

**Разработка эффективного экологически безопасного метода
синтеза стирилпроизводных 1,10-фенантролина и 2,2'-
бипиридина и исследование их спектральных свойств**

Гавришова Т.Н.¹, Петин А.В.^{1,2}, Ли В.М.¹, Будыка М.Ф.¹

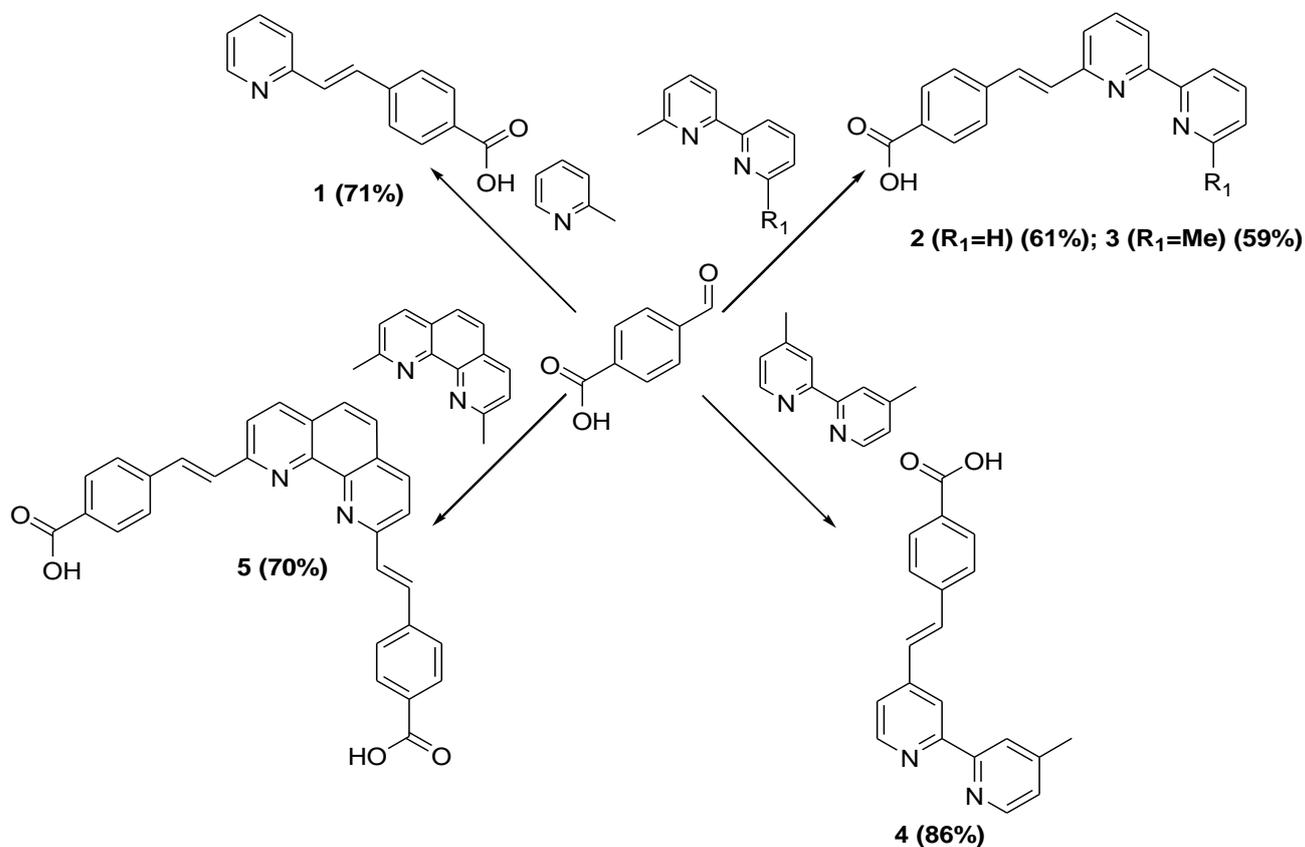
¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН

²МГУ им.М.В. Ломоносова

В последнее время стирилфенантролины и стирилбипиридины с различными заместителями активно синтезируются и исследуются в связи с поиском перспективных материалов для нелинейной оптики, флуоресцентных хемосенсоров на ионы и антибиотики, ацидохромных зондов, флуоресцентных зондов для G-квадруплексов и химиотерапевтических агентов для лечения рака. Особое внимание исследователей привлечено к водорастворимым производным бипиридина и фенантролина и их комплексам, так как присутствие гидрофильных групп позволяет проводить *in vitro* тесты на цитотоксичность и оценивать биологическую активность соединений. На данный момент не описано простых одностадийных методов синтеза без катализатора и растворителя для данного типа соединений, кроме того требуется получение новых производных с уникальными свойствами в связи с широким спектром возможных применений. Поэтому целью настоящей работы была разработка эффективного одностадийного экологически безопасного метода получения известных и новых карбоксистирилпроизводных 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина. Показано, что конденсация этих метилзамещенных гетероциклов с 4-карбоксибензальдегидом успешно проходит при обычном нагревании при 190°C без катализатора и растворителя, что можно объяснить повышением реакционной способности метильной группы гетероцикла за счет образования водородной связи между атомом азота и карбоксильным протоном 4-карбоксибензальдегида. В качестве катализатора выступает сам 4-карбоксибензальдегид (карбоксильная группа с pKa 3.77) и внешний катализатор не требуется. В случае бипиридинов в основном образуются монозамещенные продукты. Это особенность позволяет получить несимметричные продукты, которые невозможно получить в других условиях

реакции при наличии растворителя. В случае фенантролина был получен дизамещенный дикарбоксистирилфенантролин (см. схему 1).

Схема 1.



Условия реакции: 190°C, 6 часов

Для синтеза других стирилпроизводных фенантролина, не содержащих карбоксигрупп, было предложено использовать в качестве катализатора бензойную кислоту. Впервые было показано, что реакцию конденсации 2,9-диметил-1,10-фенантролина с различными бензальдегидами, содержащими акцепторные и донорные заместители, с большим выходом можно проводить в присутствии экологически безопасной бензойной кислоты без использования токсичных реагентов. Этот простой метод синтеза позволяет получать стирилфенантролины без токсичных примесей, что важно в медицинских и биологических приложениях.

В результате исследования люминесцентных свойств впервые полученных производных карбоксистирилзамещенных бипиридинов и фенантролина было показано, что 6-(4-карбоксти)стирилпроизводные 2,2'-бипиридина имеют квантовые выходы люминесценции в диапазоне 0.13-0.18, в

то время как 4-(4-карбокситирил-2,2'-бипиридин имеет низкий квантовый выход 0.013. Квантовые выходы люминесценции натриевой соли дикарбокситирилпроизводного фенантролина (0.35) выше, чем у соответствующей кислоты (0.28).

Показано, что динитро- и диаминостирилпроизводные фенантролина являются фотохимически активными и под действием света подвергаются реакции транс-цис фотоизомеризации с квантовыми выходами $\phi_{tc} \sim 0.1$, а также реакции C-N фотоциклизации и/или фотодеструкции с квантовыми выходами на два порядка меньше ($\sim 10^{-3}$). Фотохимическую активность этих соединений необходимо учитывать при использовании их в качестве флуорофоров, комплексонов и т.п. С помощью метода масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением и ЯМР-спектроскопии обнаружено, что при фотолизе динитростирилпроизводного фенантролина происходит диссоциативная фотоперегруппировка нитрогруппы в гидроксигруппу. После перегруппировки происходит реакция фотоциклизации в *ZE* изомере, в котором фотоциклизации подвергается стирильная группа, имеющая в *para*-положении гидроксигруппу.

Работа выполнена по теме Государственного задания № Государственной регистрации 124013000686-3 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Литература

Gavrishova, T.N., Petin, A.V., Shastin, A.V., Budyka M.F. An Effective Method for the Synthesis of Carboxystyryl Derivatives of 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridine, and Pyridine. //Russ J Gen Chem v. 96, N. 8 (2026). <https://doi.org/10.1134/S1070363225606301>