

Д. С. Копчук<sup>1,2</sup>, А. Ф. Хасанов<sup>1</sup>, И. С. Ковалев<sup>1</sup>,  
Г. В. Зырянов<sup>1,2\*</sup>, Г. А. Ким<sup>1,2</sup>, И. Л. Никонов<sup>1</sup>,  
В. Л. Русинов<sup>1,2</sup>, О. Н. Чупахин<sup>1,2</sup>

## РАСШИРЕНИЕ СИСТЕМЫ СОПРЯЖЕНИЯ ПИРИДИЛМОНОАЗАТРИФЕНИЛЕНОВ ДЛЯ НАСТРОЙКИ ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Предложен метод синтеза диарилзамещённых пиридилмоноазатрифениленов реакцией гетероциклизации дигалогензамещённых фенантролинов с амидразоном пиридин-2-карбоновой кислоты, последующими аза-реакцией Дильса–Альдера и кросс-сочетанием по методу Сузуки. Полученные соединения проявили более перспективные фотофизические характеристики по сравнению с неариллированными аналогами.

**Ключевые слова:** моноазатрифенилен, фенантролин, аза-реакция Дильса–Альдера, гетероциклизация, кросс-сочетание, люминесценция, реакция Сузуки.

Производные азатрифенилена (добензо[*f,h*]хинолина), представляющие значительный интерес за счёт своих перспективных фотофизических и координационных свойств [1], обнаружены в ряде природных соединений [2, 3]. В неорганической биохимии азатрифенилены и их аннелированные производные используются в качестве интеркалирующих лигандов – компонентов люминесцентных металлокомплексов – для изучения структуры ДНК и её дефрагментации [4, 5]. Азатрифенилены также перспективны в качестве люминесцентных сенсоров органических анионов и нитроароматических соединений [6].

Особый интерес представляют пиридилзамещённые азатрифенилены, поскольку они являются полициклическими лигандами 2,2'-бипиридинового типа с широкими возможностями их дальнейшей функционализации. Ранее было показано, что расширение системы сопряжения 2,2'-бипиридинов [7, 8], 1,10-фенантролинов [9, 10] и 2,2':6',2"-терпиридинов [11, 12] может быть использовано как инструмент настройки фотофизических характеристик этих соединений. В частности, при этом может быть достигнуто длинноволновое смещение максимумов поглощения и люминесценции, а также увеличение квантового выхода люминесценции, что делает их более приемлемыми с точки зрения практического использования. Пиридилмоноазатрифенилены к настоящему времени таким исследованиям не подвергались, поскольку количество полученных подобных структур крайне мало. В данной статье мы предлагаем метод синтеза лигандов 2,2'-бипиридинового типа с расширенной системой сопряжения за счёт введения дополнительных ароматических заместителей в систему моноазатрифенилена.

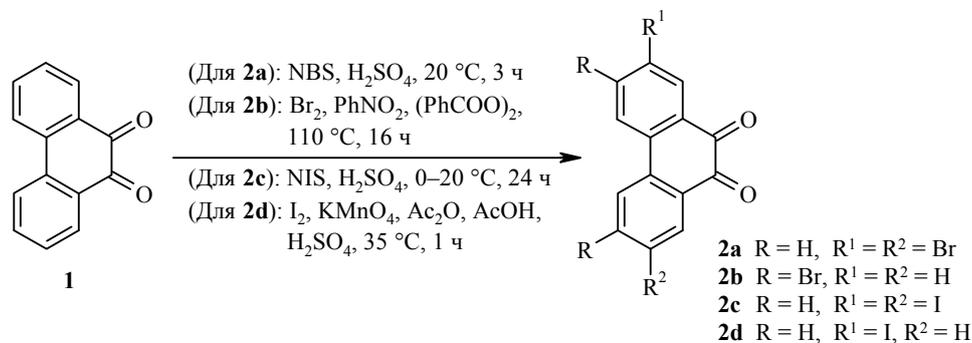
Наиболее часто используемыми методами для синтеза азатрифениленов являются синтез Скраупа [13–16], различные варианты гетероциклизации [17–19], реакции кросс-сочетания [20]. Также с этой целью могут быть использованы реакции циклоприсоединения труднодоступных алкенов или арилацетиленов с ароматическими субстратами, катализируемые солями

переходных металлов [21]. Данные методы зачастую требуют применения жёстких условий или малодоступных реагентов. Кроме этого, следует отметить получение моноазатрифениленов через их 1,2,4-триазиновые аналоги (данный метод часто позволяет получать различные замещённые пиридины, недоступные иными методами [22–24]). В ряду моноазатрифениленов такой метод представлен примерами внутримолекулярных реакций Дильса–Альдера соответствующих триазатрифениленов с фрагментами ацетилена [25]. Кроме этого, недавно нами был описан синтез пиридил-моноазатрифениленов в результате получения их 1,2,4-триазиновых аналогов с дальнейшей аза-реакцией Дильса–Альдера с енаминами [26], предполагающий использование коммерчески доступных реагентов. В рамках данной работы развивается это направление.

Одним из исходных соединений для получения целевых структур в данном случае является 9,10-фенантренхинон (**1**), ряд способов функционализации которого к настоящему времени описан в литературе. Таким образом, его различные производные могут быть использованы в реакции гетероциклизации с амидразонами с получением 1,2,4-триазиновых аналогов функционализированных азатрифениленов.

В частности, в результате бромирования фенантренхинона *N*-бромсукцинимидом (NBS) в серной кислоте может быть получен 2,7-дибромфенантренхинон **2a** [27]. Иодирование фенантренхинона с применением *N*-иодсукцинимида (NIS) в серной кислоте позволяет синтезировать 2,7-дииодфенантренхинон **2c** (данная методика иодирования [28] ранее была предложена для флуоренона, но для получения соединения **2c** до сих пор не использовалась). Следует отметить, что галогенирование по положениям 2 и 7 протекает с высокой степенью селективности в соответствии с правилами ориентации электрофильного замещения в ароматическом ядре. Альтернативная методика получения соединения **2c** [29] с использованием молекулярного иода в окислительных условиях (были проведены опыты с перманганатом калия и диоксидом марганца), вопреки литературным данным, согласно которым в данных условиях образуется 2,7-дииодфенантренхинон **2c**, неожиданно привела к 2-иодфенантренхинону **2d**, также представляющему интерес в качестве исходного соединения для получения азатрифениленов. Структура соединения **2d** была установлена на основании данных масс-спектрометрии, а также сравнения его спектра ЯМР  $^1\text{H}$  с литературными данными [30].

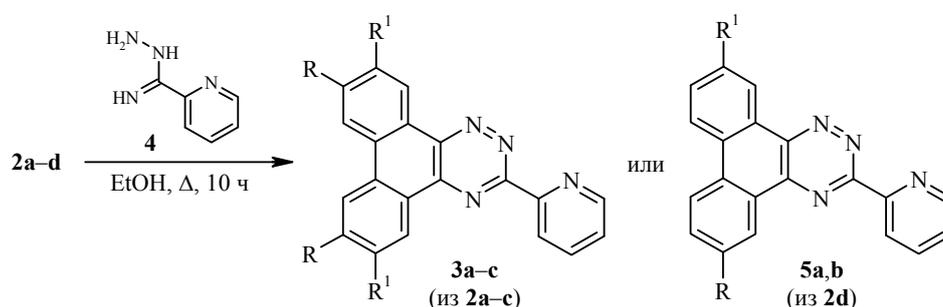
В дополнение к 2,7-дигалогензамещённым хинонам изомерный 3,6-дибромхинон **2b** может быть получен в результате реакции фенантренхинона **1** с бромом в нитробензоле в присутствии перекиси бензоила [31].



Очевидно, что после проведения реакции гетероциклизации и аза-реакции Дильса–Альдера атомы галогенов в молекуле моноазатрифенилена могут быть замещены самым различным образом для настройки свойств целевых соединений. Также следует отметить, что дибензо[*f,h*]хинолины с атомами галогенов в положениях 6 и 11 могут быть использованы в качестве мономерных звеньев при получении полимеров различного назначения. Моноидпроизводное в таком случае представляет интерес в качестве конечного мономера при получении полимеров для ограничения количества звеньев в цепи.

Несмотря на доступность галогенопроизводных фенантренхинона, они были использованы для получения соответствующих триазатрифениленов всего в нескольких случаях [32–34], а примеры получения подобных моноазатрифениленов в результате аза-реакции Дильса–Альдера в литературе не описаны.

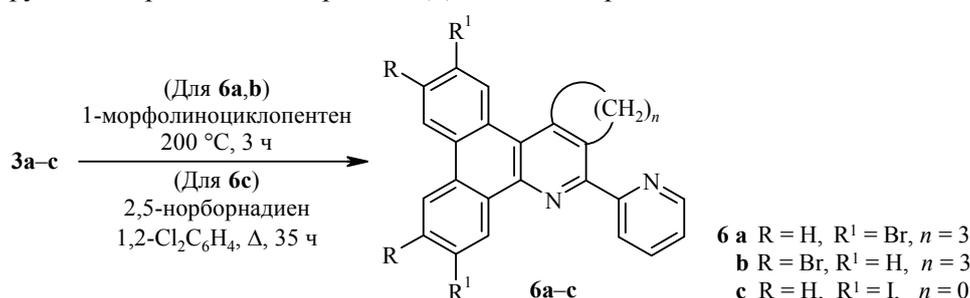
Синтез триазатрифениленов (3-(2-пиридил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазинов) **3a–c** из производных фенантренхинона **2a–c** в результате их взаимодействия с амидразоном **4** [35] проходит относительно гладко: гетероциклизация реализуется при кипячении в этаноле. Продукты реакции могут быть легко выделены из реакционной смеси за счёт их меньшей растворимости по сравнению с исходными соединениями. Выходы достигают 64%. В случае 2-иодфенантренхинона **2d** в данной реакции наблюдается образование двух изомеров **5a** и **5b** в соотношении, близком к 1:1. Однако, учитывая возможное применение подобных соединений в качестве терминальных фрагментов полимеров, разделение данных изомеров выглядит нецелесообразным.



**3 a** R = H, R<sup>1</sup> = Br; **b** R = Br, R<sup>1</sup> = H; **c** R = H, R<sup>1</sup> = I; **5 a** R = I, R<sup>1</sup> = H; **b** R = H, R<sup>1</sup> = I

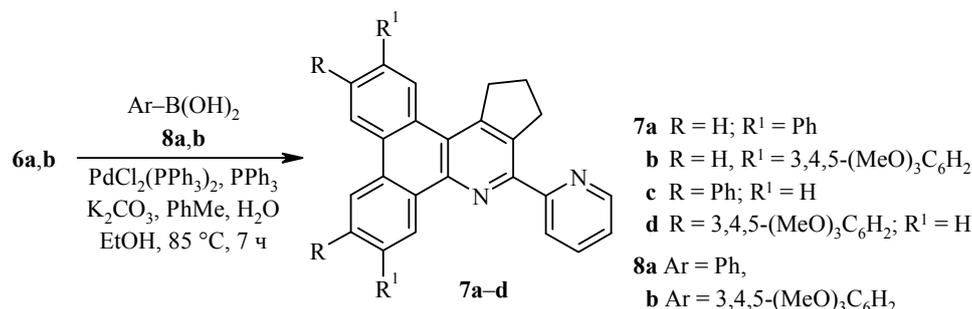
Дальнейшая аза-реакция Дильса–Альдера с применением описанной ранее [36, 37] эффективной процедуры (взаимодействие 1,2,4-триазина с 1-морфолиноциклопентеном при 200 °С в инертной атмосфере без растворителя) была использована для получения аннелированных с циклопентановым циклом моноазатрифениленов – 10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11*H*-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолинов) **6a–c**. Такие соединения являются более интересными благодаря лучшей растворимости по сравнению с неаннелированными аналогами. В случае дибромсодержащих триазатрифениленов **3a,b** данная процедура позволила успешно получить целевые моноазатрифенилены **6a,b** с выходами до 82%. Иные результаты были получены при использовании иодсодержащих аналогов. При проведении реакции смеси соединений **5a** и **5b**, а также соединения **3c** с енамином в описанных выше условиях была получена сложная смесь продуктов. Это, вероятно, связано с частичным

замещением атомов иода на фрагменты амина. Проведение реакции в высококипящих растворителях (1,2-дихлорбензол, *o*-ксилол) также не позволило получить целевой иодсодержащий циклопентеномоноазатрифенилен. В частности, в результате длительного кипячения в *o*-ксилоле были выделены в неизменном виде исходные соединения. Таким образом, в случае иодсодержащих триазатрифениленов имеются значительные трудности при получении аннелированных с циклопентановым циклом аналогов 2,2'-бипиридина. В итоге получить диодсодержащий моноазатрифенилен **6c** удалось лишь при проведении аза-реакции Дильса–Альдера с 2,5-норборнадиеном. Данное соединение является менее интересным с практической точки зрения вследствие более низкой растворимости. Таким образом, при использовании иодсодержащих триазатрифениленов, ввиду высокой лабильности атомов иода, вероятно, выгоднее производить замену атомов иода на какие-либо функциональные группы до проведения аза-реакции Дильса–Альдера.

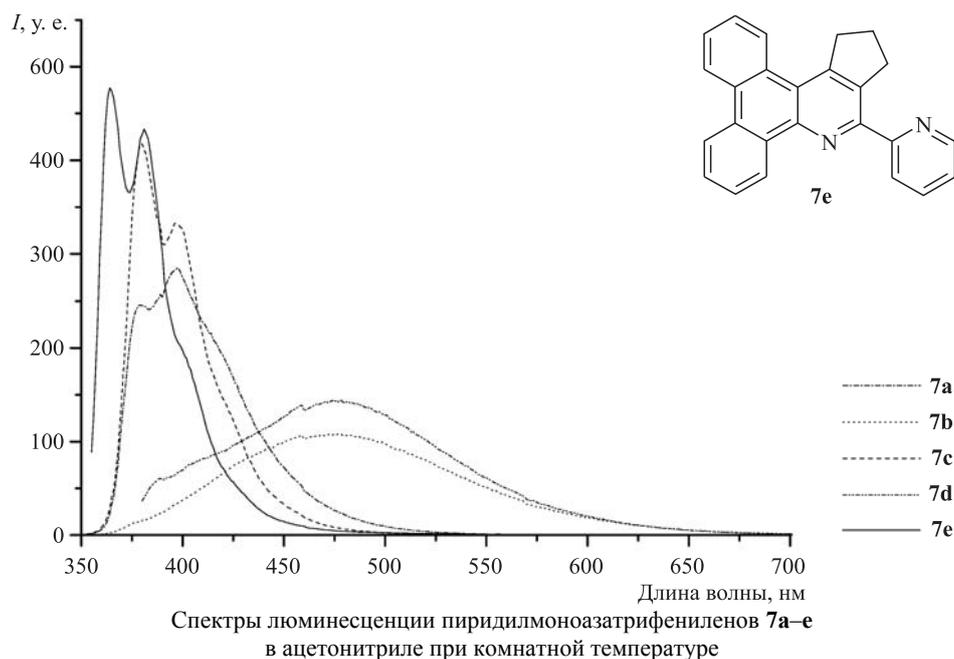


В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H полученных соединений присутствуют сигналы АВХ-систем азатрифенилена (в случае соединения **6c**, кроме этого, сигналы АВ-системы), сигналы пиридинового цикла, а в случае моноазатрифениленов **6a,b** – сигналы циклопентенового фрагмента в области резонанса алифатических протонов.

Дибромсодержащие моноазатрифенилены **6a,b** были использованы в качестве исходных соединений для получения целевых структур **7a-d** с расширенной системой сопряжения. Синтез был выполнен в результате реакции кросс-сочетания по методу Сузуки с арилборными кислотами **8a,b** в смеси воды, толуола и этанола. В качестве основания был использован карбонат калия, продукты кросс-сочетания образуются с высокими выходами, для их очистки была использована перекристаллизация из толуола.



В ходе работы были изучены фотофизические характеристики полученных пиридилмоноазатрифениленов в сравнении с ранее описанным нами незамещённым 10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11*H*-добензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолином (**7e**) [26]. Спектры люминесценции представлены на рисунке, результаты обобщены в таблице.



Изучение фотофизических характеристик показало, что произведенное расширение системы сопряжения привело к длинноволновому смещению максимумов как поглощения, так и испускания. В случае соединений **7a,c** (с фенильными заместителями) профиль спектра люминесценции практически не изменился, отмечено лишь батохромное смещение максимумов испускания. Для соединений **7b,d** (с триметоксифенильными заместителями) наблюдается значительное изменение характера спектра испускания и более значительное батохромное смещение максимума испускания, что, вероятно, объясняется более значительными изменениями в структуре хромофора. Наблюдалось некоторое снижение квантовых выходов в случае соединений **7b,c**, для двух остальных новых моноазатрифениленов значения квантовых выходов практически не изменились.

Таким образом, в данной работе предложены удобные методы получения не описанных ранее и представляющих практический интерес диарилсодержащих производных моноазатрифениленов, основанные на применении коммерчески доступных исходных реагентов. Данные соединения получены в результате галогенирования 9,10-фенантренхинона, реакции гетероциклизации,

**Фотофизические характеристики соединений 7a–e**

Соединение	Максимумы поглощения в ацетонитриле, нм	Максимум люминесценции в ацетонитриле, нм	Квантовый выход люминесценции*
<b>7a</b>	289, 318	379, 398	0.207
<b>7b</b>	200, 294, 323	475	0.139
<b>7c</b>	193, 281, 325, 368	379, 396, 423 (пл.)	0.146
<b>7d</b>	207, 284, 328, 370	481	0.216
<b>7e</b>	263, 313, 339, 357	364, 381, 403 (пл.)	0.213

\* Квантовые выходы всех соединений измерены относительно сульфата хинина ( $\Phi = 0.546$  в 0.1 н. водном растворе  $H_2SO_4$  [38]).

аза-реакции Дильса–Альдера и, наконец, кросс-сочетания по методу Сузуки. Обнаружены ограничения при использовании промежуточных иодпроизводных, показаны преимущества бромсодержащих аналогов. Изучены фотофизические свойства полученных соединений в сравнении с незамещённым аналогом, описанным нами ранее. Показаны более перспективные фотофизические свойства арилированных соединений, выражающиеся в длинноволновом смещении максимумов поглощения и испускания, вызванных расширением системы сопряжения конечных моноазатрифениленов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker Avance II (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  (соединения **6a,b**, **7a–d**) и в  $\text{DMCO-d}_6$  (остальные соединения), внутренний стандарт TMS. Спектры поглощения записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC в ацетонитриле. Спектры люминесценции записаны на флуориметре Varian Cary Eclipse в ацетонитриле. Масс-спектры зарегистрированы на масс-спектрометре MicrOTOF-Q II, Bruker Daltonics в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (соединения **2c,d**) или ионизации электро-распылением (остальные соединения). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе модели PE 2400, серия II фирмы Perkin Elmer. Температуры плавления определены на приборе Voetius. ТСХ анализ выполнен на пластинах Merck silica gel 60F254, элюент EtOAc, проявление в УФ свете.

9,10-Фенантренхинон (**1**) приобретён у фирмы Sigma-Aldrich. 2,7-Дибром-9,10-фенантренхинон (**2a**) [27], 3,6-дибром-9,10-фенантренхинон (**2b**) [31], гидразон амида пиридин-2-карбоновой кислоты (**4**) [35] получены по описанным методикам.

**2,7-Диод-9,10-фенантренхинон (2c).** К 90 мл 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждённой до 0 °С, добавляют 6.48 г (28.82 ммоль) *N*-иодсукцинимид и перемешивают при 0 °С в течение 25 мин. Затем добавляют 1.50 г (7.20 ммоль) 9,10-фенантренхинона (**1**) и перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную смесь смешивают с 200 мл ледяной воды, образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Продукт реакции используют на последующей стадии без дополнительной очистки. Выход 2.94 г (89%), тёмно-красные кристаллы, т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.03–8.06 (4H, м, H-3,4,5,6); 8.26 (2H, д,  $^4J = 1.2$ , H-1,8). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 461 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (100). Найдено, %: С 36.83; Н 1.03.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{I}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 36.55; Н 1.31.

**2-Иод-9,10-фенантренхинон (2d).** Смесь 1.45 г (9.18 ммоль)  $\text{KMnO}_4$ , 18 мл  $\text{AsOH}$ , 10.5 мл  $\text{As}_2\text{O}$  и 2.33 (9.18 ммоль)  $\text{I}_2$  охлаждают до 5 °С, по каплям добавляют 12 мл 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре не выше 10 °С. Затем добавляют 0.83 г (3.99 ммоль) 9,10-фенантренхинона (**1**) и перемешивают при 35 °С в течение 1 ч. Реакционную смесь смешивают со 100 мл ледяной воды, содержащей предварительно растворённые  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0.73 г (55%), тёмно-красные кристаллы, т. пл. 222–224 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.51–7.55 (1H, м); 7.74–7.78 (1H, м); 8.00–8.09 (3H, м); 8.22 (1H, д,  $^3J = 8.0$ , H-4); 8.28 (1H, д,  $^4J = 1.6$ , H-1). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 335 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (100). Найдено, %: С 50.08; Н 2.02.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{IO}_2$ . Вычислено, %: С 50.33; Н 2.11.

**Триазатрифенилены 3a–c, 5a,b** (общая методика). К суспензии 5 ммоль фенантренхинона **2a–d** в 500 мл EtOH добавляют 0.68 г (5 ммоль) амидразона пиридин-2-карбоновой кислоты (**4**), смесь кипятят в течение 10 ч. Реакционную смесь фильтруют горячей, полученный осадок промывают EtOH и сушат. Аналитический образец перекристаллизовывают из EtOH.

**6,11-Дибром-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-*e*][1,2,4]триазин (3a).** Выход 1.40 г (60%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 279–281 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.63–7.67 (1H, м, H-5 Py); 8.07–8.13 (3H, м, H-7,10, H-4 Py); 8.77–8.83 (3H, м, H-8,9, H-3 Py); 8.94 (1H, д,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , H-6 Py); 9.45 (1H, д,  $^4J = 1.8$ , H-5); 9.51 (1H, д,

$^4J = 1.8$ , Н-12). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 467  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 51.22; Н 2.01; N 11.73.  $C_{20}H_{10}Br_2N_4$ . Вычислено, %: С 51.53; Н 2.16; N 12.02.

**7,10-Дибром-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-е][1,2,4]триазин (3b).** Выход 1.49 г (64%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл.  $>250$  °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.66–7.70 (1H, м, Н-5 Py); 8.08–8.15 (3H, м, Н-6,11, Н-4 Py); 8.79 (1H, д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.2$ , Н-3 Py); 8.93 (1H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-6 Py); 9.23 (1H, д.,  $^4J = 1.4$ , Н-8); 9.24 (1H, д.,  $^4J = 1.4$ , Н-9); 9.27 (1H, д.,  $^3J = 8.8$ , Н-5); 9.31 (1H, д.,  $^3J = 8.6$ , Н-12). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 467  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 51.19; Н 1.98; N 11.81.  $C_{20}H_{10}Br_2N_4$ . Вычислено, %: С 51.53; Н 2.16; N 12.02.

**6,11-Диод-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-е][1,2,4]триазин (3c).** Выход 1.26 г (45%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл.  $>250$  °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.66–7.80 (1H, м, Н-5 Py); 8.14 (1H, д. д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-4 Py); 8.25 (1H, д. д.,  $^3J = 8.8$ ,  $^4J = 1.7$ , Н-7); 8.30 (1H, д. д.,  $^3J = 8.8$ ,  $^4J = 1.7$ , Н-10); 8.61–8.67 (2H, м, Н-8,9); 8.79 (1H, д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.2$ , Н-3 Py); 8.95 (1H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-6 Py); 9.59 (1H, д.,  $^4J = 1.8$ , Н-5); 9.67 (1H, д.,  $^4J = 1.8$ , Н-12). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 561  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 42.79; Н 1.65; N 9.71.  $C_{20}H_{10}I_2N_4$ . Вычислено, %: С 42.89; Н 1.80; N 10.00.

**Смесь 6-иод-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-е][1,2,4]триазина (5a) и 11-иод-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-е][1,2,4]триазина (5b).** Выход 1.19 г (55%), светло-жёлтые кристаллы. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.61–7.65 (1H, м, Н-5 Py); 7.85–8.02 (2H, м); 8.07–8.11 (1H, м, Н-4 Py); 8.21 (0.5H, д. д.,  $^3J = 8.4$ ,  $^4J = 1.6$ ) и 8.26 (0.5H, д. д.,  $^3J = 8.4$ ,  $^4J = 1.6$ , Н-7 (5a), Н-10 (5b)); 8.59 (0.5 H, д.,  $^3J = 8.4$ ) и 8.62 (0.5H, д.,  $^3J = 8.4$ , Н-8 (5a), Н-9 (5b)); 8.76–8.82 (2H, м); 8.90 (0.5H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ ) и 8.93 (0.5H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-6 Py); 9.39–9.46 (1H, м, Н-12 (5a), Н-5 (5b)); 9.65 (0.5H, д.,  $^4J = 1.6$ ) и 9.73 (0.5H, д.,  $^4J = 1.6$ , Н-5 (5a), Н-12 (5b)). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 435  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 55.04; Н 2.29; N 12.56.  $C_{20}H_{11}IN_4$ . Вычислено, %: С 55.32; Н 2.55; N 12.90.

**Получение моноазатрифениленов 6a,b** (общая методика). Смесь 2.50 ммоль триазатрифенилена 3a,b и 2 мл (12.50 ммоль) 1-морфолиноциклопентена перемешивают при 200 °С в течение 2 ч в атмосфере аргона, добавляют 1 мл (6.25 ммоль) 1-морфолиноциклопентена и перемешивают ещё 1 ч при тех же условиях. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют 30 мл MeCN. Полученную смесь кипятят 15 мин и затем выдерживают в течение 3 ч при комнатной температуре. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают MeCN и сушат. Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN.

**2,7-Дибром-10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11H-добензо[f,h]циклопента[с]хинолин (6a).** Выход 1.00 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 242–244 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.22–2.26 (2H, м, 12-CH<sub>2</sub>); 3.59–3.63 (4H, м, 11,13-CH<sub>2</sub>); 7.34–7.38 (1H, м, Н-5 Py); 7.71–7.75 (2H, м, Н-3,6); 7.94 (1H, д. д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-4 Py); 8.28 (1H, д.,  $^3J = 8.8$ , Н-4); 8.38 (1H, д.,  $^3J = 8.8$ , Н-5); 8.59 (1H, д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.2$ , Н-3 Py); 8.68 (1H, д.,  $^4J = 1.8$ , Н-1); 8.75 (1H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-6 Py); 9.49 (1H, д.,  $^4J = 1.8$ , Н-8). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 505  $[M+H]^+$  (50). Найдено, %: С 59.44; Н 2.97; N 5.50.  $C_{25}H_{16}Br_2N_2$ . Вычислено, %: С 59.55; Н 3.20; N 5.56.

**3,6-Дибром-10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11H-добензо[f,h]циклопента[с]хинолин (6b).** Выход 1.03 г (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.23–2.27 (2H, м, 12-CH<sub>2</sub>); 3.60–3.64 (4H, м, 11,13-CH<sub>2</sub>); 7.34–7.38 (1H, м, Н-5 Py); 7.74 (1H, д. д.,  $^3J = 8.8$ ,  $^4J = 1.6$ , Н-2); 7.79 (1H, д. д.,  $^3J = 8.8$ ,  $^4J = 1.6$ , Н-7); 7.92 (1H, д. д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-4 Py); 8.45 (1H, д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.2$ , Н-3 Py); 8.56–8.62 (2H, м, Н-1,4); 8.66 (1H, д.,  $^4J = 1.6$ , Н-5); 8.75 (1H, д. д.,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.8$ , Н-6 Py); 9.30 (1H, д.,  $^3J = 8.8$ , Н-8). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.7; 33.3; 37.2; 121.8; 122.1; 123.1 (2C); 123.6; 125.0; 126.0; 127.9; 128.9; 129.0; 130.0; 130.5; 130.7; 130.8; 131.1; 136.4; 139.5; 143.8; 148.6; 150.4; 151.7; 158.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 505  $[M+H]^+$  (50). Найдено, %: С 59.51; Н 3.01; N 5.43.  $C_{25}H_{16}Br_2N_2$ . Вычислено, %: С 59.55; Н 3.20; N 5.56.

**6,11-Диод-2-(2-пиридил)фенантро[9,10-*b*]пиридин (6с).** В 40 мл 1,2-дихлорбензола суспендируют 0.5 г (0.89 ммоль) триазатрифенилена **3с**. Добавляют 0.27 мл (2.67 ммоль) 2,5-норборнадиена и кипятят в течение 35 ч с добавлением по 0.27 мл (2.67 ммоль) 2,5-норборнадиена через каждые 8 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией (элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–EtOAc 3:1, *R<sub>f</sub>* 0.2). Выход 200 мг (40%), светло-жёлтые кристаллы, т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.51–7.55 (1H, м, H-5 Py); 8.05–8.09 (3H, м); 8.56–8.60 (2H, м); 8.75–8.79 (3H, м); 9.15 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 4.9, <sup>4</sup>*J* = 1.8, H-6 Py); 9.31 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H-4); 9.70 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 1.8, H-12). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 559 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 47.01; H 1.93; N 4.87. C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 47.34; H 2.17; N 5.02.

**Получение арилзамещённых моноазатрифениленов 7а–d** (общая методика). К раствору 0.50 ммоль диброммоноазатрифенилена **6а, b** в 25 мл PhMe добавляют 1.05 ммоль борной кислоты **8а, b**, 18 мг (25 мкмоль) комплекса PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 13 мг (50 мкмоль) PPh<sub>3</sub>. Отдельно растворяют 1.38 г (10.00 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 20 мл дистиллированной воды, полученный раствор добавляют к реакционной смеси. Добавляют 10 мл EtOH и перемешивают смесь при 85 °С в течение 7 ч в атмосфере аргона. Органическую фазу отделяют, промывают растворами K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Cl, а затем сушат безв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворители отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из PhMe.

**10-(2-Пиридил)-2,7-дифенил-12,13-дигидро-11H-дibenзо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (7а).** Выход 180 мг (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 270–272 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.24–2.28 (2H, м, 12-CH<sub>2</sub>); 3.64 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11-CH<sub>2</sub>); 3.78 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 13-CH<sub>2</sub>); 7.32–7.36 (1H, м, H-5 Py); 7.41–7.45 (2H, м, H Ph); 7.51–7.57 (4H, м); 7.77–7.81 (2H, м); 7.86–7.97 (5H, м); 8.63 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H-4); 8.65 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 7.5, <sup>4</sup>*J* = 1.2, H-3 Py); 8.72 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H-5); 8.75 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 4.9, <sup>4</sup>*J* = 1.8, H-6 Py); 8.85 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 1.6, H-1); 9.71 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 2.0, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.0; 33.3; 37.4; 122.7; 122.9; 123.4; 123.6; 123.8; 124.3; 126.0; 126.2; 127.2 (2C); 127.3; 127.4; 128.8; 129.0; 129.6; 130.0; 130.5; 132.1; 132.3; 136.3; 139.1; 139.2; 139.8; 141.1; 141.4; 145.2; 148.4; 150.4; 151.8; 158.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 499 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 88.97; H 5.11; N 5.43. C<sub>37</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 89.13; H 5.26; N 5.62.

**2,7-Бис(3,4,5-триметоксифенил)-10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11H-дibenзо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (7b).** Выход 230 мг (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 236–238 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.27–2.31 (2H, м, 12-CH<sub>2</sub>); 3.67 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11-CH<sub>2</sub>); 3.82 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 13-CH<sub>2</sub>); 3.95 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.96 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.01 (6H, с, 2OCH<sub>3</sub>); 4.02 (6H, с, 2OCH<sub>3</sub>); 6.99 (2H, с, H Ar); 7.08 (2H, с, H Ar); 7.33–7.37 (1H, м, H-5 Py); 7.85–7.96 (3H, м, H-3,6, H-4 Py); 8.65 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.5, H-4); 8.69 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 7.5, <sup>4</sup>*J* = 1.2, H-3 Py); 8.73–8.77 (2H, м, H-5, H-6 Py); 8.85 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 1.6, H-1); 9.72 (1H, д, <sup>4</sup>*J* = 2.0, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.2; 33.3; 37.4; 53.7; 56.3; 56.4; 61.0; 104.8; 104.9; 123.0; 123.4; 123.5; 123.8; 124.3; 125.3; 126.1; 126.3; 127.3; 129.6; 130.0; 130.5; 132.0; 135.3; 136.3; 137.0; 137.2; 138.0; 138.2; 139.3; 139.4; 140.0; 145.1; 147.6; 148.5; 150.5; 151.9; 153.7; 153.8; 158.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 679 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 75.93; H 5.48; N 3.89. C<sub>43</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 76.09; H 5.64; N 4.13.

**10-(2-Пиридил)-3,6-дифенил-12,13-дигидро-11H-дibenзо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (7с).** Выход 160 мг (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 185–187 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.24–2.28 (2H, м, 12-CH<sub>2</sub>); 3.64 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11-CH<sub>2</sub>); 3.73 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 13-CH<sub>2</sub>); 7.32–7.36 (1H, м, H-5 Py); 7.42–7.46 (2H, м, H Ph); 7.53–7.57 (4H, м); 7.80–7.84 (4H, м); 7.85–7.97 (3H, м); 8.70 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.2, H-1); 8.75 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 4.9, <sup>4</sup>*J* = 1.8, H-6 Py); 8.82 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 1.2, H-4); 8.93 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 1.2, H-5); 9.55 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.5, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.0; 33.2; 37.3; 120.9; 121.6; 122.9; 123.7; 125.6; 126.6; 126.7; 127.5 (2C); 127.6; 127.7; 128.2; 128.9; 129.0; 129.4; 130.9; 131.0; 131.3; 136.4; 139.0; 139.6; 141.0; 141.5; 144.7; 148.5; 150.3; 151.8; 158.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 499 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 89.00; H 5.13; N 5.39. C<sub>37</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 89.13; H 5.26; N 5.62.

**3,6-Бис(3,4,5-триметоксифенил)-10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11H-дibenzo[f,h]-циклопента[с]хинолин (7d).** Выход 240 мг (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 123–125 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.27–2.31 (2H, м, 12-CH<sub>2</sub>); 3.66 (2H, т, <sup>3</sup>J = 7.5, 11-CH<sub>2</sub>); 3.76 (2H, т, <sup>3</sup>J = 7.5, 13-CH<sub>2</sub>); 3.94 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.95 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.99 (6H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.00 (6H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.98 (2H, с, H Ar); 6.99 (2H, с, H Ar); 7.33–7.37 (1H, м, H-5 Py); 7.86 (1H, д. д., <sup>3</sup>J = 8.6, <sup>4</sup>J = 1.8, H-2); 7.89–7.95 (2H, м, H-7, H-4 Py); 8.69 (1H, д. д., <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>4</sup>J = 1.2, H-3 Py); 8.73 (1H, д., <sup>3</sup>J = 8.6, H-1); 8.74–8.78 (2H, м, H-4, H-6 Py); 8.88 (1H, д., <sup>4</sup>J = 1.8, H-5); 9.57 (1H, д., <sup>3</sup>J = 8.6, H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 26.1; 33.2; 37.3; 56.4; 61.1; 104.9; 105.0; 120.7; 121.5; 123.0; 123.1; 123.7; 125.9; 126.8; 126.9; 128.3; 129.4; 130.1; 131.1; 131.2; 136.7; 137.0; 137.5; 138.0; 138.1; 139.1; 140.0; 141.3; 144.8; 148.3; 150.1; 151.9; 153.7; 153.8; 158.4. Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 679 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 75.91; H 5.44; N 3.91. C<sub>43</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 76.09; H 5.64; N 4.13.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (ГК 8430), Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1511.2013.3), а также программы 211 Правительства РФ (соглашение № 02.А03.21.0006).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. H. Bakker, M. Goes, N. Hoebe, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, M. H. V. Werts, J. W. Hofstraat, *Coord. Chem. Rev.*, **208**, 3 (2000).
2. T. R. Govindachari, N. Viswanathan, J. Radhakrishnan, R. Charubala, N. Nityanandra Rao, B. R. Pai, *Indian J. Chem.*, **11**, 1215 (1973).
3. T. R. Govindachari, B. R. Pai, K. Nagarajan, *J. Chem. Soc.*, 2801 (1954).
4. C. W. Lim, O. Tissot, A. Mattison, M. W. Hooper, J. M. Brown, A. R. Cowley, D. I. Hulmes, A. J. Blacker, *Org. Process Res. Dev.*, **7**, 379 (2003).
5. B. A. Sweetman, H. Muller-Bunz, P. J. Guiry, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4643 (2005).
6. Д. С. Копчук, И. Н. Егоров, Т. А. Цейтлер, А. Ф. Хасанов, И. С. Ковалев, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, *ХГС*, 538 (2013). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, 503 (2013).]
7. V. N. Kozhevnikov, O. V. Shabunina, D. S. Kopychuk, M. M. Ustinova, B. Koenig, D. N. Kozhevnikov, *Tetrahedron*, **64**, 8963 (2008).
8. A. H. Younws, L. Zhang, R. J. Clark, L. Zhu, *J. Org. Chem.*, **74**, 8761 (2009).
9. H. S. Joshi, R. Jamshidi, Y. Tor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2722 (1999).
10. J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 754 (2001).
11. G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **277**, 225 (1998).
12. W. Goodall, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.*, 2514 (2001).
13. F. Hershmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 1998 (1908).
14. M. Krueger, E. Mosettig, *J. Org. Chem.*, **5**, 313 (1940).
15. N. P. Buu-Hoi, *J. Org. Chem.*, **19**, 721 (1954).
16. W. Marckwald, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **274**, 331 (1893).
17. P. J. Campos, E. Anon, M. C. Malo, M. A. Rodriguez, *Tetrahedron*, **54**, 14113 (1998).
18. O. Bilgic, D. W. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1233 (1980).
19. D. N. Nicolaides, K. E. Litinas, G. K. Papageorgiou, J. Stephanidou-Stephanatou, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 139 (1991).
20. I. Nagao, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 7573 (2009).
21. A. McIver, D. D. Young, A. Deiters, *Chem. Commun.*, 4750 (2008).
22. G. R. Pabst, O. C. Pfüller, J. Sauer, *Tetrahedron*, **55**, 8045 (1999).
23. A. Rykowski, D. Branowska, J. Kielak, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3657 (2000).
24. D. S. Kopychuk, A. F. Khasanov, I. S. Kovalev, G. V. Zyryanov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Mendeleev Commun.*, **23**, 209 (2013).
25. E. C. Taylor, J. E. Macor, J. L. Pont, *Tetrahedron*, **43**, 5145 (1987).

26. Д. С. Копчук, Г. В. Зырянов, И. С. Ковалев, А. Ф. Хасанов, А. С. Медведевских, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, *XTC*, 535 (2013). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, 500 (2013).]
27. E. K. Unver, S. Tarkuc, C. Tanyeli, L. Toppare, Y. A. Udum, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 1714 (2010).
28. F. Dewhurst, P. K. J. Shah, *J. Chem. Soc. C*, 1503 (1969).
29. P. Luliński, L. Skulski, *Bull. Chem Soc. Jpn.*, **72**, 115 (1999).
30. D. Chaudhuri, K. J. van Schooten, S. Liu, J. M. Lupton, H. Wettach, E. Sigmund, S. Höger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 7714 (2010).
31. K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6035 (2004).
32. S. C. De, *Q. J. Indian Chem. Soc.*, **4**, 183 (1927).
33. J. Schmidt, H. Bürkert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1356 (1927).
34. S. C. De, *J. Indian Chem. Soc.*, **7**, 361 (1930).
35. F. H. Case, *J. Org. Chem.*, **30**, 931 (1965).
36. V. N. Kozhevnikov, M. M. Ustinova, P. A. Slepukhin, A. Santoro, D. W. Bruce, D. N. Kozhevnikov, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4096 (2008).
37. Д. С. Копчук, А. Ф. Хасанов, И. С. Ковалев, Г. А. Ким, И. Л. Никонов, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, *XTC*, 936 (2014).
38. С. Паркер, *Фотолюминесценция растворов*, Мир, Москва, 1972, с. 251.

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет,  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Поступило 19.02.2014  
После доработки 31.03.2014

<sup>2</sup> Институт органического синтеза  
им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,  
Екатеринбург 620219, Россия  
e-mail: chupakhin@ios.uran.ru