174. Резниченко, С. В. Производные 6Н-Антра[1,9,8-c,d,e,f]-2,7-нафтиридина / С. В. Резниченко, С. И. Попов, Н. С. Докунихин // Химия Гетероциклических Соединений. – 1974. – №5. – С. 679-681.

175. Резниченко, С. В. Новые примеры 1,9,8-конденсаций 1,8-дизамещенных антрахинона / С. В. Резниченко, С. И. Попов // Журнал Органической Химии. – 1977. – т. 13, вып. 5. – С. 1126-1127.

176. Jiang, Y. Organic tetraazacoronene and diazaolympicene dyes: Effects of conjugated structures and substituents on their energy levels and single-crystal stacking motifs / Y. Jiang, Z. Tong, X. Li, J. Liu [et al.] // Dyes and Pigments. – 2023. – Vol. 210. – P. 110969.

177. Герасименко, Ю. Е. Синтез и фотохромизм феноксипроизводных антра- и нафтаценопиридонов / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко // Журнал Органической Химии. – 1982. – т. 18, вып. 5. – С. 1039-1043.

178. Герасименко, Ю. Е. Некоторые антра- и нафтаценопиридоны и пиридины, их таутомерия и фотохромизм / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина // Журнал Органической Химии. – 1984. – т. 20, вып. 5. – С. 1078-1083.

179. Каргина, О. И. Фотоарилотропия 5-арилоксинафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-онов в дезаэрированных растворах / О. И. Каргина, Е. А. Притчина, О. И. Фоминых [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 74, № 5. – С. 1–13.

180. Martyanov, T. P. Crown-containing naphtha- and anthraquinones: synthesis and complexation with alkali and alkaline-earth metal cations / T. P. Martyanov, E. N. Ushakov, V. A. Savelyev [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2012. - Vol. 61, no. 12. – P. 2282–2294.

181. Литвинов, В. А. Синтез и изучение свойств фотохромных материалов на основе производных антрахинона / В. А. Литвинов, Л. С. Клименко // Вестник Югорского государственного университета. – 2016. – Вып. 3 (42). – С. 12–29.

182. Zaitsev, B. E. Electronic absorption spectra of anthrapyridone derivatives / B. E. Zaitsev, T. A. Mikhailova, M. V. Kazankov // Journal of Applied Spectroscopy. – 1977. – Vol. 27, no. 6. – P. 1556-1561.

183. Zhdamarov, O. S. Electrochemical characteristics of anthrapyridone and its derivatives / O. S. Zhdamarov, B. E. Zaitsev, T. A. Mikhailova [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1976. – Vol. 12. – P. 1147-1150

184. Qiang, X. Preparation and folic acid conjugation of fluorescent polymer nanoparticles for cancer cell targeting / X. Qiang, T. Wu, J. Fan [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – P. 16078-16083.

185. Duan, R. From anthraquinone to heterocoronene as stable red chromophore / R. Duan, D. Schollmeyer, K. Müllen [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 6, no. 6. – P. 1334-1337.

186. Патент № CN115947727A. A kind of preparation method and application of azaolympene dye molecule: заявл. 02.09.2022 : опубл. 11.04.2023 / S. Dong, R. Duan, Y. Jiang [et al.].

187. Hattori, M. Dyes, Anthraquinone / M. Hattori // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

188. Патент № US1966125A**.** Production of amino-acylaminoanthraquinones : заявл. 03.11.1932 : опубл. 10.07.1934 / H. W. Schwechten, R. Neeff.

189. Goncharov, D. S. Reaction of N-(3-oxoalkenyl)chloroacetamides with sodium p-toluenesulfinate – synthesis of 3-tosylpyridin-2(1H)-ones / D. S. Goncharov, I. V. Kulakov, A. S. Fisyuk // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Vol. 53, no. 12. – P. 1335-1339.

190. Chernenko, S. A. Synthesis of 1-Substituted 3*H*-Naphtho[1,2,3-*de*]quinoline-2,7-diones / S. A. Chernenko, A. L. Shatsauskas, A. S. Kostyuchenko, A. S. Fisyuk // Doklady Chemistry. – 2022. – Vol. 506. – P. 202-210.

191. Carbajo, J. Solvatochromism and electrophilicity / J. Carbajo, A. Bolívar, M. Domínguez [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 514, no. 4–6. – P. 267-273.

192. Danylchuk, D. I. Targeted solvatochromic fluorescent probes for imaging lipid order in organelles under oxidative and mechanical stress / D. I. Danylchuk, P. H. Jouard, A. S. Klymchenko // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Vol. 143. – P. 912–924

193. Klymchenko, A. S. Fluorescent probes for lipid membranes: from the cell surface to organelles / A. S. Klymchenko // Accounts of Chemical Research. – 2023. – Vol. 56, no. 1. – P. 1–12.

194. Tanaka, T. Fluorescent solvatochromic probes for long-term imaging of lipid order in living cells / T. Tanaka, A. Matsumoto, A. S. Klymchenko [et al.] // Advanced Science. – 2024. – Vol. 11. – P. 2309721.

195. Yoshihara, T. Visualization of lipid droplets in living cells and fatty livers of mice based on the fluorescence of π-extended coumarin using fluorescence lifetime imaging microscopy / T. Yoshihara, R. Maruyama, S. Shiozaki [et al.] // Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 92. – P. 4996–5003.

196. Shynkar, V. V. Fluorescent biomembrane probe for ratiometric detection of apoptosis / V. V. Shynkar, A. S. Klymchenko, C. Kunzelmann [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – P. 2187–2193.

197. Tursynova, N. The photoinactivation of pathogenic bacteria using synthesized benzodioxole-BODIPY dyes / N. Tursynova, I. H. Maliszewska, K. Jóźwiak [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2024. – Vol. 450. – P. 115474.

198. Piękoś, P. Solvatochromic and biological studies of new meso-benzodioxole-BODIPY-2-Schiff dye / P. Piękoś, I. H. Maliszewska, N. Tursynova [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 413. – P. 126008.

199. Estévez, L. Structural and spectroscopic studies of two 1,3-benzothiazole tautomers with potential antimicrobial activity in different media. Prediction of their reactivities / L. Estévez, M. Parajó, T. Ribeiro [et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. – 2015. – Vol. 1059. – P. 1-10.

200. Blagg, J. Choose and use your chemical probe wisely to explore cancer biology / J. Blagg, P. Workman // Cancer Cell. – 2017. – Vol. 32. – P. 9–25.

201. Klymchenko, A. S. Fluorescent probes for lipid rafts: from model membranes to living cells / A. S. Klymchenko, R. Kreder // Chemistry & Biology. – 2014. – Vol. 21. – P. 97–113.

202. Wagh, S. B. Lessons in organic fluorescent probe discovery / S. B. Wagh, V. A. Maslivetc, J. J. La Clair [et al.] // ChemBioChem. – 2021. – Vol. 22. – P. 3109–3139.

203. OECD. Test No. 117: Partition coefficient (n-octanol/water), HPLC method // OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. – Paris: OECD Publishing, 2022.

204. Allen, C. F. H. Azabenzanthrenes / C. F. H. Allen, D. M. Burness, F. W. S. Spangler // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – Vol. 2. – New York: Wiley, 1953. – P. 181–245.

205. Rakumitsu, K. Synthesis, crystal structure, and properties of methylsubstituted coronene amide analogue // Nakamura, Y., Nishihara, T., [et al.] // RSC Advances. Royal Society of Chemistry. – 2022. – Vol. 12, № 40. – P. 26411-26417.

206. Kumar Dutta, A. Aromatic Architectures. Zurich: University of Zurich. – 2013. – P. – 162.

207. Naghavi, S.S. Theoretical study of new acceptor and donor molecules based on polycyclic aromatic hydrocarbons // Tosatti, E., Fabrizio, M., [et al.] // Journal of Molecular Spectroscopy. Academic Press. – 2011. – Vol. 265, № 2. – P. 95-101. 95-101.

208. Zabula, A.V. Structural Perspective on Aggregation of Alkali Metal Ions with Charged Planar and Curved Carbon π-Surfaces // Petrukhina, M.A. // Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press. – 2013. – Vol. 61. – P. 375-462.

209. Jiang, W. Heteroarenes as high performance organic semiconductors // Li, Y., Wang, Z. // Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry. – 2013. – Vol. 42, № 14. – P. 6113-6127.

210. Kurowska, A. Symmetrically Disubstituted Bithiophene Derivatives of 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, and 1,2,4-Triazole – Spectroscopic, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Properties / A. Kurowska, A. S. Kostyuchenko, P. Zassowski [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, no. 43. – P. 25176-25189.

211. Pron, A. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques / A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39, no. 7. – P. 2577-2632.

212. Doron, A. Amperometric transduction and amplification of optical signals recorded by a phenoxynaphthacenequinone monolayer electrode: photochemical and pH-gated electron transfer / A. Doron, M. Portnoy, M. Lion-Dagan [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – Vol. 118, no. 37. – P. 8937–8944.

213. Doron, A. An electroactive photoisomerizable monolayer-electrode: a command surface for the amperometric transduction of recorded optical signals / A. Doron, E. Katz, M. Portnoy, [et al.] // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1996. – Vol. 35, no. 13–14. – P. 1535–1537.

214. Myles, A. J. Controlling photoinduced electron transfer within a hydrogen-bonded porphyrin–phenoxynaphthacenequinone photochromic system / A. J. Myles, N. R. Branda // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 123, no. 1. – P. 177–178.

215. Jia, L. A new tetrathiafulvalene–phenoxynaphthacenequinone dyad: switching on the intramolecular electron transfer with UV light irradiation and metal ion coordination / L. Jia, G. Zhang, D. Zhang [et al.] // Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47, no. 1. – P. 322–324.

216. Yang, Z. Super-resolution fluorescent materials: an insight into design and bioimaging applications / Z. Yang, A. Sharma, J. Qi [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2016. – Vol. 45, no. 17. – P. 4651–4667.

217. Blom, H. STED microscopy: increased resolution for medical research? / H. Blom, H. Brismar // Journal of Internal Medicine. – 2014. – Vol. 276, no. 6. – P. 560–578.

218. Nienhaus, K. Fluorescent proteins for live-cell imaging with super-resolution / K. Nienhaus, G. U. Nienhaus // Chemical Society Reviews. – 2014. – Vol. 43, no. 4. – P. 1088–1106.

219. Poltavtsev, I. D. 1-Phenoxyanthrapyridone as an Arylotropy-Based Photochromic System / I. D. Poltavtsev, S. A. Chernenko, I. A. Ushakov [et al.] // Organic Letters. – 2025. – Vol. 27 (48). – P. 13235-13239.

220. Lvov, A. G. Revisiting peri-aryloxyquinones: from a forgotten photochromic system to a promising tool for emerging applications / A. G. Lvov, L. S. Klimenko, V. N. Bykov [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, no. 11.

221. Герасименко, Ю. Е. 1-Феноксиантрахинон — представитель фотохромных соединений нового типа / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1971. – Т. 16, № 1. – С. 105.

222. Olzmann, J. A. Dynamics and functions of lipid droplets / J. A. Olzmann, P. Carvalho // Nature Reviews Molecular Cell Biology. – 2019. – Vol. 20. – P. 137–155.

223. Ohsaki, Y. Open questions in lipid droplet biology / Y. Ohsaki, M. Suzuki, T. Fujimoto // Chemistry & Biology. – 2014. – Vol. 21. – P. 86–96.

224. Martin, S. Lipid droplets: a unified view of a dynamic organelle / S. Martin, R. G. Parton // Nature Reviews Molecular Cell Biology. – 2006. – Vol. 7. – P. 373–378.

225. Onal, G. Lipid droplets in health and disease / G. Onal, O. Kutlu, D. Gozuacik [et al.] // Lipids in Health and Disease. – 2017. – Vol. 16. – P. e128.

226. Walther, T. C. Lipid droplets and cellular lipid metabolism / T. C. Walther, R. V. Farese // Annual Review of Biochemistry. – 2012. – Vol. 81. – P. 687–714.

227. Shyu, P. Dropping in on lipid droplets: insights into cellular stress and cancer / P. Shyu, X. F. A. Wong, K. Crasta [et al.] // Bioscience Reports. – 2018. – Vol. 38. – P. e20180764225.

228. Zhang, Z. Lipophagy and liver disease: new perspectives to better understanding and therapy / Z. Zhang, Z. Yao, Y. Chen [et al.] // Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2018. – Vol. 97. – P. 339–348.

229. Greenspan, P. Nile red: a selective fluorescent stain for intracellular lipid droplets / P. Greenspan, E. P. Mayer, S. D. Fowler // Journal of Cell Biology. – 1985. – Vol. 100, no. 3. – P. 965–973.

230. Listenberger, L. L. Fluorescent detection of lipid droplets and associated proteins / L. L. Listenberger, D. A. Brown // Current Protocols in Cell Biology. – 2007. – Vol. 35. – P. e24.

231. Gocze, P. M. Factors underlying the variability of lipid droplet fluorescence in MA-10 Leydig tumor cells / P. M. Gocze, D. A. Freeman // Cytometry. – 1994. – Vol. 17. – P. 151–158.

232. Spangenburg, E. E. Use of BODIPY (493/503) to visualize intramuscular lipid droplets in skeletal muscle / E. E. Spangenburg, S. J. P. Pratt, L. M. Wohlers [et al.] // Journal of Biomedicine and Biotechnology. – 2011. – P. e598358.

233. Chernenko, S. A. 1-Alkylamino-3*H*-naphtho[1,2,3-*de*]quinoline-2,7-diones. Visualization of lipid droplets in living cells / S. A. Chernenko, A. L. Shatsauskas, Y. V. Shatalin [et al.] // Dyes and Pigments. – 2025. – Vol. 233. – P. 112541–112550.

234. Wu, D. Recent progress in the development of organic dye based near-infrared fluorescence probes for metal ions / D. Wu, L. Chen, W. Lee [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – Vol. 354. – P. 74–97.

235. Slassi, S. Spectroscopic study of metal ion interaction with organic systems / S. Slassi, M. Aarjane, A. El-Ghayoury [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2019. – Vol. 215. – P. 348–353. – DOI: 10.1016/j.saa.2019.02.099.

236. Xue, Q. Copper metabolism in cell death and autophagy / Q. Xue, R. Kang, D. J. Klionsky [et al.] // Autophagy. – 2023. – Vol. 19. – P. 2175–2195.

237. Matés, J. M. Roles of dioxins and heavy metals in cancer and neurological diseases using ROS-mediated mechanisms / J. M. Matés, J. A. Segura, F. J. Alonso [et al.] // Free Radical Biology and Medicine. – 2010. – Vol. 49. – P. 1328–1341.

238. Albalawi, S. A. The possible mechanisms of Cu and Zn in the treatment and prevention of HIV and COVID-19 viral infection / S. A. Albalawi, R. A. Albalawi, A. A. Albalawi [et al.] // Biological Trace Element Research. – 2024. – Vol. 202. – P. 1524–1538.

239. Falcone, E. Extracellular Cu^{2+} pools and their detection: from current knowledge to next-generation probes / E. Falcone, M. Okafor, N. Vitale [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – Vol. 433. – P. 213727.

240. Qu, W. Exploring the binding interaction between copper ions and Candida rugosa lipase / W. Qu, D. Yuan, L. Zhao [et al.] // Toxicology Research. – 2018. – Vol. 7. – P. 1100–1107.

241. Tapiero, H. Trace elements in human physiology and pathology: copper / H. Tapiero, D. M. Townsend, K. D. Tew [et al.] // Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2003. – Vol. 57. – P. 386–398.

242. Liu, Y. Copper regulation of immune response and potential implications for treating orthopedic disorders / Y. Liu, J. Zhu, L. Xu [et al.] // Frontiers in Molecular Biosciences. – 2022. – Vol. 9. – P. 1065265.

243. Cheng, F. Relationship between copper and immunity: the potential role of copper in tumor immunity / F. Cheng, G. Peng, Y. Lu [et al.] // Frontiers in Oncology. – 2022. – Vol. 12. – P. 1019153.

244. Montes, S. Copper and copper proteins in Parkinson’s disease / S. Montes, S. Rivera-Mancía, A. Diaz-Ruiz [et al.] // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. – 2014. – Vol. 2014. – P. 147251.

245. Atrian-Blasco, E. Mutual interference of Cu and Zn ions in Alzheimer’s disease / E. Atrian-Blasco, P. González, A. Santoro [et al.] // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – P. 12750–12759.

246. Hirayama, T. Near-infrared fluorescent sensor for in vivo copper imaging in a murine Wilson disease model / T. Hirayama, G. C. Van de Bittner, L. W. Gray [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2012. – Vol. 109. – P. 2228–2233.

247. Kaler, S. G. ATP7A-related copper transport diseases: emerging concepts and future trends / S. G. Kaler // Nature Reviews Neurology. – 2011. – Vol. 7. – P. 15–29.

248. Xiang, Y. Integrative omics analyses reveal the effects of copper ions on salvianolic acid biosynthesis / Y. Xiang, X. Wang, W. Song [et al.] // Frontiers in Plant Science. – 2021. – Vol. 12. – P. 746117.

249. López-Lima, D. The bi-functional role of copper nanoparticles in tomato: effective treatment for Fusarium wilt and plant growth promoter / D. López-Lima, A. I. Mtz-Enríquez, G. Carrión [et al.] // Scientia Horticulturae. – 2021. – Vol. 277. – P. 109810.

250. Jonak, C. Heavy metal stress: activation of distinct mitogen-activated protein kinase pathways by copper and cadmium / C. Jonak, H. Nakagami, H. Hirt // Plant Physiology. – 2004. – Vol. 136. – P. 3276–3283.

251. McBride, M. B. Copper and zinc aging in soils for a decade: changes in metal extractability and phytotoxicity / M. B. McBride, M. Cai // Environmental Chemistry. – 2016. – Vol. 13. – P. 160–167.

252. Guidelines for drinking-water quality : fourth edition incorporating the first addendum / World Health Organization. — Geneva : World Health Organization, 2017.

253. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества**.** — Введ. 01.01.2002. — М. : Минздрав России, 2001.

254. Karimi, M. Modified nanoporous stir bar for simultaneous determination of Cu(II) and Cd(II) ions in natural samples / M. Karimi, F. Aboufazeli, Z. Zhad [et al.] // Polish Journal of Chemical Technology. – 2013. – Vol. 15. – P. 86–93.

255. Ma, X. Direct determination of Cu^{2+} based on the electrochemical catalytic reaction of Fe^{3+}/Cu^{2+} / X. Ma, K. Qian, M. Kandawa-Schulz [et al.] // Electroanalysis. – 2020. – Vol. 32. – P. 620–625.

256. Lin, M. Electrochemical detection of copper ion using a modified copolythiophene electrode / M. Lin, M. S. Cho, W. S. Choe [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54. – P. 7012–7017.

257. Hsieh, M. Y. Magnetic nanoprobes for rapid detection of copper ion in aqueous environment by surface-enhanced Raman spectroscopy / M. Y. Hsieh, P. J. Huang // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 921–928.

258. Wei, Y. Twisted fiber SPR sensor for copper ion detection / Y. Wei, Z. Ran, C. Liu [et al.] // Optik. – 2022. – Vol. 271. – P. 170208.

259. Yang, H. Rapid immunological detection of copper ions using fluorescence immunochromatography / H. Yang, L. Q. Cheng, K. R. Kang [et al.] // Food and Agricultural Immunology. – 2019. – Vol. 30. – P. 60–73.

260. Chowdhury, S. Review on recent advances in metal ions sensing using different fluorescent probes / S. Chowdhury, B. Rooj, A. Dutta [et al.] // Journal of Fluorescence. – 2018. – Vol. 28. – P. 999–1021.

261. Li, L. J. Recent progress in fluorescent probes for metal ion detection / L. J. Li, J. H. Wang, S. H. Xu [et al.] // Frontiers in Chemistry. – 2022. – Vol. 10. – P. 875241.

262. Yan, L. Q. Recent progress in fluorescent probes for Cu^{2+} based on small organic molecules / L. Q. Yan, K. Y. Bao, X. J. Xu [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2024. – Vol. 1316. – P. 139100.

263. Stanila, A. Spectroscopic studies of some copper(II) complexes with amino acids / A. Stanila, A. Marcu, D. Rusu [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2007. – Vol. 834–836. – P. 364-368.

264. Guo, Z. Q. Highly selective visual detection of Cu(II) utilizing intramolecular hydrogen-bond-stabilized merocyanine in aqueous buffer solution / Z. Q. Guo, W. Q. Chen, X. M. Duan // Organic Letters. – 2010. – Vol. 12. – P. 2202–2205.

265. Peng, X. Colorimetric and ratiometric fluorescence sensing of fluoride: tuning selectivity in proton transfer / X. Peng, Y. Wu, J. Fan [et al.] // Journal of Organic Chemistry. – 2005. – Vol. 70. – P. 10524–10531.

266. Khan, T. A. Screening of biologically important Zn^{2+} by a chemosensor with fluorescent turn-on/off mechanism / T. A. Khan, M. Sheoran, V. N. Raj [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – Vol. 189. – P. 176–182.

267. Sengupta, P. A phenolic acid-based colourimetric ‘naked-eye’ chemosensor for the rapid detection of Cu(II) ions / P. Sengupta, A. Ganguly, A. Bose // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – Vol. 198. – P. 204–211.

268. Basurto, S. Simple 1-dicyanomethylene-2-chloro-3-aminoindene push–pull chromophores: applications in cation and anion sensing / S. Basurto, D. Miguel, D. Moreno [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2010. – Vol. 8. – P. 552–558.

269. Lin, Q. Colorimetric chemosensor and test kit for detection copper ions in aqueous solution with specific selectivity and high sensitivity / Q. Lin, P. Chen, J. Liu [et al.] // Dyes and Pigments. – 2013. – Vol. 98. – P. 100–105.

270. Trevino, K. M. Highly sensitive and selective spiropyran-based sensor for Cu^{2+} quantification / K. M. Trevino, B. K. Tautges, R. Kapre [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – P. 10776–10789.

271. Mohammadi, A. A simple pyrimidine-based colorimetric and fluorescent chemosensor for sequential detection of Cu^{2+} and cyanide ions and its application in real samples / A. Mohammadi, Z. Ghasemi // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Vol. 228. – P. 117730.

272. Peralta-Domínguez, D. A Schiff-base derivative used as sensor of copper through colorimetric and surface-plasmon-resonance techniques / D. Peralta-Domínguez, M. Rodriguez, G. Ramos-Ortiz [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 225. – P. 221–227.

273. Chernenko, S. A. Anthrapyridone-based amino acids as colorimetric probes for Cu^{2+} ion determination / S. A. Chernenko, T. Y. Zheleznova, A. L. Shatsauskas [et al.] // Analytical Methods. – 2025. – Vol. 17. – P. 8779–8789.

274. Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) / A. M. Brouwer // Pure and Applied Chemistry. – 2011. – Vol. 83, no. 12. – P. 2213-2228.

275. Williams, A. T. R. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer / A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller // The Analyst. – 1983. – Vol. 108, no. 1290. – P. 1067.

276. Титце, Л. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Л. Титце, Т. Айхер; перевод с нем. – М.: Мир. – 1999. – С. 704.

277. Патент № US1966125A. Production of amino-acylaminoanthraquinones : заявл. 03.11.1932 : опубл. 10.07.1934 / H. W. Schwechten, R. Neeff.

278. Ammar, Y. A. Chemistry of 2,3-Dichloroquinoxalines / Y. A. Ammar, A. G. Al-Sehemi, A. M. Sh. El-Sharief [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2009. – Vol. 184, no. 3. – P. 660-698.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Фотографии растворов

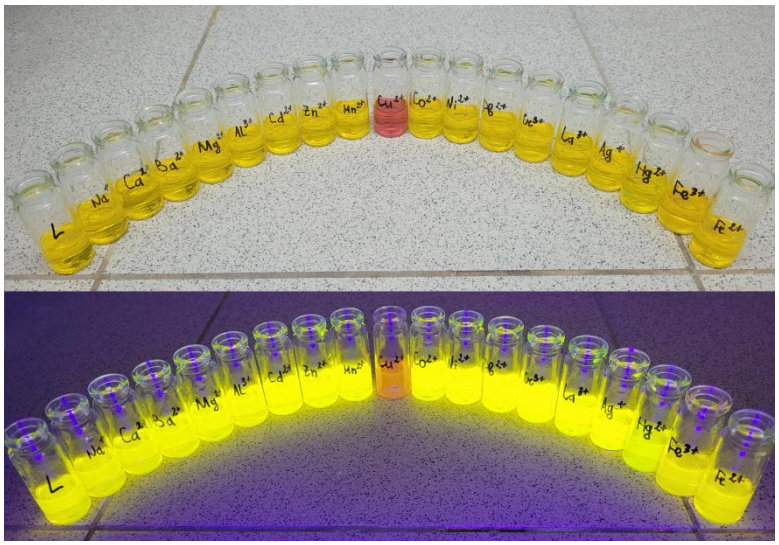


Рис. П1.1 Изменение окраски и флуоресценции соединения **43** (200 мкМ) при добавлении различных катионов металлов (200 мкМ), pH=7.4.

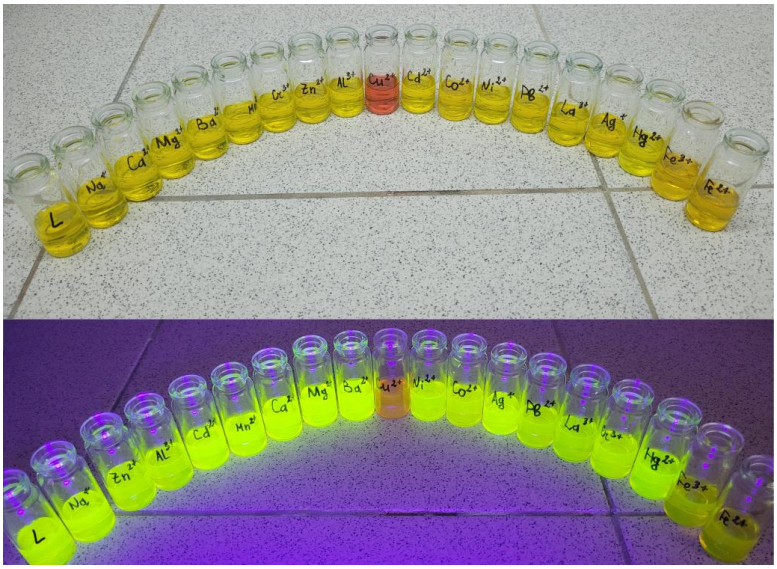


Рис. П1.2 Изменение окраски и флуоресценции соединения **44** (200 мкМ) при добавлении различных катионов металлов (200 мкМ), pH=7.4

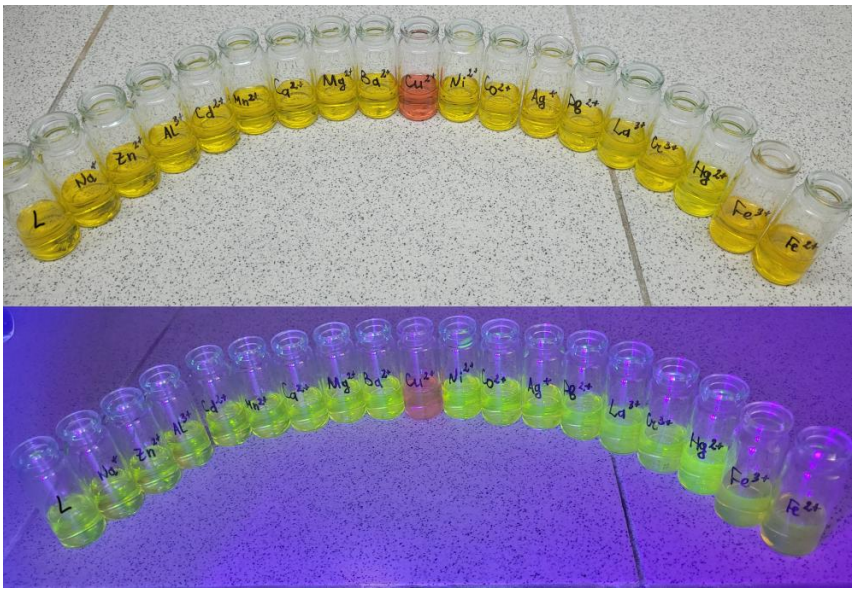


Рисунок П1.3. Изменение окраски и флуоресценции соединения **45** (200 мкМ) при добавлении различных катионов металлов (200 мкМ), pH=7.4

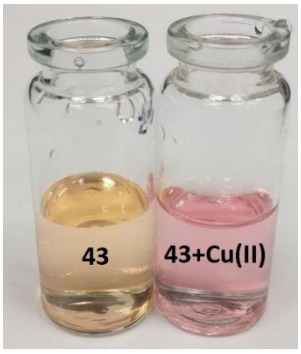


Рисунок П1.4. Растворы аминокислоты **43** (20 мкМ) в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} (20 мкМ), pH 11.9

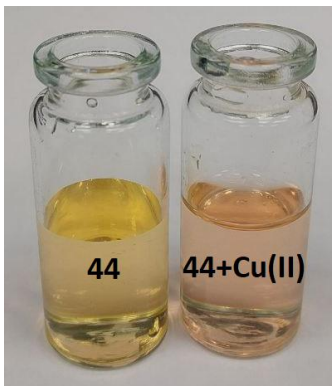


Рисунок П1.5. Растворы аминокислоты **44** (20 мкМ) в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} (20 мкМ), pH 11.9

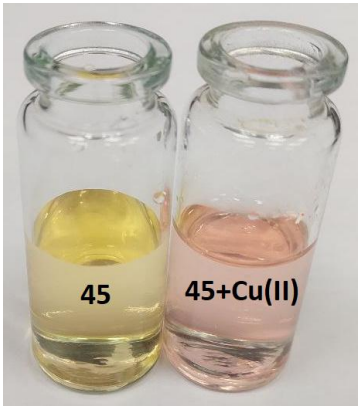


Рисунок П1.6. Растворы аминокислоты **45** (20 мкМ) в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} (20 мкМ), pH 11.9

2. Исследование комплексообразования

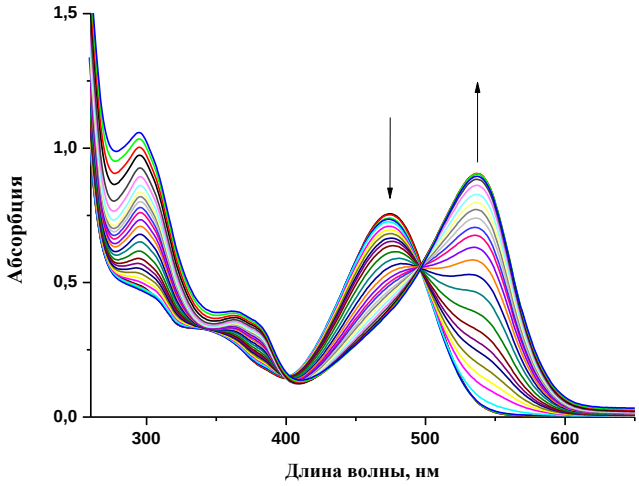


Рисунок П2.1. Спектры поглощения соединения **43** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

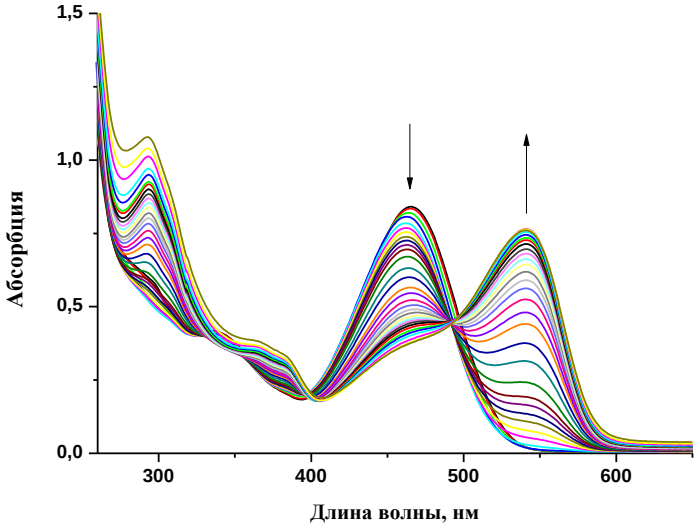


Рисунок П2.2. Спектры поглощения соединения **44** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

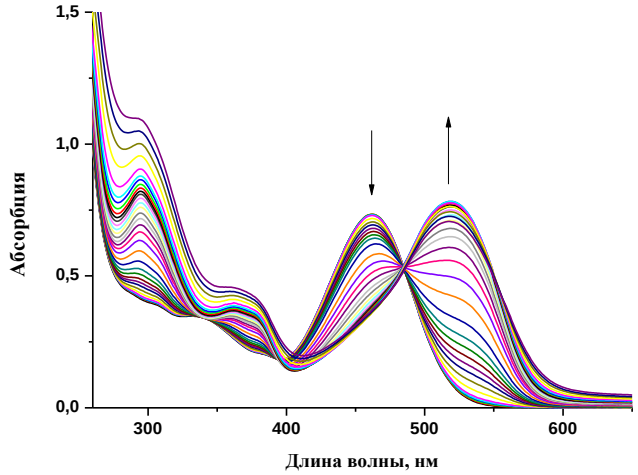


Рисунок П2.3. Спектры поглощения соединения **45** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

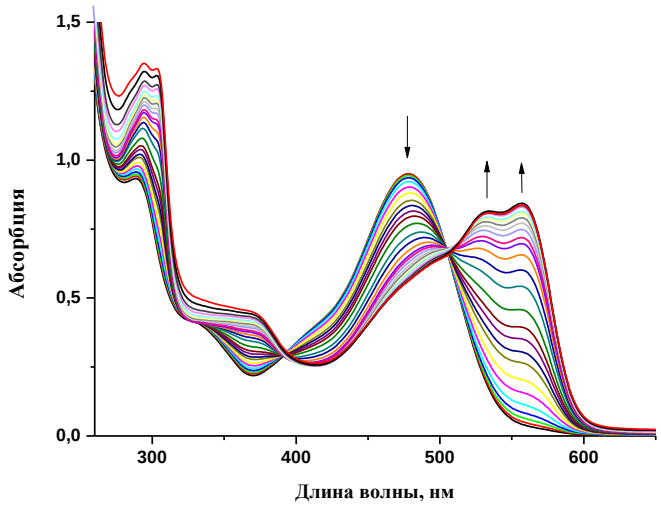


Рисунок П2.4. Спектры поглощения соединения **42** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

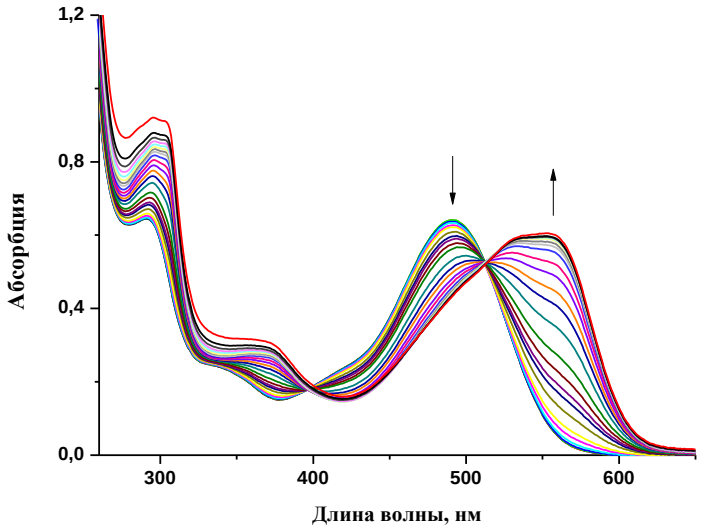


Рисунок П2.5. Спектры поглощения соединения **43** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

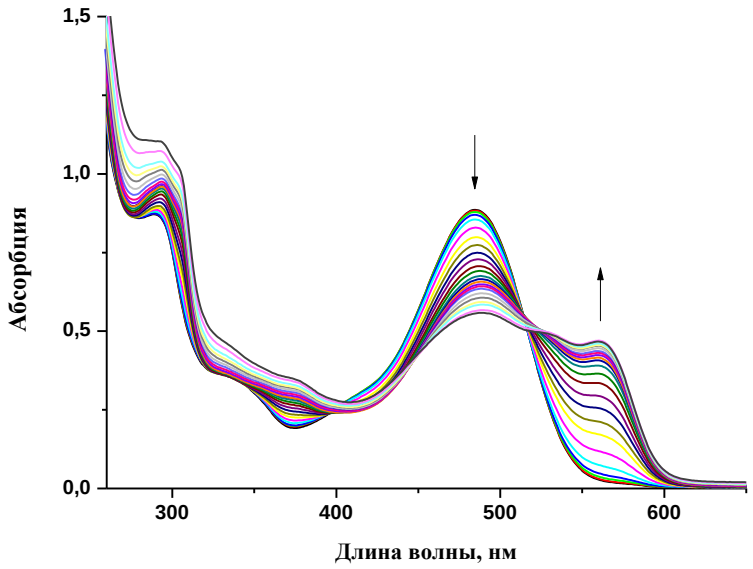


Рисунок П2.6. Спектры поглощения соединения **44** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

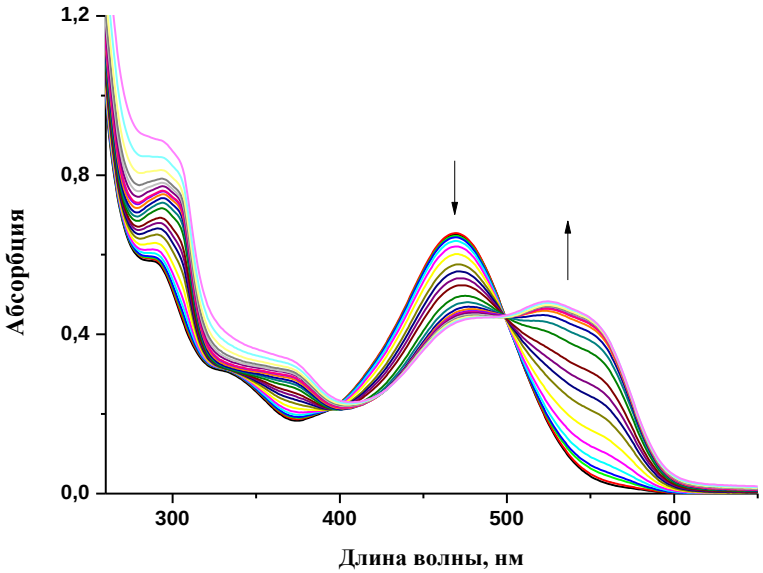


Рисунок П2.7. Спектры поглощения соединения **45** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

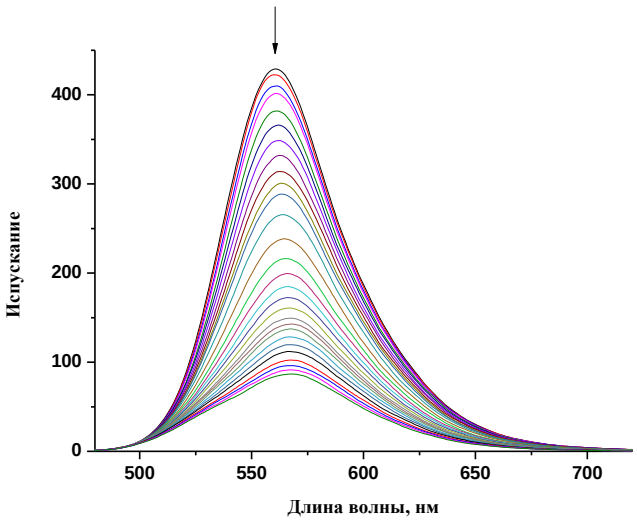


Рисунок П2.8. Спектры флуоресценции соединения **43** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

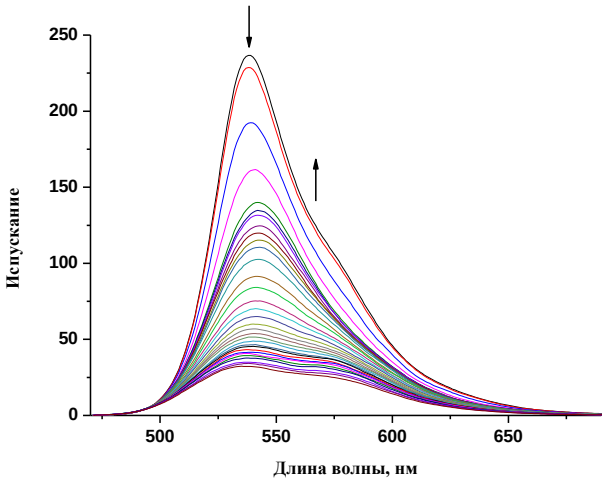


Рисунок П2.9. Спектры флуоресценции соединения **44** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

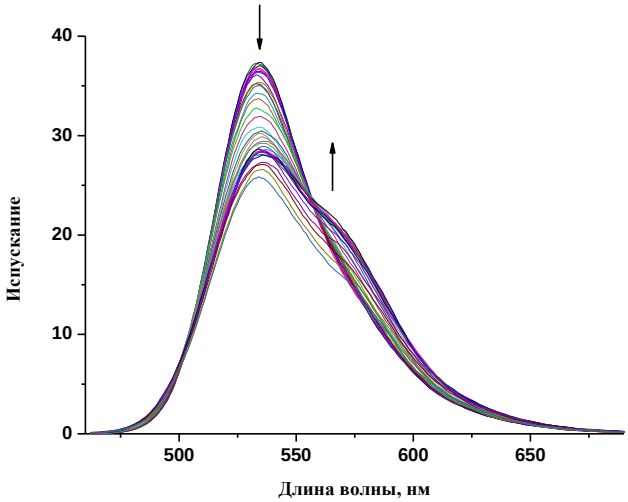


Рисунок П2.10. Спектры флуоресценции соединения **44** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

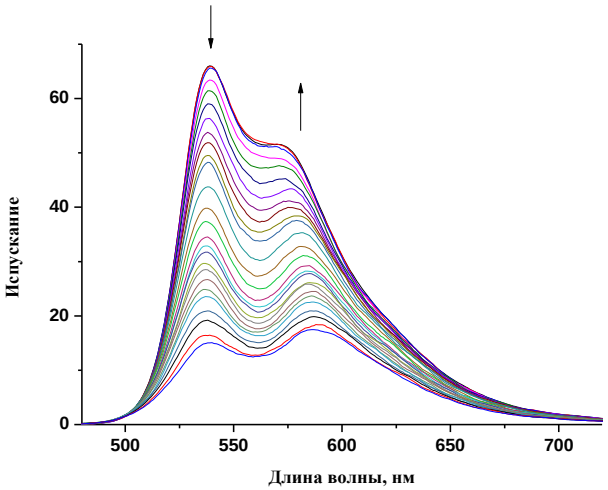


Рисунок П2.11. Спектры флуоресценции соединения **42** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

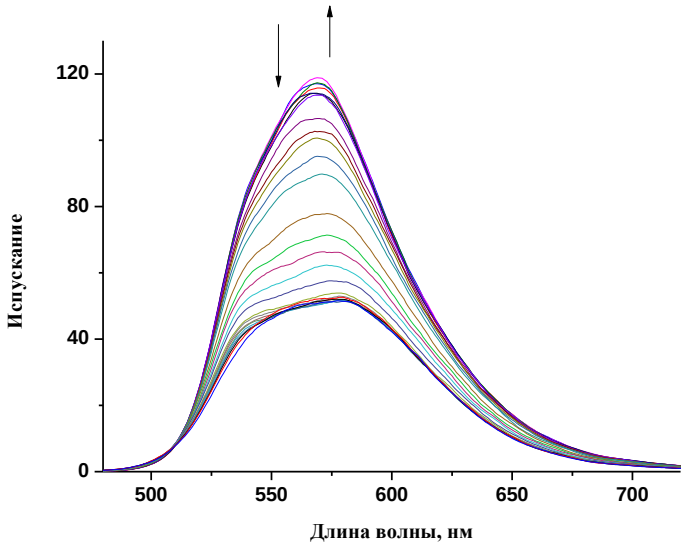


Рисунок П2.12. Спектры флуоресценции соединения **43** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

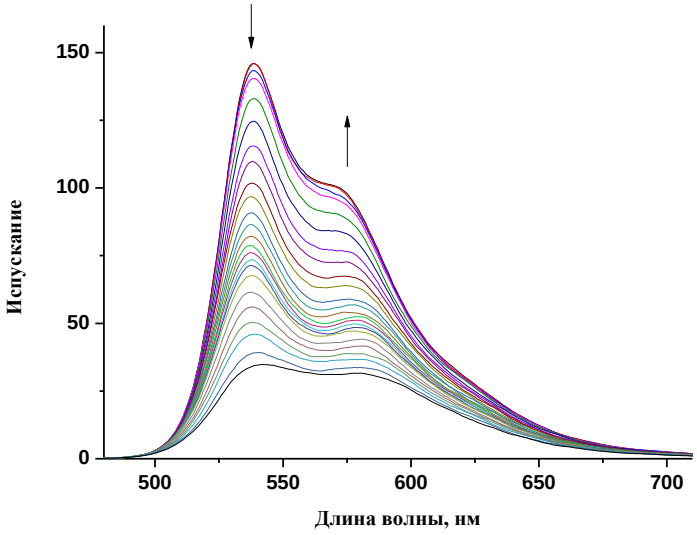


Рисунок П2.13. Спектры флуоресценции соединения **44** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

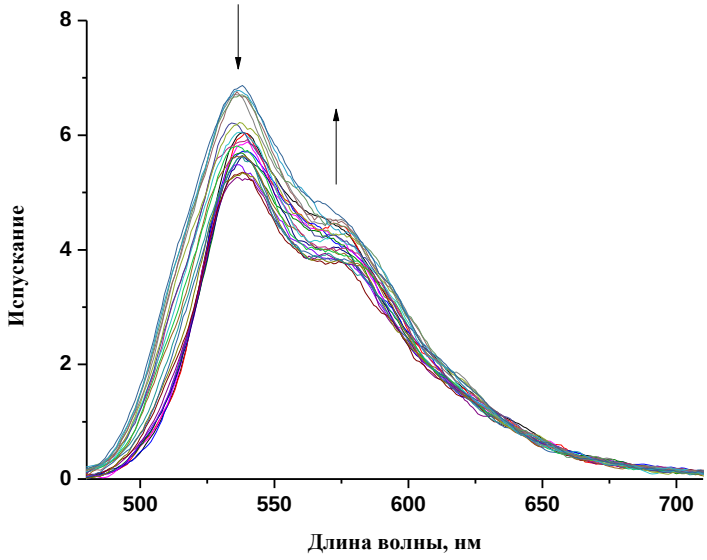


Рисунок П2.14. Спектры флуоресценции соединения **45** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–200 мкМ), pH=11.9

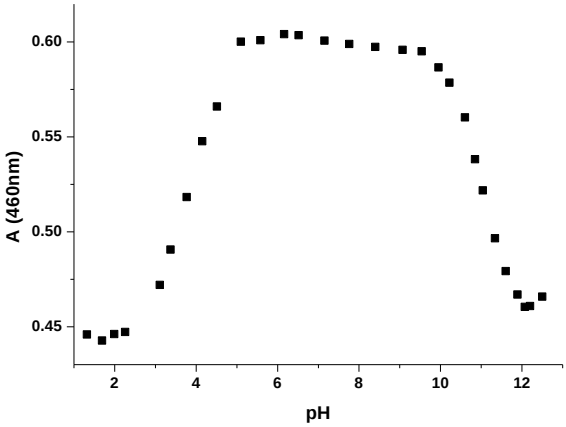


Рисунок П2.15. Влияние pH на оптическую плотность (абсорбцию) соединения **42** (50.0 мкМ) в присутствии Cu^{2+} (50.0 мкМ).

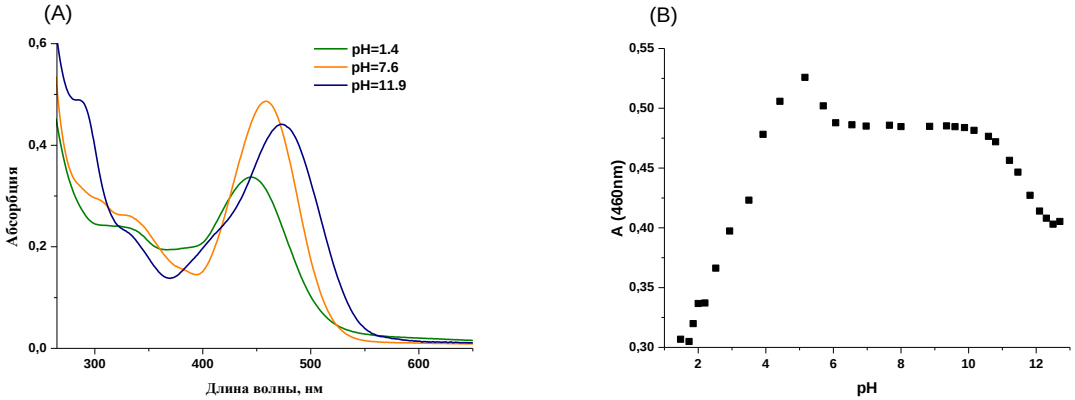


Рисунок П2.16. (A) Влияние pH на спектр поглощения соединения **45** (50.0 мкМ). (B) Влияние pH на оптическую плотность соединения **45** (50.0 мкМ).

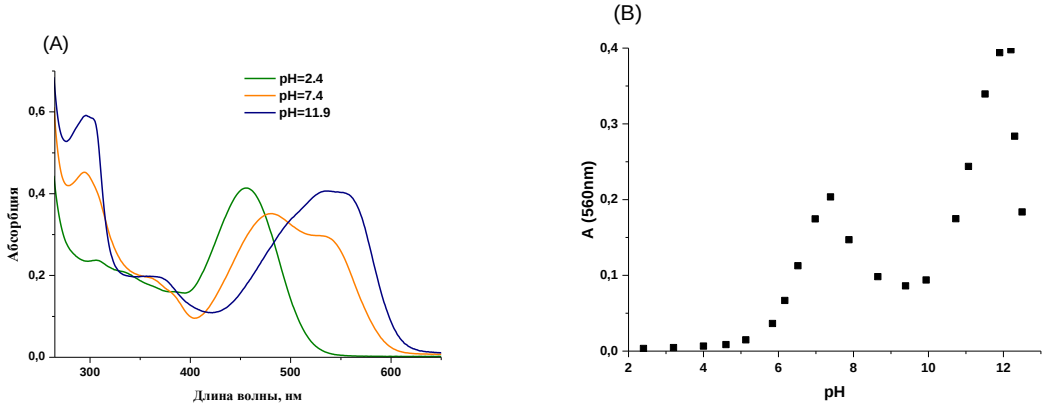


Рисунок П2.17. (A) Влияние pH на спектр поглощения соединения **43** (50.0 мкМ). (B) Влияние pH на оптическую плотность соединения **43** (50.0 мкМ) в присутствии Cu^{2+} (50 мкМ).

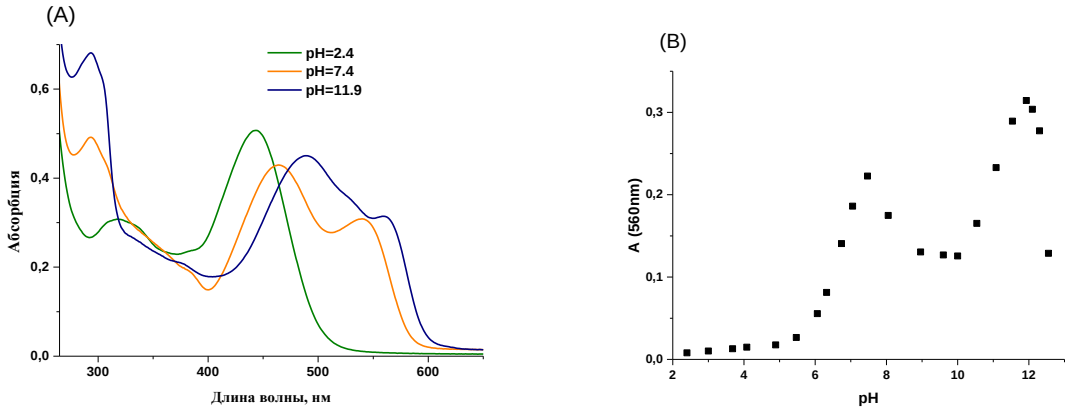


Рисунок П2.18. (A) Влияние pH на спектр поглощения соединения **44** (50.0 мкМ). (B) Влияние pH на оптическую плотность соединения **44** (50.0 мкМ) в присутствии Cu^{2+} (50 мкМ).

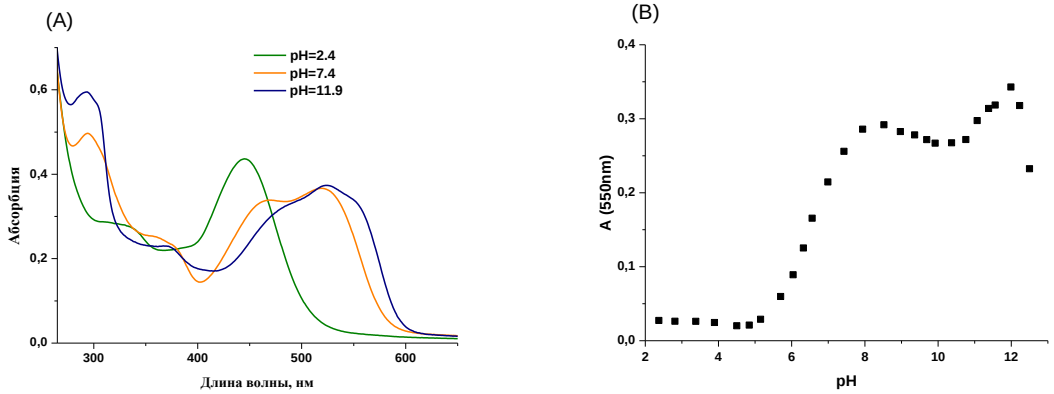


Рисунок П2.19. Влияние pH на спектр поглощения соединения **45** (50.0 мкМ). (B) Влияние pH на оптическую плотность соединения **45** (50.0 мкМ) в присутствии Cu^{2+} (50 мкМ).

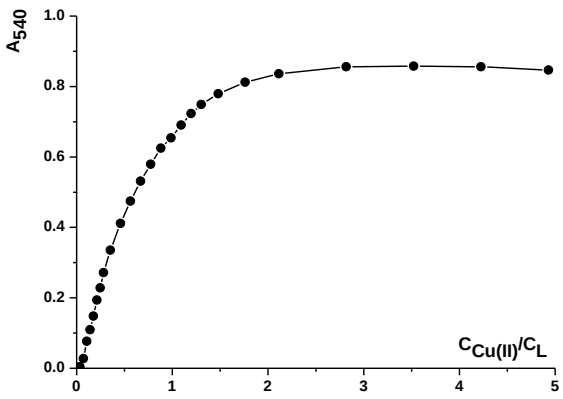


Рисунок П2.20. Изменения поглощения соединения **43** (60 мкМ) при добавлении

Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

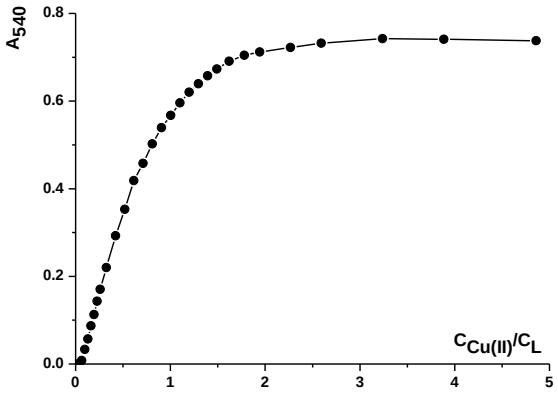


Рисунок П2.21. Изменения поглощения соединения **44** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

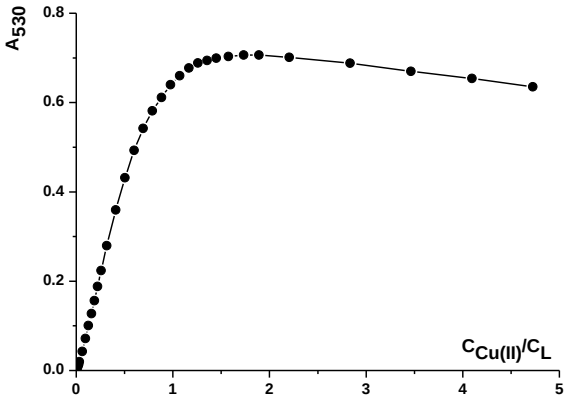


Рисунок П2.22. Изменения поглощения соединения **45** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=7.4

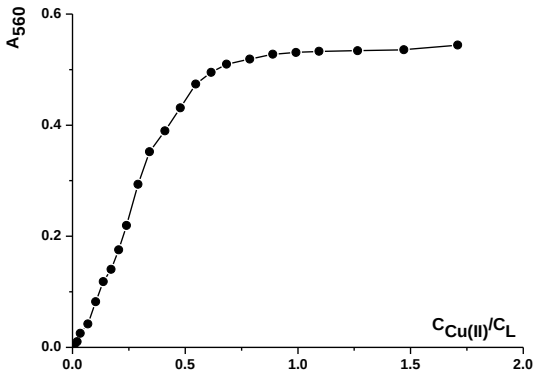


Рисунок П2.23. Изменения поглощения соединения **43** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=11.9

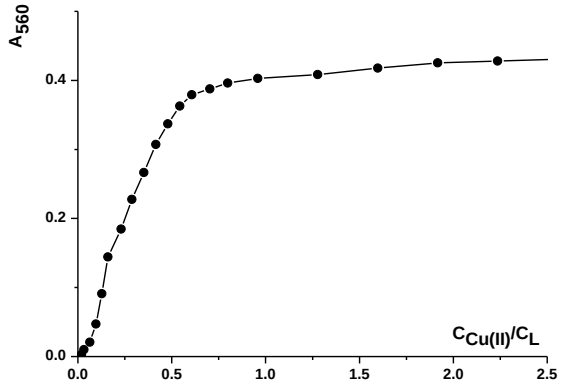


Рисунок П2.24. Изменения поглощения соединения **44** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=11.9

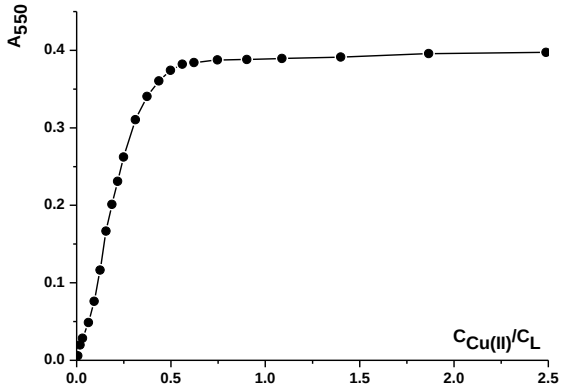


Рисунок П2.25. Изменения поглощения соединения **45** (60 мкМ) при добавлении Cu^{2+} (0–300 мкМ), pH=11.9

Фотометрическое титрование зонда 4d при pH 11,9 не позволило однозначно установить стехиометрию его комплекса с Cu^{2+}, указывая на соотношение Cu^{2+}: лиганд в интервале от 1 : 2 до 1 : 3. Для уточнения состава мы построили график изомолярных серий (Рисунок П2.26), который четко указывает на стехиометрию 1 : 2.

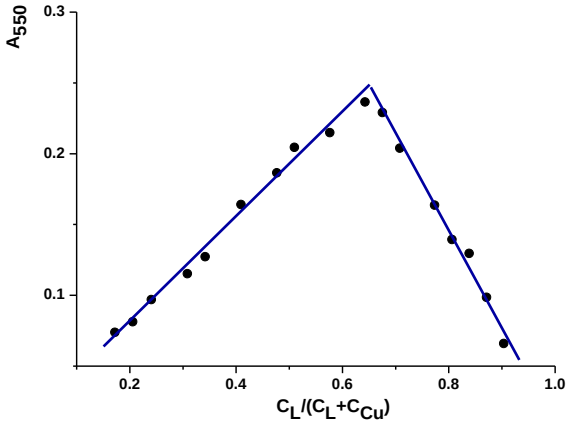


Рисунок П2.26. График изомолярных серий для определения стехиометрии комплекса 44 с Cu^{2+}. Общая концентрация 44 и Cu^{2+}составляет 60 мкМ. pH=11.9.

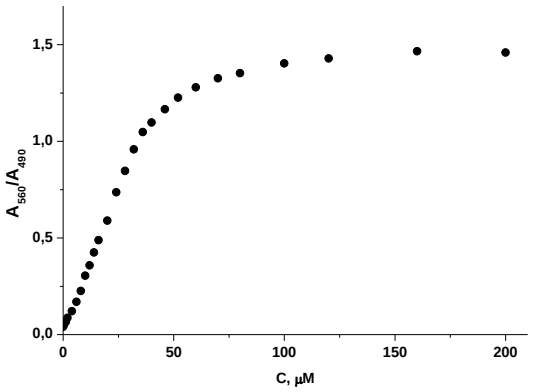


Рисунок П2.27. Зависимость отношения оптических плотностей (абсорбции) соединения **42** от $[Cu^{2+}]$.

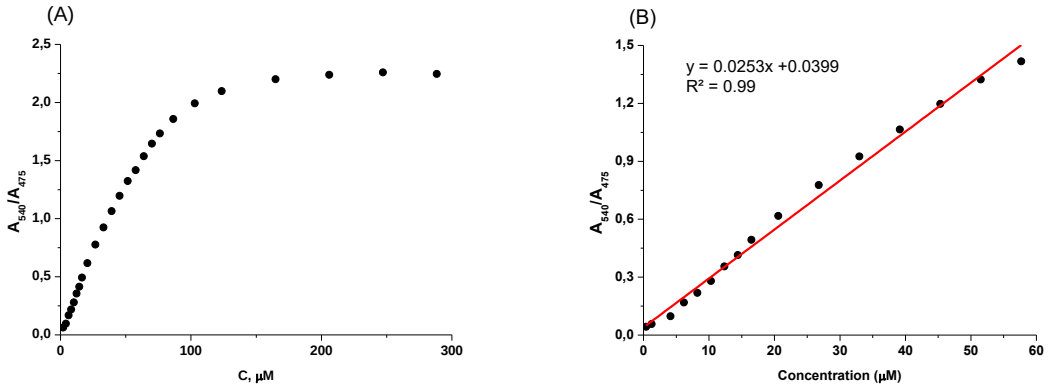


Рисунок П2.28. (A) Зависимость отношения поглощений соединения **43** (60 мкМ) от $[Cu^{2+}]$; (B) Калибровочный график зависимости отношения поглощений соединения **43** от возрастающей концентрации $[Cu^{2+}]$ (0–60 мкМ). pH 7.4.

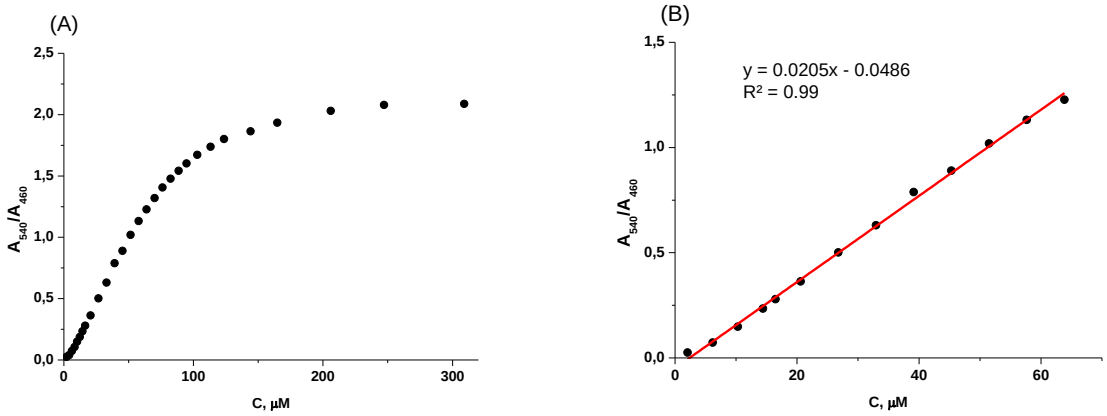


Рисунок П2.29. Зависимость отношения поглощений соединения **44** (60 мкМ) от [Cu^{2+}]; (В) Калибровочный график зависимости отношения поглощений соединения **44** от возрастающей концентрации [Cu^{2+}] (0–60 мкМ). pH 7.4.

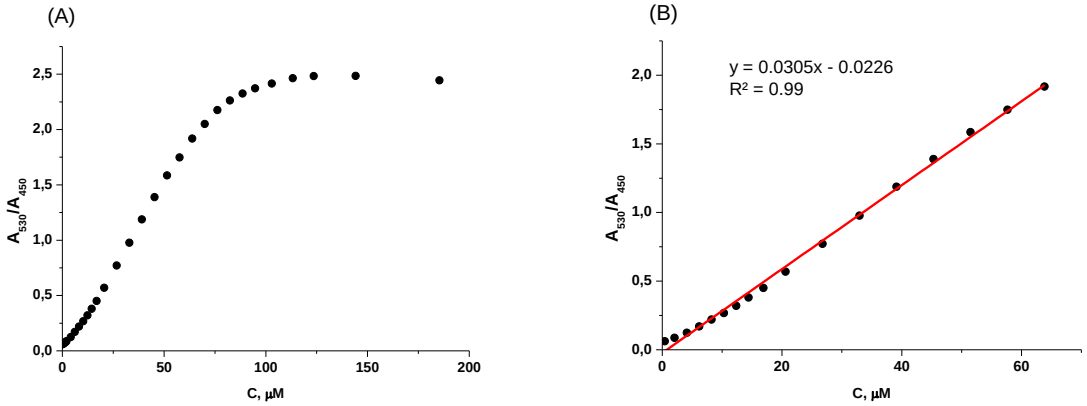


Рисунок П2.30. Зависимость отношения поглощений соединения **45** (60 мкМ) от [Cu^{2+}]; (В) Калибровочный график зависимости отношения поглощений соединения **45** от возрастающей концентрации [Cu^{2+}] (0–60 мкМ). pH 7.4.

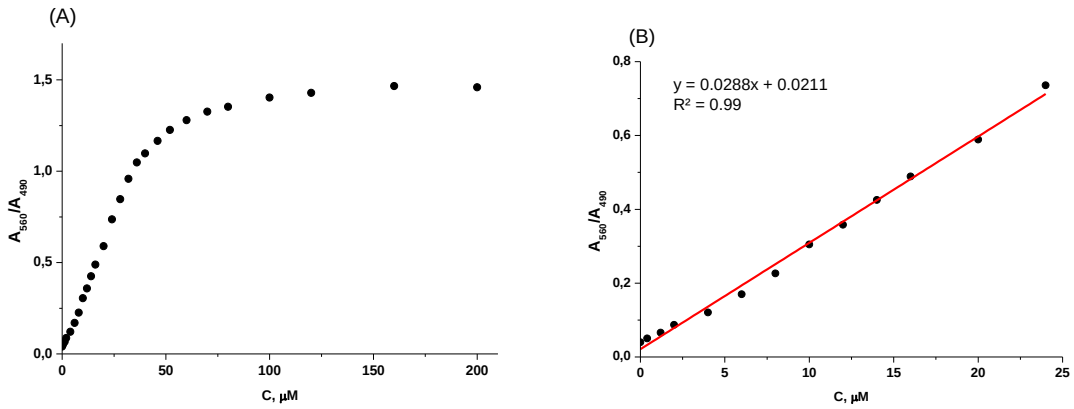


Рисунок П2.31. (А) Зависимость отношения поглощений соединения **42** (60 мкМ) от [Cu^{2+}]; (В) Калибровочный график зависимости отношения поглощений соединения **42** от возрастающей концентрации Cu^{2+} (0–25 μМ). pH=11.9

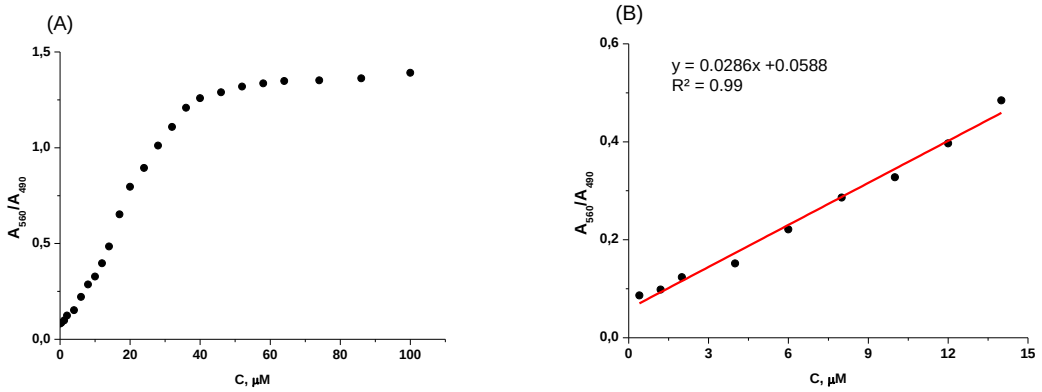


Рисунок П2.32. (A) Зависимость отношения поглощений соединения **43** (60 мкМ) от [Cu^{2+}]; (B) Калибровочный график зависимости отношения поглощений соединения **43** от возрастающей концентрации Cu^{2+} (0–15 μM). pH=11.9

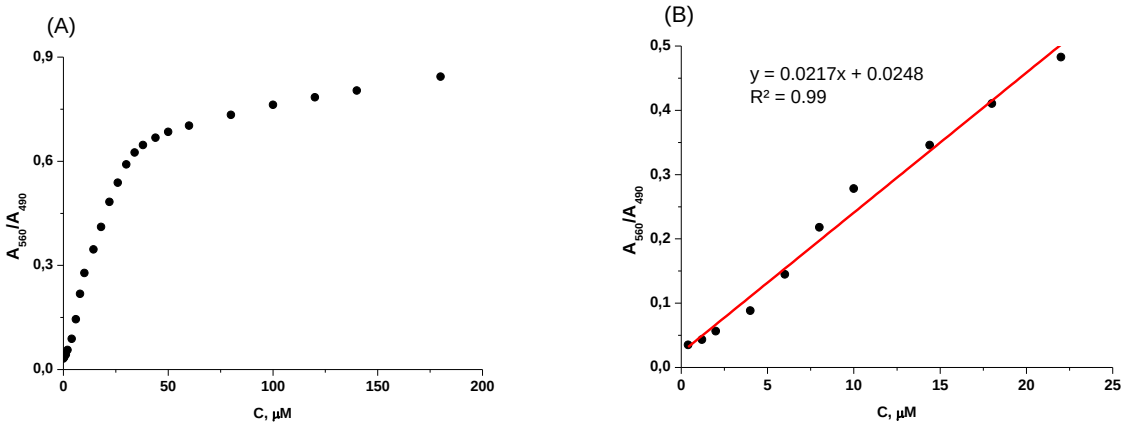


Рисунок П2.33. (A) Зависимость отношения поглощений соединения **44** (60 мкМ) от [Cu^{2+}]; (B) Калибровочный график зависимости отношения поглощений соединения **44** от возрастающей концентрации Cu^{2+} (0–20 μM). pH=11.9

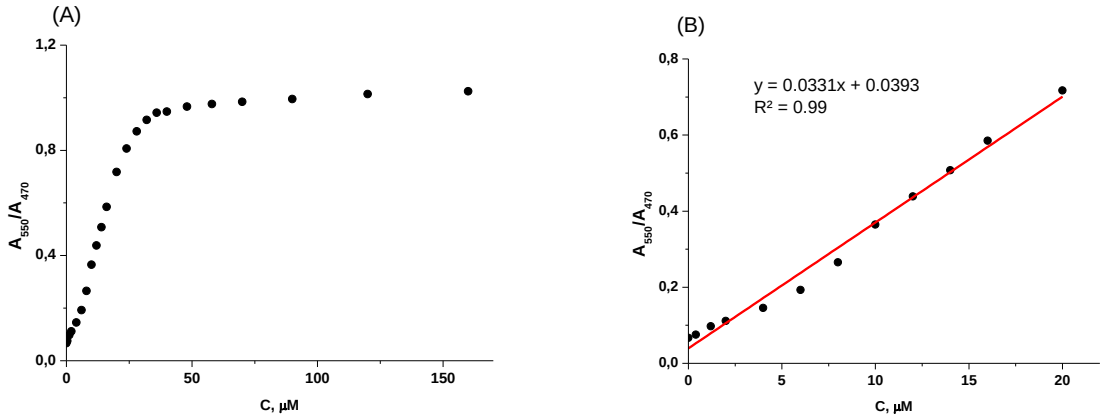


Рисунок П2.34. (A) Зависимость отношения поглощений соединения **45** (60 мкМ) от [Cu^{2+}]; (B) Калибровочный график зависимости отношения поглощений соединения **45** от возрастающей концентрации Cu^{2+} (0–20 μM). pH=11.9

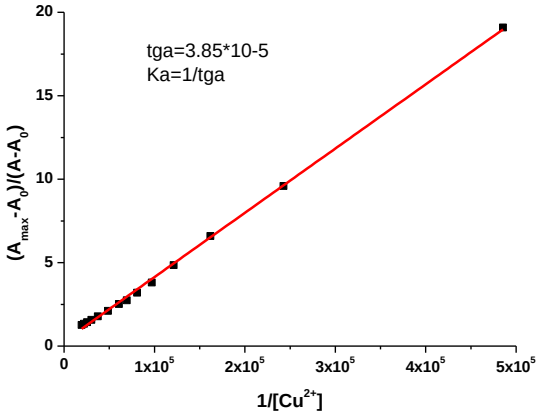


Рисунок П2.35. График Бенеши — Гильдебранда для расчета константы ассоциации соединения **43** (60 мкМ) с ионами Cu^{2+}, pH 7.4.

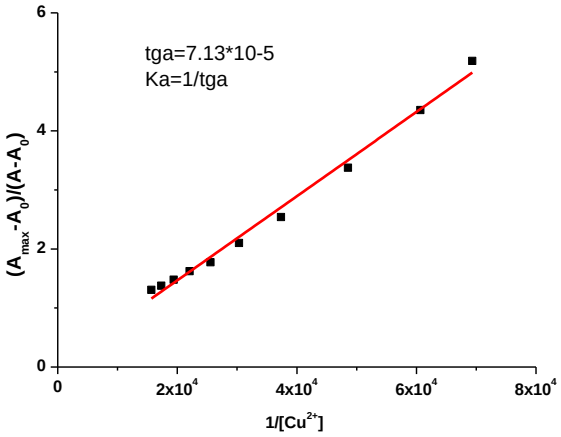


Рисунок П2.36. График Бенеши — Гильдебранда для расчета константы ассоциации соединения **44** (60 мкМ) с ионами Cu^{2+}, pH 7.4.

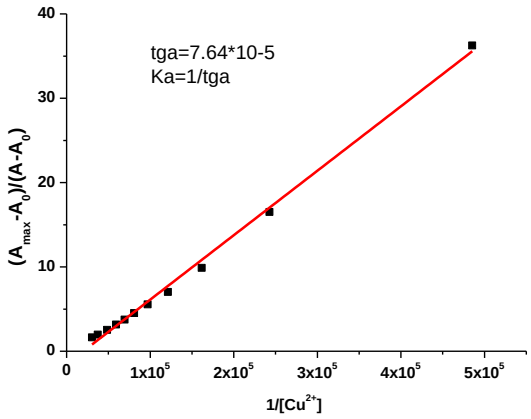


Рисунок П2.37. График Бенеши — Гильдебранда для расчета константы ассоциации соединения **45** (60 мкМ) с ионами Cu^{2+}, pH 7.4.

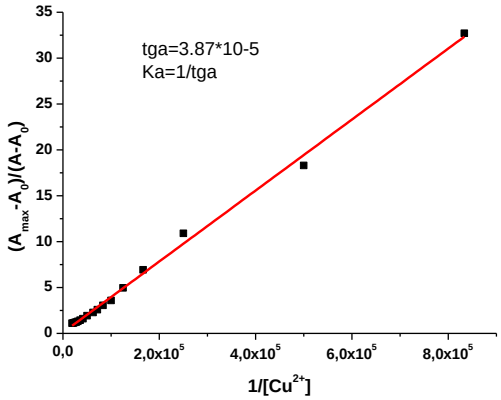


Рисунок П2.38. График Бенеши — Гильдебранда для расчета константы ассоциации соединения **42** (60 мкМ) с ионами Cu^{2+}, pH 11.9.

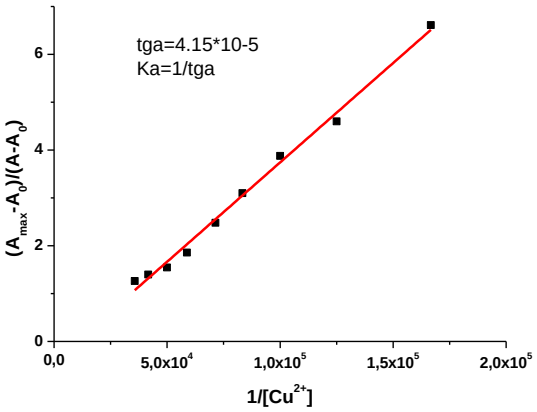


Рисунок П2.39. График Бенеши — Гильдебранда для расчета константы ассоциации соединения **43** (60 мкМ) с ионами Cu^{2+}, pH 11.9.

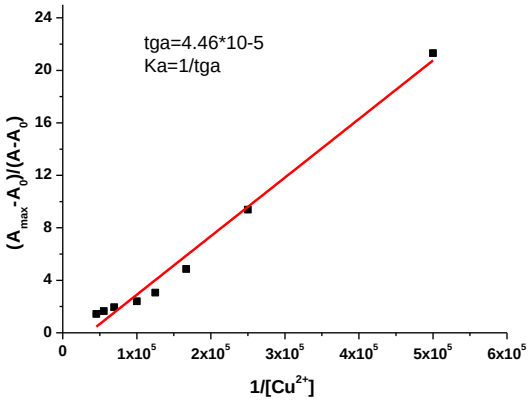


Рисунок П2.40. График Бенеши — Гильдебранда для расчета константы ассоциации соединения **44** (60 мкМ) с ионами Cu^{2+}, pH 11.9.

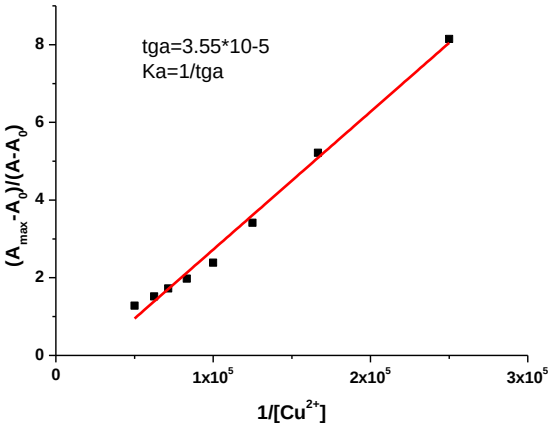


Рисунок П2.41. График Бенеши — Гильдебранда для расчета константы ассоциации соединения **45** (60 мкМ) с ионами Cu^{2+}, pH 11.9.

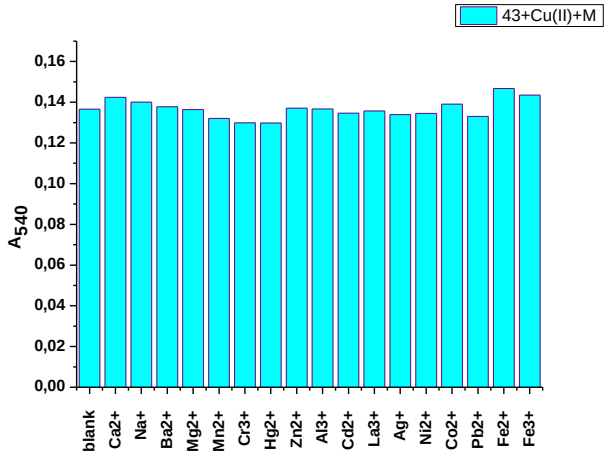


Рисунок П2.42. Изменение поглощения соединения **43** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (100 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (500 мкМ), pH 7.4.

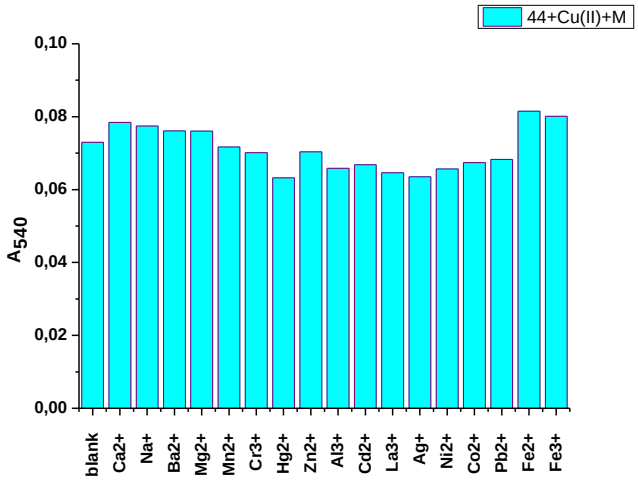


Рисунок П2.43. Изменение поглощения соединения **44** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (100 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (500 мкМ), pH 7.4.

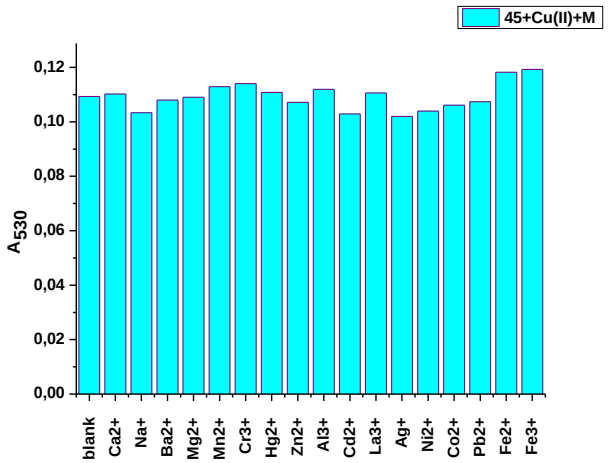


Рисунок П2.44. Изменение поглощения соединения **45** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (100 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (500 мкМ), pH 7.4.

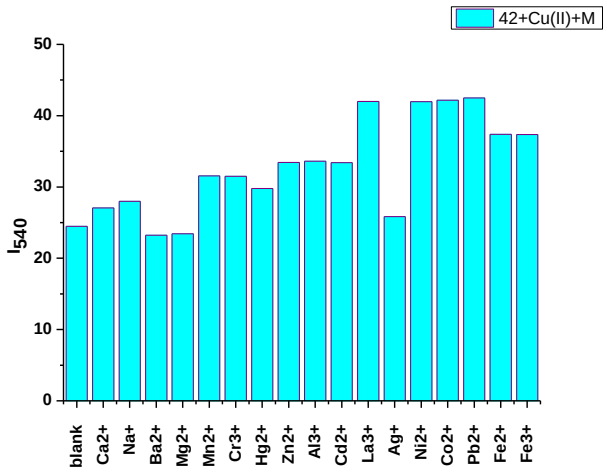


Рисунок П2.45. Изменение флуоресценции соединения **42** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (100 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (500 мкМ), pH 7.4.

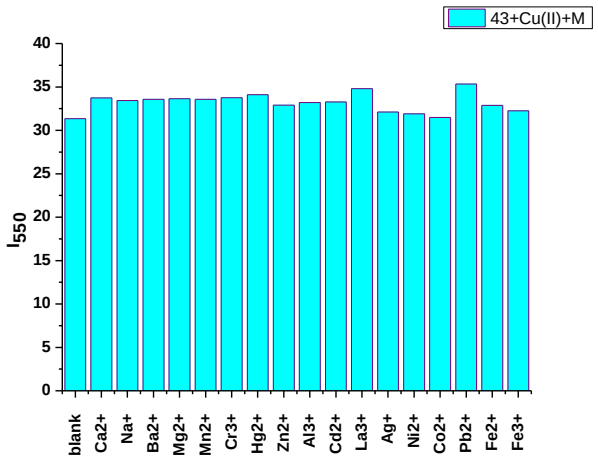


Рисунок П2.46. Изменение флуоресценции соединения **43** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (100 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (500 мкМ), pH 7.4.

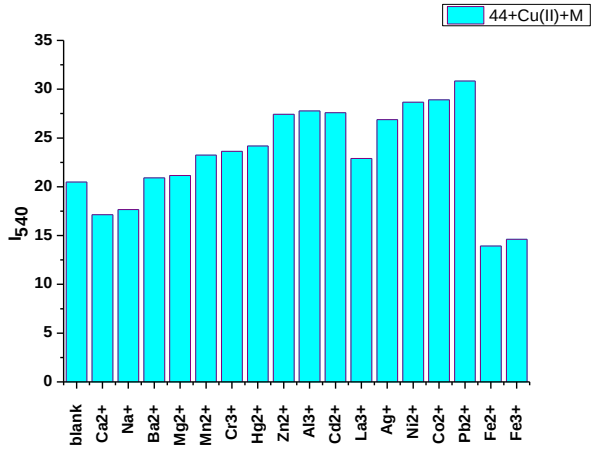


Рисунок П2.47. Изменение флуоресценции соединения **44** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (100 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (500 мкМ), pH 7.4.

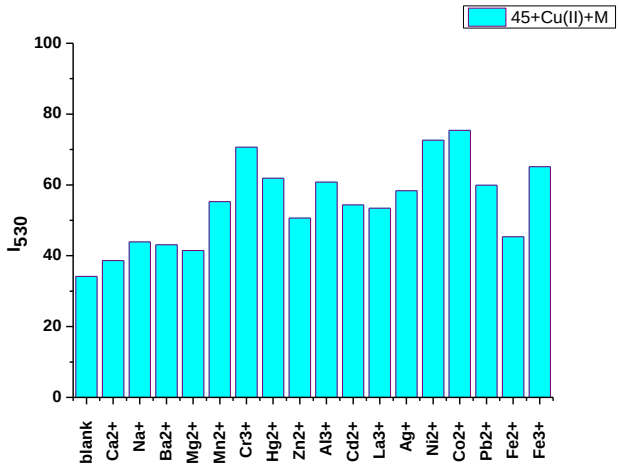


Рисунок П2.48. Изменение флуоресценции соединения **45** (10 мкМ) под влиянием

ионов Cu^{2+} (100 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (500 мкМ), pH 7.4.

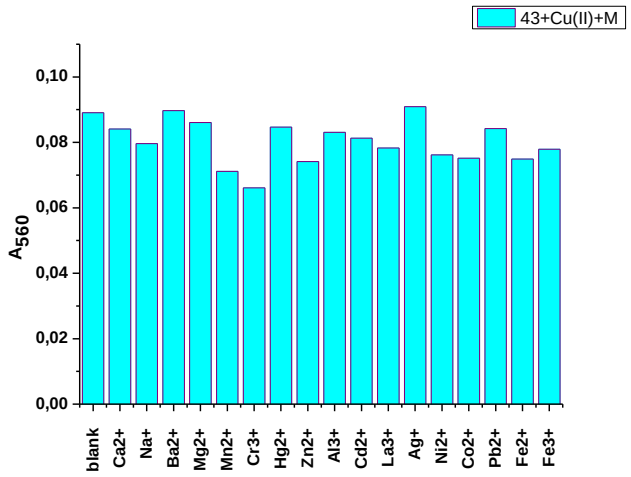


Рисунок П2.49. Изменение поглощения соединения **43** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (10 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (10 мкМ), pH 11.9.

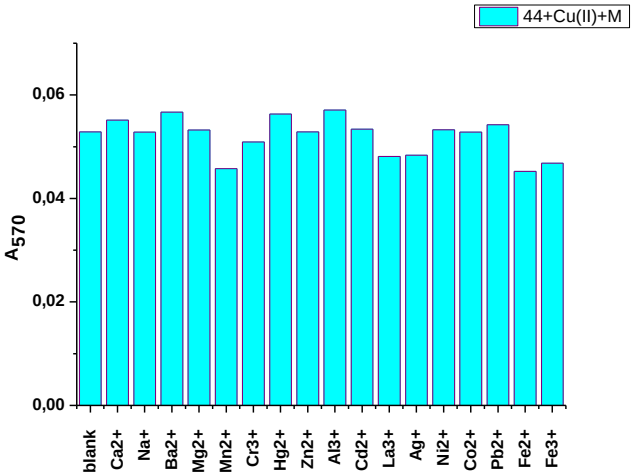


Рисунок П2.50. Изменение поглощения соединения **44** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (10 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (10 мкМ), pH 11.9.

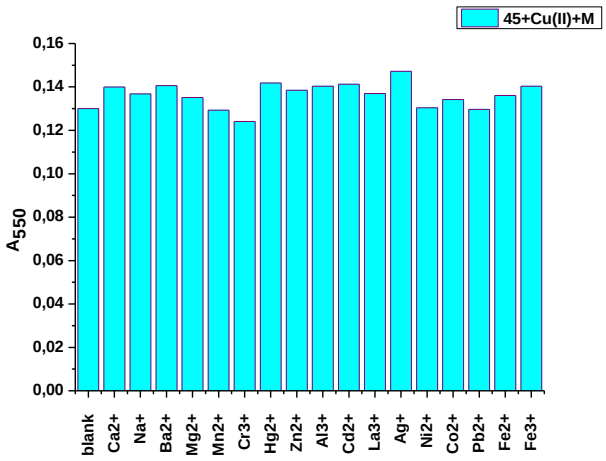


Рисунок П2.51. Изменение поглощения соединения **45** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (10 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (10 мкМ), pH 11.9.

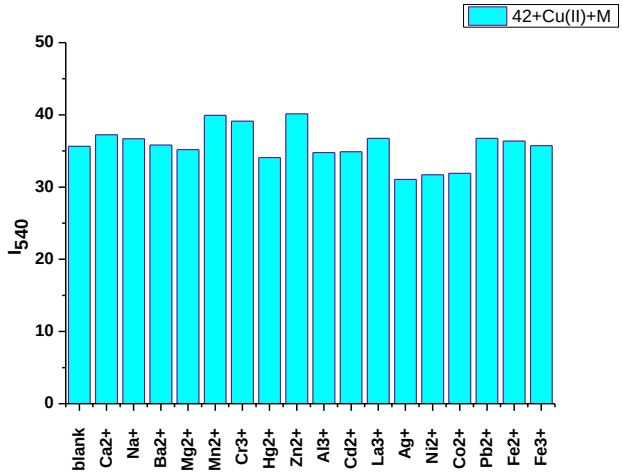


Рисунок П2.52. Изменение флуоресценции соединения **42** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (10 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (10 мкМ), pH 11.9.

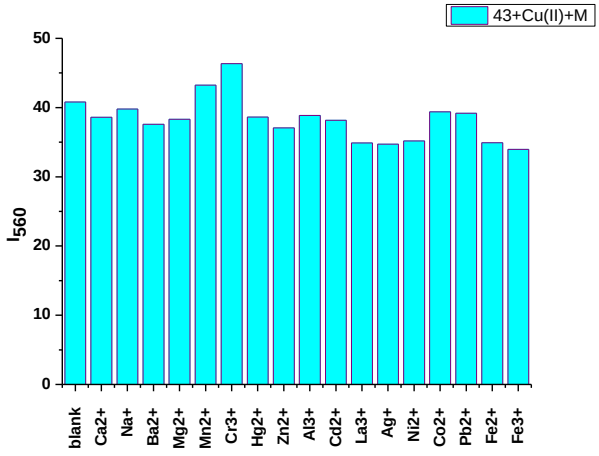


Рисунок П2.53. Изменение флуоресценции соединения **43** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (10 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (10 мкМ), pH 11.9.

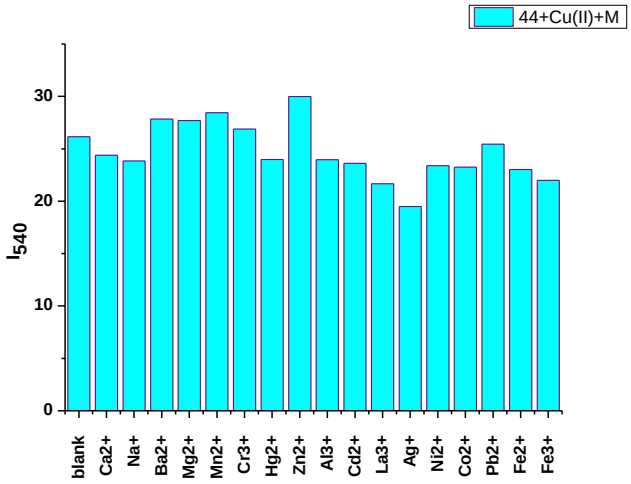


Рисунок П2.54. Изменение флуоресценции соединения **44** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (10 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (10 мкМ), pH 11.9.

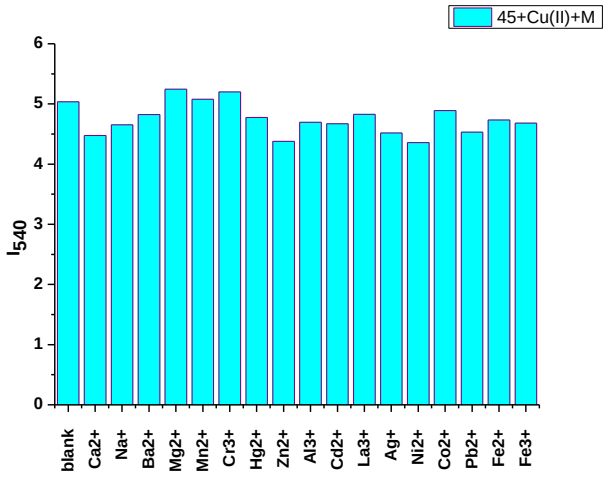


Рисунок П2.55. Изменение флуоресценции соединения **45** (10 мкМ) под влиянием ионов Cu^{2+} (10 мкМ) в присутствии конкурирующих ионов металлов (10 мкМ), pH 11.9.