

УДК 547.658.2

*Н.Ф. Федько, В.Ф. Анікін, В.В. Ведута, Д.О. Ласкорунська***СИНТЕЗ 3,4-ДИЗАМІЩЕНИХ  
БЕНЗО[DE]БЕНЗО[4,5]ІМІДАЗО[2,1-А]ІЗОХІНОЛІН-7-ОНІВ****Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна**

Досліджено реакцію взаємодії 4,5-дигалогено- та 4,5-динітрозаміщених нафталевих ангідридів з *ortho*-фенілендіаміном з утворенням відповідних дизаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-онів. Вихідні 4,5-дизаміщені нафталеві ангідриди синтезовані окисленням 5,6-дизаміщених аценафтенів натрій біхроматом в безводній оцтовій кислоті. Встановлено, що при проведенні реакції дизаміщених нафталевих ангідридів з *ortho*-фенілендіаміном в хлоробензені, диметилсульфоксиді, диметилформаміді або етанолі спостерігається утворення значних кількостей побічного продукту заміщення атома галогену чи нітрогрупи на ариламінугрупу, тоді як використання як розчинника оцтової кислоти дозволяє одержати 3,4-дизаміщені бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-они без побічних продуктів з виходами 90–95%. Показано, що атоми галогену або нітрогрупи в синтезованих сполуках можна замінити на оксигено- та нітрогеновмісні електронно-донорні замісники з одержанням люмінофорів, що мають більш довгохвильові максимуми випромінювання. Структура одержаних сполук підтверджена за допомогою елементного аналізу, мас-спектрометрії, ІЧ та ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії. Встановлено, що максимуми поглинання та люмінесценції 3,4-дизаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-онів зміщені батохромно на 15–30 нм, а молярний показник поглинання більший в півтора рази у порівнянні з відповідними монозаміщеними похідними.

**Ключові слова:** нафталевий ангідрид, *ortho*-фенілендіамін, бензо[de]бензо[4,5]-імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-они, аценафтен, люмінесценція.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-129-2-134-140

**Вступ**

Продукти конденсації незаміщеного та 4-монозаміщених нафталевих ангідридів з орто-фенілендіаміном (бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-они) використовуються як люмінофори, що інтенсивно флуоресціюють в розчинах і в твердому стані. Такі речовини знайшли застосування як флуоресцентні зонди при вирішенні різноманітних медико-біологічних завдань [1], як аналітичні реагенти для флуориметричного визначення іонів [2–4], в люмінесцентній дефектоскопії та для надання люмінесцентного забарвлення різноманітним полімерам [5].

Введення другого замісника в нафталіновий фрагмент даних сполук повинне призвести до поглиблення кольору та збільшення інтенсивності флуоресценції люмінофорів даного

ряду, як було показано раніше на прикладі 4,5-дизаміщених N-алкілнафталімідів [6]. Однак даних про дизаміщені бензо[de]бензо[4,5]-імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-они в літературі дуже мало, що очевидно пов'язано з труднощами одержання вихідних 4,5-дигалогено- і динітронафталевих ангідридів та їх низькою розчинністю в органічних розчинниках. Тому метою даного дослідження є вивчення можливості одержання продуктів конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з *o*-фенілендіаміном та порівняння їх спектральних властивостей з властивостями відповідних монозаміщених сполук.

**Експериментальна частина**

Для синтезованих речовин ЯМР <sup>1</sup>H спектри виміряні на спектрометрі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинник ДМСО-d<sub>6</sub>, еталон-ТМС. ІЧ спектри сполук в таблетках

KBr отримані на спектрометрі Perkin Elmer Frontier FT-IR. Мас-спектри FAB реєстрували на спектрометрі VG 7070 EQ, іонізація здійснювалась пучком атомів аргону з енергією 10 кВ, як матрицю використовували *m*-нітробензиловий спирт. УФ спектри поглинання толуольних розчинів сполук отримані на спектрометрі Specord UV VIS. Виправлені спектри флуоресценції виміряні на спектрофлуориметрі Cary Eclipse (Varian) в стандартних 1 см кварцевих кюветках. Елементний склад сполук встановлено на елементному аналізаторі Vario MICRO cube. Контроль за проходженням реакцій та чистотою синтезованих сполук здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silicagel 60 F<sub>254</sub> фірми Merck з наступним проявленням в УФ світлі, як елюент використовували хлороформ. Температури плавлення сполук виміряні в відкритому капілярі. 5-Хлоро-, 5-бромо-, 5-нітро-, 5,6-дихлоро-, 5,6-дібromo-, 5,6-динітро-, 5-бромо-6-нітроаценафцени синтезували згідно методик, приведених у роботах [7–9]. 4-Хлоро-, 4-бромо-, 5-нітро-, 4,5-дихлоро-, 4,5-дібromo-, 4,5-динітронафталеві ангідриди отримували згідно методик, приведених у роботах [7, 9–10].

#### *3,4-Дихлоро-7H-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-он (II a)*

Суміш 0,1 г (0,37 ммоль) 4,5-дихлоронафталенового ангідриду та 0,08 г (0,74 ммоль) о-фенілендіаміну в 25 мл безводної оцтової кислоти кип'ятили упродовж 12 год до зникнення плями вихідного ангідриду на пластинці ТШХ. Осад, що випав, відфільтрували, промили водою і висушили. Після перекристалізації з толуолу отримали 0,12 г (95%) речовини II a у вигляді жовтих голок з  $T_{пл}$  294–296°C. ІЧ спектр (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3040, 1699 ( $\nu_{C=O}$ ), 1626, 1363, 1224, 1137, 1076, 727, 629. ЯМР <sup>1</sup>H спектр ( $\delta$ , м.ч., J, Гц): 8,67 д (1H), J=7,2 (H<sup>2</sup>); 8,63 д (1H), J=7,6 (H<sup>5</sup>); 8,35 д (1H), J=7,0 (H<sup>9</sup>); 8,09 д (1H), J=7,6 (H<sup>6</sup>); 8,05 д (1H), J=7,2 (H<sup>1</sup>); 7,83 д (1H), J=7,2 (H<sup>12</sup>); 7,49 м (2H) (H<sup>10</sup>+H<sup>11</sup>) (нумерація атомів гідрогену наведена на схемі 1). Мас-спектр FAB, m/z: 339 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: 63,74; H 2,38; Cl 20,91; N 8,26. Знайдено, %: C 63,59; H 2,41; Cl 20,67; N 8,32.

#### *3,4-Дібromo-7H-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-он (II b)*

Синтезували аналогічно сполуці II a, використовуючи 0,1 г (0,27 ммоль) 4,5-дібromo-нафталенового ангідриду, 0,06 г (0,54 ммоль) о-фенілендіаміну та 25 мл оцтової кислоти. Суміш кип'ятили 15 год. Отримали 0,14 г (91%) речо-

вини II б у вигляді світло-зелених кристалів з  $T_{пл}$  267–270°C. ІЧ спектр (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1695 ( $\nu_{C=O}$ ), 1595, 1448, 1408, 1368, 1223, 1159, 1046, 978, 799, 747, 728. ЯМР <sup>1</sup>H спектр ( $\delta$ , м.ч., J, Гц): 8,79 д (1H), J=7,6 (H<sup>2</sup>); 8,77 д (1H), J=7,6 (H<sup>5</sup>); 8,65 д (1H), J=7,0 (H<sup>9</sup>); 8,39 д (1H), J=7,6 (H<sup>6</sup>); 8,25 д (1H), J=7,6 (H<sup>1</sup>); 7,95 д (1H), J=7,2 (H<sup>12</sup>); 7,59 м (2H) (H<sup>10</sup>+H<sup>11</sup>). Мас-спектр FAB, m/z: 429 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: C 50,50; H 1,88; Br 37,33; N 6,54. Знайдено, %: C 50,32; H 1,94; Br 37,23; N 6,64.

#### *3,4-Динітро-7H-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-он (II c)*

Синтезували аналогічно сполуці II a, використовуючи 0,1 г (0,35 ммоль) 4,5-динітронафталенового ангідриду та 0,04 г (0,7 ммоль) о-фенілендіаміну в 25 мл оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 14 год. Одержали 0,12 г (96%) речовини II c у вигляді помаранчевих кристалів з  $T_{пл}$  365–367°C. ІЧ спектр (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3030, 1710 ( $\nu_{C=O}$ ), 1548 ( $\nu_{NO_2}$ ), 1445, 1373, 1352 ( $\nu_{NO_2}$ ), 1228, 1090, 1050, 880, 851, 768, 758. ЯМР <sup>1</sup>H спектр ( $\delta$ , м.ч., J, Гц): 8,95 д (1H), J=8,0 (H<sup>2</sup>); 8,91 д (1H), J=7,6 (H<sup>5</sup>); 8,75 д (1H), J=7,6 (H<sup>6</sup>); 8,73 д (1H), J=8,0 (H<sup>1</sup>); 8,40 д (1H), J=7,2 (H<sup>9</sup>); 7,95 д (1H), J=7,2 (H<sup>12</sup>); 7,56 м (2H) (H<sup>10</sup>+H<sup>11</sup>). Мас-спектр FAB, m/z: 361 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>: C 60,01; H 2,24; N 15,55. Знайдено, %: C 59,89; H 2,29; N 15,65.

#### *3-Хлоро- (II d) і 4-хлоро-7H-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-он (II d')*

Синтезували аналогічно сполуці II a, використовуючи 0,1 г (0,43 ммоль) 4-хлоронафталенового ангідриду та 0,09 г (0,86 ммоль) о-фенілендіаміну в 25 мл оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 3 год. Одержали 0,12 г (93%) продукту у вигляді кристалів жовтого кольору. Мас-спектр FAB, m/z: 305 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O: C 70,95; H 2,98; Cl 11,63; N 9,19. Знайдено, %: C 70,79; H 3,11; Cl 11,52; N 9,05. За даними ТШХ продукт є сумішшю двох регіоізомерів, які були розділені фракційною кристалізацією з толуену. 3-Хлорозаміщений ізомер II d (0,055 г) отриманий у вигляді кристалів жовтого кольору з  $T_{пл}$  293–294°C (літ. 294–296°C [11]), R<sub>f</sub> 0,71 (толуен: етилацетат 5:1); 4-хлорозаміщений ізомер II d' (0,04 г) одержаний у вигляді кристалів жовтого кольору з  $T_{пл}$  252–254°C (літ. 253–254°C [11]), R<sub>f</sub> 0,62 (толуен:етилацетат 5:1).

#### *3-Бromo (II e) і 4-бромо-7H-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-он (II e')*

Синтезували аналогічно сполуці II a, використовуючи 0,1 г (0,36 ммоль) 4-бромонафталенового ангідриду та 0,08 г (0,72 ммоль) о-фені-

лендіаміну в 25 мл оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 3 год. Одержали 0,12 г (96%) продукту у вигляді кристалів жовтого кольору. Мас-спектр FAB,  $m/z$ : 349  $[M+H]^+$ .  $C_{18}H_9BrN_2O$ : С 61,91; Н 2,60; Вг 22,88; N 8,02. Знайдено, %: С 61,78; Н 2,65; Вг 22,74; N 8,12. Продукт за даними ТШХ є сумішшю двох регіоізомерів, які були розділені фракційною кристалізацією з толуену. 3-Бромозаміщений ізомер II e (0,05 г) одержаний у вигляді кристалів жовтого кольору з  $T_{пл}$  260–262°C (літ. 262–263°C [12]),  $R_f$  0,52 (толуен:етилацетат 5:1); 4-бромозаміщений ізомер II e' (0,04 г) отриманий у вигляді кристалів жовтого кольору з  $T_{пл}$  291–293°C (літ. 291–292°C [12]),  $R_f$  0,65 (толуен:етилацетат 5:1).

*3-Нітро (II f) і 4-нітро-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-он (II f')*

Синтезували аналогічно сполуці II a, використовуючи 0,1 г (0,42 ммоль) 4-нітронафта-левого ангідриду та 0,09 г (0,84 ммоль) о-фенілендіаміну в 25 мл безводної оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 3 год. Одержали 0,13 г (97%) продукту у вигляді кристалів помаранчевого кольору. Мас-спектр FAB,  $m/z$ : 316  $[M+H]^+$ .  $C_{18}H_9N_3O_3$ : С 68,57; Н 2,88; N 13,33. Знайдено, %: С 68,45; Н 2,95; N 13,21. Продукт за даними ТШХ є сумішшю двох регіоізомерів, які були розділені фракційною кристалізацією з толуену. 3-Нітрозаміщений ізомер II f (0,06 г) отриманий у вигляді кристалів помаранчевого кольору з  $T_{пл}$  250–252°C (літ. 250–251°C [13]),  $R_f$  0,48 (толуен:етилацетат 5:1); 4-нітрозаміщений ізомер II f' (0,04 г) одержаний у вигляді кристалів жовтого кольору з т.пл. 291–292°C (літ. 291–293°C [13]),  $R_f$  0,61 (толуен:етилацетат 5:1).

*3,4-Диметокси-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-он (III a)*

0,1 г металічного натрію розчинили в 10 мл метанолу, розчин охолодили та додали до нього 0,1 г (0,28 ммоль) 3,4-дихлоро-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-ону (II a) в 20 мл диметилформаміду. Реакційну суміш кип'ятили впродовж 5 год до зникнення плями вихідного ангідриду та проміжного продукту заміщення одного атома хлору на пластинці ТШХ, після чого додали 60 мл води. Осад, що випав, відфільтрували, промили водою і висушили. Після перекристалізації з толуолу одержали 0,09 г (92%) продукту III a в вигляді помаранчевих кристалів з  $T_{пл}$  274–275°C. ІЧ спектр (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2937, 2822, 1680 ( $\nu_{C=O}$ ), 1589, 1448, 1386, 1351, 1267, 1237, 1088, 1020, 810, 748, 502. ЯМР  $^1H$  спектр ( $\delta$ , м.ч., J, Гц): 8,65 д (1H), J=7,2 (H<sup>6</sup>); 8,52 д (1H), J=7,6 (H<sup>1</sup>); 8,42 д (1H), J=7,0 (H<sup>9</sup>);

7,82 д (1H), J=7,2 (H<sup>5</sup>); 7,76 д (1H), J<sub>67</sub>=7,6 (H<sup>2</sup>); 7,44 д (1H), J=7,2 (H<sup>12</sup>); 7,37 м (2H) (H<sup>10</sup>+H<sup>11</sup>); 4,13 с (6H) (CH<sub>3</sub>O). Мас-спектр FAB,  $m/z$ : 331  $[M+H]^+$ .  $C_{20}H_{14}N_2O_3$ : С 72,72; Н 4,27; N 8,48. Знайдено, %: С 72,81; Н 4,21; N 8,52.

*3-Метокси-(III c) і 4-метокси-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-он (III c')*

Синтезували аналогічно сполуці II a, використовуючи 0,1 г (0,33 ммоль) 3-хлоро-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-ону (III d) в 20 мл диметилформаміду та 0,05 г натрію в 10 мл метанолу. Суміш кип'ятили впродовж 8 год. Одержали 0,09 г (91%) продукту у вигляді кристалів помаранчевого кольору. Мас-спектр FAB,  $m/z$ : 301  $[M+H]^+$ .  $C_{19}H_{12}N_2O_2$ : С 75,99; Н 4,03; N 9,33. Знайдено, %: С 76,08; Н 3,95; N 9,26. Продукт за даними ТШХ є сумішшю двох регіоізомерів, які були розділені фракційною кристалізацією з толуену. 3-Метоксизаміщений ізомер III c (0,04 г) одержаний у вигляді кристалів помаранчевого кольору з  $T_{пл}$  243–245°C (літ. 245–246°C [14]),  $R_f$  0,51 (толуен:етилацетат 5:1); 4-метоксизаміщений ізомер III c' (0,03 г) отриманий у вигляді кристалів жовтого кольору з  $T_{пл}$  253–255°C (літ. 256–257°C [14]),  $R_f$  0,65 (толуен:етилацетат 5:1).

*3,4-Ди(2-гідроксиетиламіно)-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-он (III b)*

Розчин 0,1 г (0,28 ммоль) 3,4-дихлоро-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-ону (II a) та 0,18 мл (2,8 ммоль) етаноламіну в 20 мл диметилформаміду кип'ятили впродовж 8 годин до зникнення плями вихідного ангідриду та проміжного продукту заміщення одного атома хлору на пластинці ТШХ. Після закінчення реакції до реакційної суміші додали 60 мл води, осад, що випав, відфільтрували, промили водою і висушили. Після перекристалізації з толуолу отримали 0,11 г (88%) продукту в вигляді кристалів цегляного кольору з  $T_{пл}$  238–240°C. ІЧ спектр (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3352 ( $\nu_{OH}$ ), 3176 ( $\nu_{NH}$ ), 1671 ( $\nu_{C=O}$ ), 1582, 1341, 1239, 1066, 752, 462. ЯМР  $^1H$  спектр ( $\delta$ , м.ч., J, Гц): 8,64 д (1H), J=7,6 (H<sup>6</sup>); 8,46 д (1H), J=7,2 (H<sup>1</sup>); 8,44 д (1H), J=7,0 (H<sup>9</sup>); 7,81 д (1H), J=7,6 (H<sup>5</sup>); 7,79 д (1H), J=7,2 (H<sup>2</sup>); 7,44 д (1H), J=7,2 (H<sup>9</sup>); 7,41 м (2H) (H<sup>10</sup>+H<sup>11</sup>); 4,01 с (4H) (NH<sub>2</sub>); 3,77 т (4H) (HOCH<sub>2</sub>); 3,65 с (2H) (OH); 3,46 т (4H) (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). Мас-спектр FAB,  $m/z$ : 389  $[M+H]^+$ .  $C_{22}H_{20}N_4O_3$ : С 68,03; Н 5,19; N 14,42. Знайдено, %: С 68,14; Н 5,02; N 14,29.

*3-(2-Гідроксиетиламіно) (III d) і 4-(2-Гідроксиетиламіно)-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-он (III d')*

Синтезували аналогічно сполуці III б, використовуючи 0,1 г (0,33 ммоль) 3-хлоро-7Н-бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-ону (II d) та 0,1 мл (1,6 ммоль) етаноламіну в 20 мл диметилформаміду. Суміш кип'ятили впродовж 10 год. Одержали 0,09 г (83%) продукту у вигляді кристалів червоного кольору, який за даними ТШХ є сумішшю двох регіоізомерів. Мас-спектр FAB, m/z: 330 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> С 72,94; Н 4,59; N 12,76. Знайдено, %: С 73,04; Н 4,51; N 12,65. Продукт за даними ТШХ є сумішшю двох регіоізомерів, які були розділені фракційною кристалізацією з толуену. 3-Заміщений ізомер III d (0,045 г) отриманий у вигляді кристалів червоного кольору з T<sub>пл.</sub> 230–232°C (літ. 230,6–232,2°C [2]), R<sub>f</sub> 0,33 (толуен:етилацетат 5:1); 4-заміщений ізомер III d' (0,03 г) одержаний у вигляді кристалів помаранчевого кольору з T<sub>пл.</sub> 248–250°C (літ. 249–250°C [2]), R<sub>f</sub> 0,65 (толуен:етилацетат 5:1).

#### Результати та обговорення

Як субстрати для вивчення особливостей одержання 3,4-дизаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-онів були обрані 4,5-дихлоро-, 4,5-дибромо-, та 4,5-динітронaftалеві ангідриди (I а-с). Дані речовини були синтезовані окисленням відповідних 5,6-дизаміщених аценафтенів біхроматом натрію в безводній оцтовій кислоті за відомими методиками [7,9–10].

Здійснені пробні синтези продуктів II а-с конденсацією відповідних дизаміщених нафталевих ангідридів I а-с з 1,2-фенілендіаміном (схема 1) в органічних розчинниках, що за літературними даними [5,7,12] використовуються для одержання незаміщеного та монозаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-онів (оцтова кислота, хлоробензен, диметилсульфоксид, етанол) показали, що в усіх розчинниках крім оцтової кислоти спостерігається утворення значних кількостей побічного продукту ароматичного нуклеофільного заміщення атома га-

логену чи нітрогрупи в положенні 4 на ариламінотипу. В випадку ж використання оцтової кислоти цільові продукти II а-с були одержані з виходами 90–95%.

Можливість подальшої модифікації отриманих дизаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-онів була показана на прикладі заміщення обох атомів галогену чи нітрогруп в сполуках II а-с на електронодонорні замісники – метокси- та 2-гідроксиетиламіногрупи (схема 1), що дозволило отримати не описані раніше люмінофори III а та III б, максимумами випромінювання яких знаходяться в більш довгохвильовій ділянці спектра. Реакцію заміщення проводили з надлишком натрій метилату чи етаноламіну з використанням як розчинника диметилформаміду, виходи продуктів склали 85–90%.

Склад та будова синтезованих дизаміщених сполук II а-с та III а-б підтверджена за допомогою ЯМР <sup>1</sup>H, ІЧ спектроскопії, мас-спектрометрії та елементного аналізу.

З метою подальшого порівняння спектрально-люмінесцентних властивостей з 3,4-дизаміщеними бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-онами були синтезовані їх описані в літературі монозаміщені аналоги (II d-f, II d'-f' та III c-d, III c'-d') (схема 2). Всі монозаміщені сполуки одержані як суміші двох регіоізомерів за взаємним розташуванням бензімідазольного фрагменту та замісника в нафталіновому фрагменті зі співвідношенням ізомерів за даними напівпрепаративної тонкошарової хроматографії приблизно 1:1. Розділення суміші ізомерів було здійснено за допомогою фракційної кристалізації з толуену, температури плавлення отриманих індивідуальних сполук співпадають з приведеними в літературі [2,11–14].

В електронних спектрах поглинання 3,4-дизаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-а]ізохінолін-7-онів II а-с та III а-б спостерігається смуга поглинання в видимій ділянці спектра

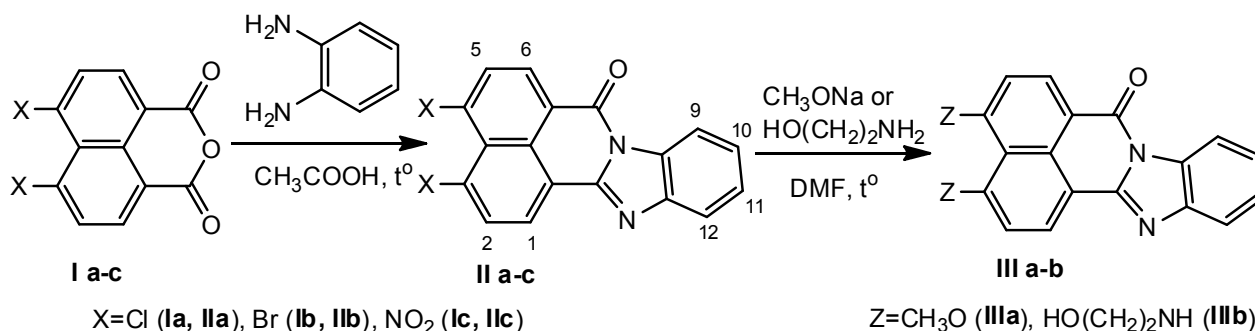


Схема 1

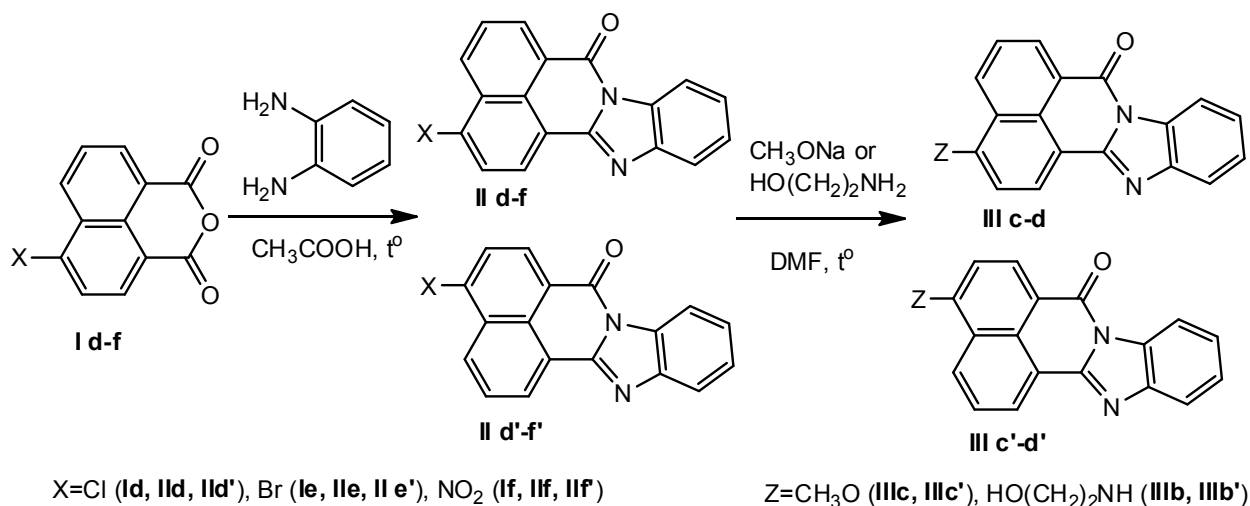


Схема 2

з максимумом при 407–458 нм, що обумовлює жовте чи помаранчеве забарвлення даних сполук (таблиця).

**Максимуми поглинання та люмінесценції 3(4)-монозаміщених та 3,4-динітрозаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-онів**

№ сполуки	Поглинання (толуол)		Люмінесценція (толуол)
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ , нм
II a	412	15800	522
II b	407	15650	502
II c	430	16200	–
II d	386	10160	496
II d'	396	11020	487
II e	384	10120	488
II e'	392	11000	479
II f	406	10900	–
II f'	412	11090	–
III a	444	27900	542
III b	483	30020	592
III c	422	18400	524
III c'	428	18520	512
III d	454	19560	559
III d'	458	19640	550

Дані спектрів люмінесценції синтезованих сполук показують, що 3,4-дихло- та 3,4-дібромозаміщені сполуки II a та II b є люмінофорами жовто-зеленого світіння, що випромінюють з максимумами 522 нм та 502 нм, відповідно, тоді як сполуки з двома електроннодонор-

ними замісниками III a та III b випромінюють в більш довгохвильовій ділянці спектра з максимумами випромінювання при 542 та 592 нм, відповідно, та є люмінофорами помаранчевого світіння. Речовина II c з двома нітрогрупами в нафталіновому ядрі не люмінесцює.

Порівняння спектральних властивостей синтезованих 3,4-дизаміщених бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-онів з відповідними монозаміщеними речовинами показує, що при переході від монозаміщених до дизаміщених сполук спостерігається батохромний зсув їх спектрів поглинання та люмінесценції, величина якого знаходиться в межах 15–30 нм, та збільшення приблизно в півтора рази значень молярного показника поглинання.

**Висновки**

Знайдено оптимальні умови конденсації 4,5-дигалогено- та динітрозаміщених нафталєвих ангідридів з фенілендіаміном. Показано, що дизаміщені бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-они з оксигено- чи нітрогеновмісними електроннодонорними замісниками можуть бути отримані з високими виходами заміщенням атомів галогену чи нітрогрупи в відповідних дигалогено- чи динітропохідних. Встановлено, що 3,4-дизаміщені бензо[de]бензо[4,5]імідазо[2,1-a]ізохінолін-7-они поглинають та люмінесцюють в більш довгохвильовій ділянці та мають в півтора рази більший молярний показник поглинання в порівнянні з відповідними монозаміщеними похідними, що дозволяє вважати одержані сполуки перспективними для подальшого дослідження як люмінофорів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Versatile* nitro-fluorophore as highly effective sensor for hypoxic tumor cells: Design, imaging and evaluation / M. Dai, W. Zhu, Y. Xu, X. Qian, Y. Liu, Y. Xiao, Y. You // *J. Fluoresc.* – 2008. – Vol.18. – No. 2. – P.591-597.

2. *Synthesis* and metal ion probe properties of four 1,8-naphthalimides / Q. Liu, F. Yilin, R. Chen, Y. Zhang // *Asian J. Chem.* – 2013. – Vol.25. – No. 6. – P.3325-3327.

3. *Positional* isomeric chemosensors: fluorescent and colorimetric cyanide detection based on Si-O cleavage / Y. Chen, L. Zhao, H. Fu, C. Rao, Z. Li, C. Liu // *New J. Chem.* – 2017. – Vol.41. – No. 17. – P.8734-8738.

4. *Anion* binding modes in *cis-trans*-isomers of a binding site-fluorophore- $\pi$ -extended system / M. Zhou, J. Chen, C. Liu, H. Fu, N. Zheng, C. Zhang, Y. Chen, J. Cheng // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol.50. – No. 94. – P.14748-14751.

5. Афанасиади Л.М., Красовицкий Б.М. Моно- и бифлуорофоры. – Харьков: ВНИИ монокристалов, 2002. – 448 с.

6. Федько Н.Ф., Анікін В.Ф., Ведута В.В. Синтез та властивості N-алкілнафталімідів з електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5 // *Журн. органічної та фарм. хім.* – 2009. – Т.7. – № 3(27). – С.39-44.

7. Дашевский М.М., Петренко Г.П. О 4,5-дихлораце-нафтене и продуктах его окисления // *Укр. хім. журн.* – 1955. – Т.21. – № 3. – С.370-372.

8. *Structural* effects on the electronic properties of extended fused-ring thieno[3,4-*b*]pyrazine analogues / J.P. Nietfeld, R.L. Schwiderski, T.P. Gonnella, S.C. Rasmussen // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol.76. – No. 15. – P.6383-6388.

9. Дашевский М.М. Ацефтафен. – М.: Химия, 1966. – 460 с.

10. Синтез та властивості тетраоктиламонійних солей 4,5-дизамішених нафталімідів / Федько Н.Ф., Шевченко М.В., Мокруха І.С., Ведута В.В. // *Вісник ОНУ. Серія: Хімія*, 2018. – Т.23. – № 2. – С.77-85.

11. *Assembly* of new merocyanine chromophores with a 1,8-naphthalimide core by a new method for the synthesis of the methine function / A.A. Vasilev, S. Balushev, D. Cheshmedzhieva, S. Ilieva, O.D. Castano, J.J. Vaquero, S.E. Angelova, K. Landfester // *Aust. J. Chem.* – 2015. – Vol.68. – No. 9. – P.1399-1408.

12. 4-(2-Aminoethylamino)-7H-benz[de]benzimidazo[2,1-a]isoquinoline-7-one as a highly sensitive fluorescent labeling reagent for carnitine / K. Nakaya, T. Tanaka, Y. Shirataki, H. Shiozaki, K. Funabiki, K. Shibata, M. Matsui // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2001. – Vol.74. – No. 1. – P.173-177.

13. Alexiou M.S., Tuman J.H.P. Fluorescent compounds from reactions of nitrobenzimidazolbenzisoquinolines from 4-nitronaphthalic anhydride with alkylamines // *J. Chem. Res.* – 2001. – Vol.2001. – No. 2. – P.56-58.

14. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров. – Харьков: Фолио, 1997. – 208 с.

Надійшла 30.10.2018

## SYNTHESIS OF 3,4-DISUBSTITUTED BENZO[DE]BENZO[4,5]IMIDAZO[2,1-A]ISOQUINOLIN-7-ONES

N.F. Fed'ko\*, V.F. Anikin, V.V. Veduta, D.O. Laskorunska  
Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine  
\* e-mail: nffedko@gmail.com

The reaction of 4,5-dihalogeno- and 4,5-dinitrosubstituted 1,8-naphthalic anhydrides with ortho-phenylenediamine leading to the formation of 3,4-disubstituted benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-ones was investigated. The initial 4,5-disubstituted naphthalic anhydrides were synthesized by the oxidation of the corresponding 5,6-disubstituted acenaphthenes with sodium dichromate in anhydrous acetic acid. It was established that significant amounts of by-product of substitution of halogen atom or nitro group by arylamino group were observed when performing the reaction of 4,5-disubstituted naphthalic anhydrides with o-phenylenediamine in chlorobenzene, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide or ethanol, whereas the use of acetic acid as a solvent allowed obtaining 3,4-disubstituted benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-ones without by-products with yields of 90–95%. It was shown that halogen atoms or nitro groups in the synthesized compounds can be substituted by oxygen- and nitrogen containing fragments leading to luminescent compounds with longer wavelength of emission maxima. The structure of the obtained compounds was confirmed by elemental analysis, mass spectrometry, IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies. The absorption and luminescence maxima of 3,4-disubstituted benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-ones were shifted to the long-wave region of the spectrum by 15–30 nm, and the molar absorption coefficient was one and a half times more than for the corresponding monosubstituted derivatives.

**Keywords:** 1,8-naphthalic anhydride; ortho-phenylenediamine; benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-one; acenaphthene; luminescence.

## REFERENCES

1. Dai M., Zhu W., Xu Y., Qian X., Liu Y., Xiao Y., You Y. Versatile nitro-fluorophore as highly effective sensor for hypoxic tumor cells: design, imaging and evaluation. *Journal of Fluorescence*, 2008, vol. 18, pp. 591-597.

2. Liu Q., Fang Y., Yi X., Chen R., Zhang Y. Synthesis and metal ion probe properties of four 1,8-naphthalimides. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, vol. 25, pp. 3325-3327.

3. Chen Y., Zhao L., Fu H., Rao C., Li Z., Liu C. Positional isomeric chemosensors: fluorescent and colorimetric cyanide detection based on Si-O cleavage. *New Journal of Chemistry*, 2017, vol. 41, no. 17, pp. 8734-8738.

4. Zhou M., Chen J., Liu C., Fu H., Zheng N., Zhang C., Chen Y., Cheng J. Anion binding modes in *cis-trans*-isomers of a binding site-fluorophore- $\pi$ -extended system. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, pp. 14748-14751.

5. Afanasiadi L.M., Krasovitskii B.M., *Mono- i bifuorofory* [Mono- and bifluorophores]. VNI Monokristalov Publishers, Kharkiv, 2002. 448 p. (in Russian).

6. Fed'ko N.F., Anikin V.F., Veduta V.V. Synthesis ta vlastyivosty N-alkilnaftalimidiv z elektronodonornymy zamisnykamy v polozhennyakh 4 ta 5 [Synthesis and properties of N-alkylnaphthalimides with N- and O-electron donating substituents in the positions 4 and 5]. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*, 2009, vol. 7, no. 3 (27), pp. 39-44. (in Ukrainian).

7. Dashevskii M.M., Petrenko G.P. O 4,5-dikhloratsenaftene i produktakh ego okisleniya [About 4,5-dichloroacenaphthene and its oxidation products]. *Ukrainian Chemistry Journal*, 1955, vol. 21, no. 3, pp. 370-372. (in Russian).

8. Nietfeld J.P., Schwiderski R.L., Gonnella T.P., Rasmussen S.C. Structural effects on the electronic properties of extended fused-ring thieno[3,4-b]pyrazine analogues. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol. 76, pp. 6383-6388.

9. Dashevskii M.M., *Atsenaften* [Acenaphthene]. Khimiya, Moscow, 1966. 460 p. (in Russian).

10. Fed'ko N.F., Shevchenko M.V., Mokrukha I.S., Veduta V.V. Syntez ta vlastyosti tetraoktylamoniinykh solei 4,5-dyzamishchenykh naftalimidiv [Synthesis and properties of tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted naphthalimides]. *Odesa National University Herald. Chemistry*, 2018, vol. 23, no. 2, pp. 77-85. (in Ukrainian).

11. Vasilev A.A., Balushev S., Cheshmedzhieva D., Ilieva S., Castano O.D., Vaquero J.J., Angelova S.E., Landfester K. Assembly of new merocyanine chromophores with a 1,8-naphthalimide core by a new method for the synthesis of the methine function. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, vol. 68, pp. 1399-1408.

12. Nakaya Ken-ichi, Tanaka Toshiyuki, Shirataki Yoshiaki, Shiozaki Hisayoshi, Funabiki Kazumasa, Shibata Katsuyoshi, Matsui Masaki. 4-(2-Aminoethylamino)-7H-benz[de]benzimidazo[2,1-a]isoquinoline-7-one as a highly sensitive fluorescent labeling reagent for carnitine. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2001, vol. 74, pp. 173-177.

13. Alexiou M.S., Tyman J.H.P. Fluorescent compounds from reactions of nitrobenzimidazolbenzisoquinolines from 4-nitronaphthalic anhydride with alkylamines. *Journal of Chemical Research*, 2001, no. 2, pp. 56-58.

14. Krasovitskii B.M., Afanasiadi L.M., *Preparativnaya khimiya organicheskikh luminoforov* [Preparative chemistry of organic luminophores]. Folio Publishers, Kharkiv, 1997. 208 p. (in Russian).