

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**JAUNU 3-AMINO BENZANTRONA AZOMETĪNU
SINTĒZE UN TO ĪPAŠĪBAS**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Natalja Orlova**

Studenta apliecības Nr.: no07002

Darba vadītāji: Dr. chem. Jeļena Kirilova

Doc., Dr. chem. Jāzeps Logins

RĪGA

2012

ANOTĀCIJA

Jaunu 3-aminobenzantrona azometīnu sintēze un to īpašības. Orlova N., zinātniskie vadītāji Dr. ķīm. Kirilova J., Dr. ķīm., doc. Logins J. Maģistra darbs, 50 lappuses, 17 attēli, 2 tabulas, 42 literatūras avoti, 3 pielikumi. Latviešu valodā.

Maģistra darbā apkopota informācija par imīnu iegūšanas metodēm, un to īpašībām. Sintezēti 3-aminobenzantrona azometīnu atvasinājumi 3-aminobenzantrona kondensācijās reakcijā ar aromātiskiem aldehīdiem. Izpētīta iegūto imīnu N=C saites reducēšana, izmantojot nātrija borhidrīdu.

3-AMINO BENZANTRONS, 3-AMINO BENZANTRONA AZOMETĪNU
ATVASINĀJUMI, IMĪNU REDUCĒŠANA, SOLVATOHROMIJA

ABSTRACT

Synthesis and properties of new azomethine derivatives of 3-aminobenzanthrone. Orlova N., supervisors Dr. chem. Kirilova E., Dr. chem., doc. Logins J., Master's thesis, 50 pages, 17 figures, 2 tables, 42 literature references, 3 appendices. In Latvian.

Imines preparation methods and their properties were summarised in this master's work. Azomethine derivatives of 3-aminobenzanthrone were synthesised by condensation reaction of 3-aminobenzanthrone with aromatic aldehydes. Reduction of obtained compounds using sodium borohydride were studied.

3-AMINO BENZANTHRONE, 3-AZOMETHINE DERIVATIVES OF
BENZANTHRONE, REDUCTION OF IMINES, SOLVATOCHROMISM

SATURS

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. Imīnu iegūšana	7
1.2. Benzantrons un tā N-saturošie atvasinājumi	9
1.3. 3-Aminobenzantrona azometīni	10
1.3.1. 3-Aminobenzantrona azometīnu ķīmiskās reakcijas	12
1.4. Benzantrona 3-aminoatvasinājumi	14
1.5. Solvatohromijas parādība	17
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	19
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	30
3.1. 3-Aminobenzantrona sintēze	30
3.2. 3-Aminobenzantrona azometīnu sintēze	30
3.3. Benzantrona azometīnu reducēšana	35
SECINĀJUMI	42
LITERATŪRAS SARAKSTS	43
PIELIKUMI	49

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI

LC	liquid crystal, šķidrie kristāli
OLED	organiskās gaismas diodes
DIBAL-H	litija diizopropilamīds
PSH	plānslāņa hromatogrāfija
DTA	diferenciāli termiskā analīze
TG	termogravimetriskā analīze
DMF	dimetilformamīds
Ph	fenil-

IEVADS

Fluorescentās benzantrona krāsas ir labi pazīstamas kā luminofori, kuriem atkarībā no struktūras piemīt no dzeltenzaļas līdz purpursakanai fluorescencei. Savu krāsu īpašību un augstās fotostabilitātes dēļ benzantrona atvasinājumus plaši izmanto kā sintētisko tekstilmateriālu krāsvielās un polimēru krāsošanai, fluorescējošu krāsu sastāvdaļu, kā arī fluorescentās iezīmes un zondes.

Daļa jaunāko pētījumu benzantrona atvasinājumu sintēzes un pielietošanas jomā ir veltīti benzantrona imino- un amino- atvasinājumiem. 3-Aminobenzantrona azometīnus uzskata par perspektīvām luminoforu krāsvielām, jo tiem piemīt izteiktas luminiscentās īpašības gan šķīdumos, gan šķīdro kristālu, gan polimēru vidē. Savukārt 3-aminobenzantrona iepriekšēji pētījumi parāda to izteiktu solvatochromiju, pieaugot šķīdinātāja polaritātei. Līdz ar to 3-aminobenzantrona atvasinājumus var uzskatīt par potenciāli perspektīvām, pret vides polaritāti jutīgām fluorescentām zondēm. Šie pētījumi dod iespēju paplašināt zināmo benzantrona savienojumu klāstu, kā arī attīstīt un pilnveidot jaunu azometīnu un amīnu sintēzes metodes.

Darba mērķis: iegūt jaunus luminoforus un izpētīt to īpašību saistību ar to molekulāro struktūru.

Darba uzdevumi:

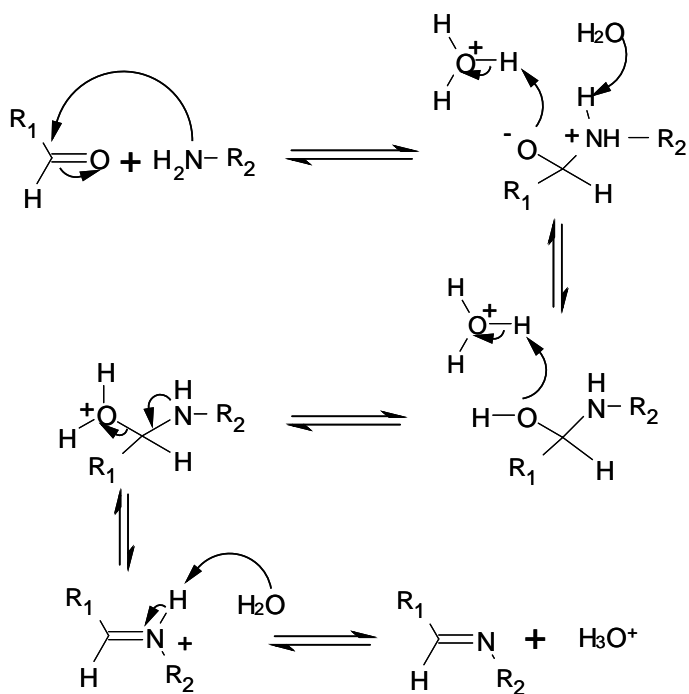
1. Analizēt un apkopot literatūru par aromātisku imīnu iegūšanas metodēm un to praktisku nozīmi.
2. Sintezēt jaunus 3-amino- un 3-imino- benzantrona atvasinājumus un pierādīt to struktūru.
3. Noskaidrot iegūto savienojumu ķīmiskās un fizikālās īpašības.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Imīni – organiskie savienojumi ar vispārīgo struktūrformulu $R_1N=CR_2R_3$, kur R_1, R_2, R_3 – H, Alk, Ar. Imīniem attiecināmi arī azomefīni un Šifa bāzes, kur $R_1 \neq H$ [1]. Imīni un to atvasinājumi ir ļoti svarīgi starpprodukti organiskajā sintēzē.

1.1. Imīnu iegūšana

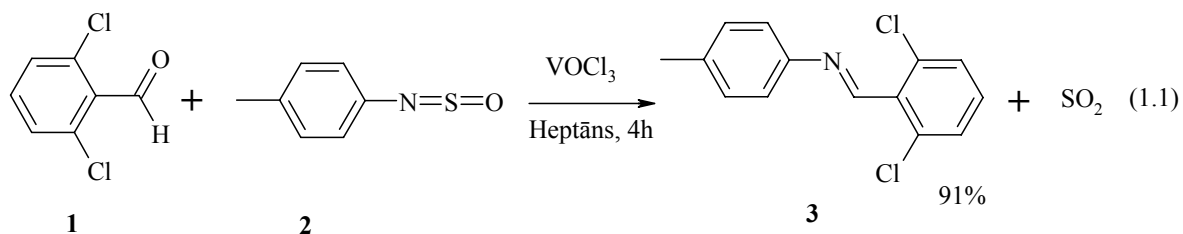
Visplašāk izmantotā imīnu iegūšanas metode ir pirmēju amīnu kondensācija ar aldehīdiem, retāk ar ketoniem (1.1. attēls). Šī reakcija ir atgriezeniska un dažreiz kā katalizatoru izmanto skābi.



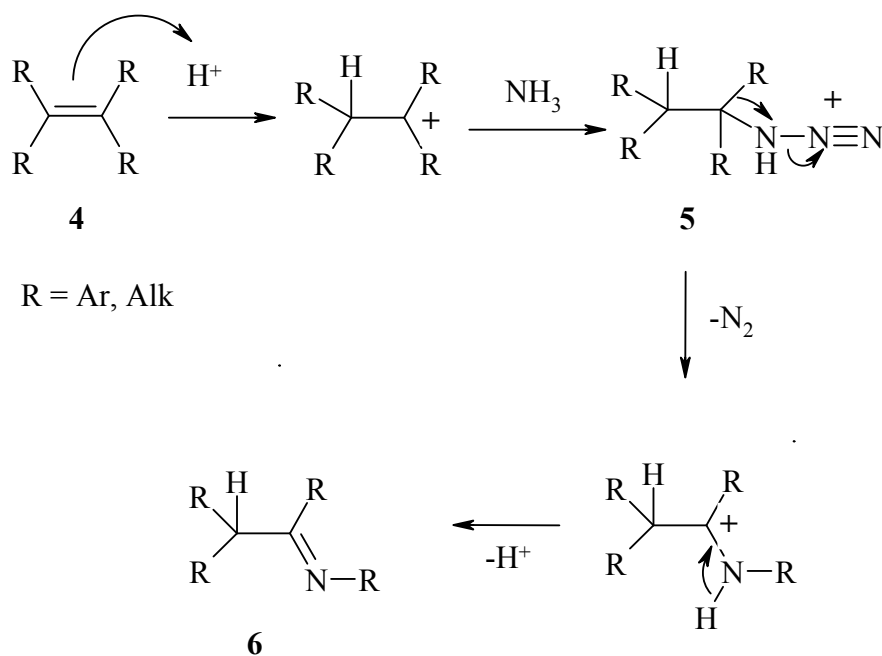
1.1.att. Imīnu iegūšanas reakcijas mehānisms [2]

Lai reakcija notiktu līdz galam, reakcijas maisījumā nepieciešams saistīt ūdeni, jo imīni viegli hidrolizējas par izejvielām [3].

Kā amīna alternatīvu var izmantot N-sulfinilamīnu vanādijs vai molibdēna oksihlorīda klātbūtnē (1.1) [4].



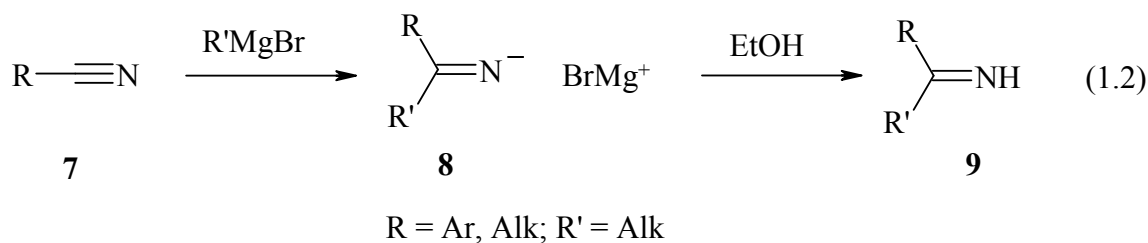
Alkēni skābes klātbūtnē spēj pievienot HN_3 (slāpekļūdeņražskābi) līdzīgi kā citus HX reaģentus (Šmidta reakcija). Pēc pārgrupēšanās un N_2 atšķelšanās veidojas attiecīgs imīns (1.2. attēls) [5].



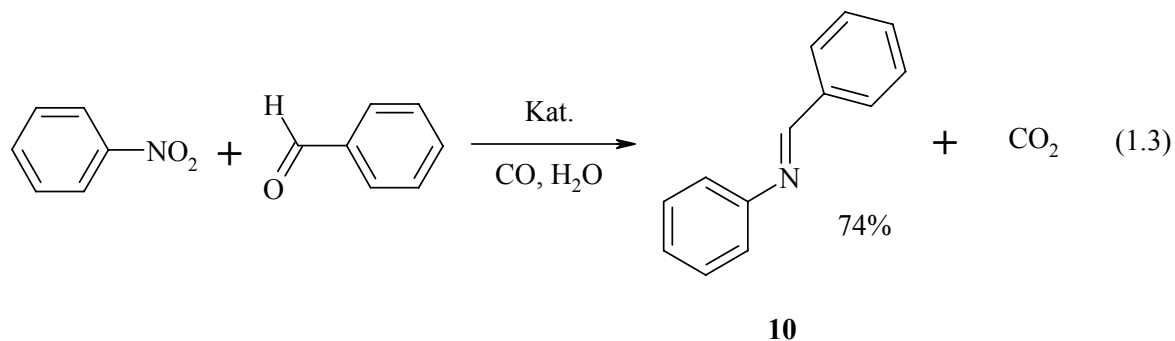
1.2.att. Imīnu iegūšanas mehānisms alkēnu reakcijā ar HN_3

N-neaizvietotus imīnus var iegūt, metālorganiskā savienojuma reakcijā ar nitriliem (1.2). Šajā gadījumā pievienojas tikai viens ekvivalents Grinjāra reaģenta, jo izveidotam pirmajā stadijā

starpproduktam slāpekļa atomam ir negatīvs lādiņš, un tas traucē tālāko nukleofila pievienošanu [6].



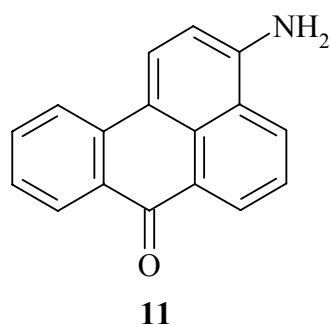
Citas grupas pētnieki imīnus iegūst no nitro vai nitrozo savienojumiem un aromātiskiem aldehīdiem, oglekļa monoksīda un ūdens klātbūtnē. Par katalizatoru tiek izmantota arī vielu sistēma, kas satur sēru saturošos savienojumus ($\text{H}_2\text{S} + \text{Et}_3\text{N} + \text{NH}_4\text{VO}_3$) [7].



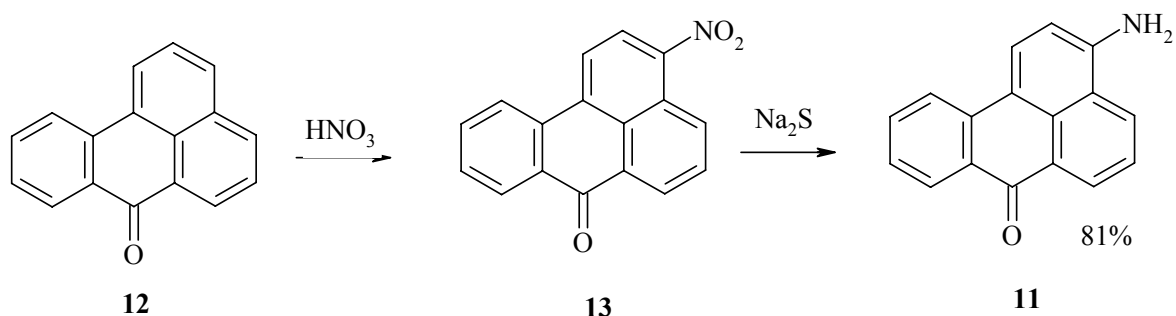
1.2. Benzantrons un tā N-saturošie atvasinājumi

Jau pagājušajā gadsimta sākumā tika iegūti pirmie benzantrona atvasinājumi, dažus no tiem lieto kā krāsvielas [8]. Benzantrona krāsvielas ir labi pazīstamas kā gaismas luminofori, kuriem piemīt no dzeltenzaļas līdz purpursarkanai fluorescenci [9]. Zināms liels skaits N-saturošu benzantrona atvasinājumu, kurus izmanto dažādās dzīves jomās – kā sintētisko un dabisko šķiedru krāsvielas, fotovadītājus, luminoforus [10], fluorescences iezīmes un zondes [11].

Mūsdienās visplašāk izpētīts un praktisko pielietojumu guvis N-saturošs benzantrona atvasinājums - 3-aminobenzantrons (**11**). To izmanto kā oranžsarkanās gaismas luminoforu un kā izejvielu citu fluorescento un lāzeru iekārtās krāsvielu iegūšanai.



3-Aminobenzantronu sintezē divās stadijās (1.3. attēls). Pirmajā stadijā, nitrējot benzantronu ar koncentrēto slāpekļskābi, iegūst 3-nitrobenzantronu [12]. Reducējot 3-nitrobenzantronu ar nātrija sulfīdu ūdens šķīdumā, iegūst gala produktu (3-aminobenzantronu) brūnā krāsā ar labu iznākumu 81 %.



1.3. att. 3-Aminobenzantrona iegūšana

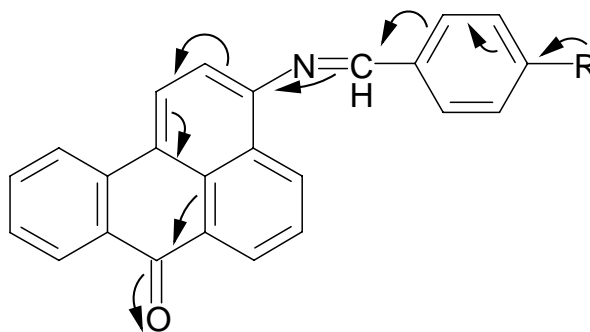
1.3. 3-Aminobenzantrona azometīni

Pirmie literatūras dati par benzantrona iminoatvasinājumiem publicēti sākot ar 1990. gadu. Literatūrā [13] ir aprakstīti daži 3-aminobenzantrona azometīni, kurus šo darbu autori uzskata par perspektīvām luminoforu krāsvielām šķidrajos kristālos un polimēru vidē [13, 14]. Luminoforu molekulu struktūra stēriski atbilst šķidro kristālu molekulu struktūrai kā tas ir saimnieka-viesa („guest-host”) tipa savienojumos. Ieņemot šo telpiski izdevīgo stāvokli, luminofora molekulām ir regulārs izvietojums. Tos var plaši pielietot nematiskajās šķidro kristālu matricās dažādiem

tehnoloģiskiem risinājumiem regulāra izvietojuma un atbilstošu fāzu pāreju dēļ. [15]. Rezultātā luminoforu krāsvielu absorbcija ir atkarīga no LC molekulas orientācijas.

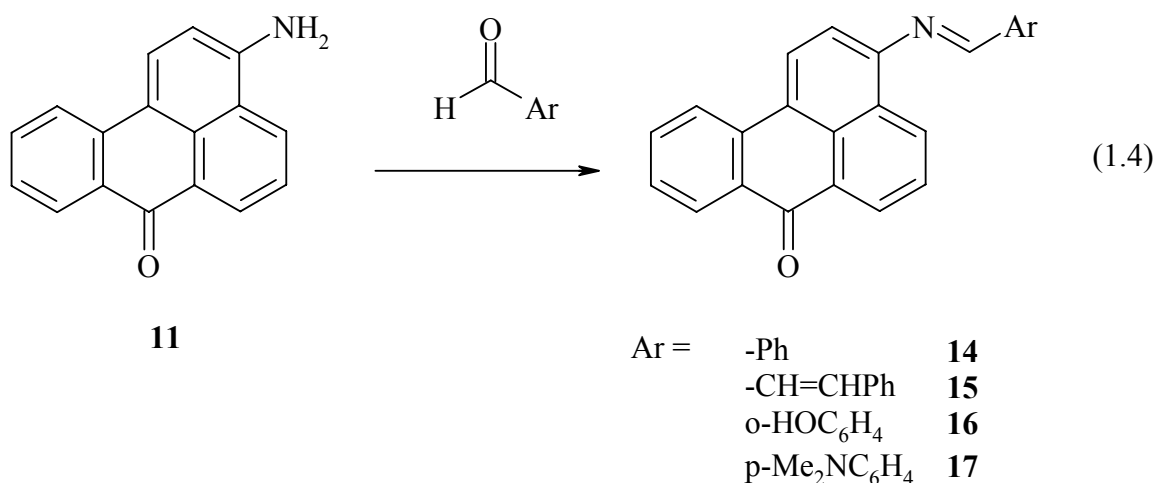
3-Aminobenzantrona azometīni spēj veidot lādiņa-pārneses kompleksus ar jodu [16] un iespējami arī ar metāliem, līdzīgi kā citi aromātiskie azometīni [17]. Šo īpašību plaši izmanto joda noteikšanai optiskajos ķīmiskos sensoros. Sensora darbība un joda noteikšana balstās uz 3-aminobenzantrona azometīnu fluorescences dzēšanu joda klātbūtnē [18].

Savienojumos, kuru molekulās papildus ir imīnu grupu (N=C), palielinās konjugētās ķēdes garums, un līdz ar to var veidoties savienojumi ar intensīvāku krāsu un ar izteiktākām luminiscentajām īpašībām. 3-Iminobenzantrona molekulā ir gan elektrondonorās, gan elektronakceptorās grupas (1.4. att.). Pētāmajiem savienojumiem gaismas absorbcijas īpašības ir atkarīgas galvenokārt no elektronu donora-akceptora mijiedarbības starp aizvietotāju 3-pozīcijā un karbonilgrupu, piedaloties visai konjugētajai molekulas daļai [19].



1.4. att. lādiņa pārneses ceļš 3-iminobenzantronam R=OH, N(CH₃)₂, OMe

Darbā [13] azometīnu sintēzi veic sildot 3-aminobenzantrona aldehīdu pārākumā vai 6 stundas vārot etanolā, pie tam izejvielas tiek ņemtas molārās attiecībās 1: 1,5. Iegūto produktu attīra, mazgājot ar dietilēteri un pārkristalizējot no benzola, hloroforma vai dihloretāna. Iznākums ir 83-92 %. Iegūtie 3-aminobenzantrona azometīni luminiscē šķīdumos ar zemu intensitāti.

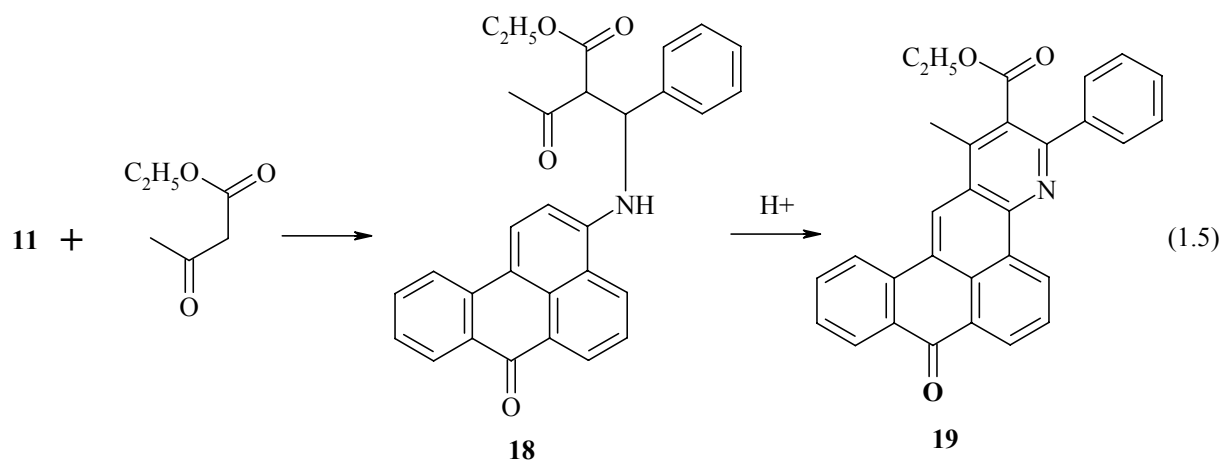


Daļa no sintezētiem imīniem ir nestabili un viegli sadalās ūdens klātbūtnē. Tāpēc, lai reakcija notiktu līdz galam, reakcijas gaitā jāsamazina ūdens koncentrācija. To parasti veic izmantojot Dīna-Starka uzdevu vai ūdeni saistot ar molekulārajiem sietiem.

1.3.1. 3-Aminobenzantrona azometīnu ķīmiskās reakcijas

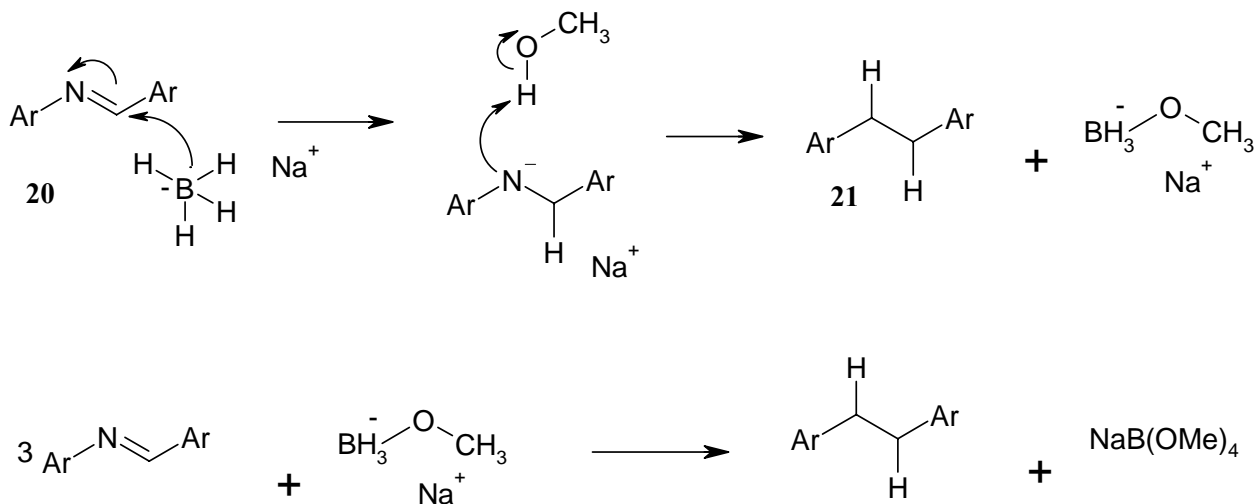
Imīni ir slāpekļa karbonilsavienojuma analogi, un tiem piemīt līdzīgas ķīmiskās īpašības. Slāpekļa elektronegativitāte ir zemāka nekā skābeklim, C=N saite polarizēta tā, ka oglekļa atomam ir pozitīvs daļlādiņš, bet uz slāpekļa atoma – negatīvs. Līdz ar to imīnam ir raksturīgas reakcijas ar nukleofīliem reaģentiem. Tāpēc imīni ir ļoti svarīgi starpprodukti organiskajā sintēzē.

V. Bojinov apraksta 3-aminobenzantrona azometīnu kondensāciju ar 3-okso-sviestskābes etilesteri [20]. Sālsskābes klātbūtnē veidojas savienojums **19** ar 43% iznākumu. Savukārt reakcijā bez skābes pievienošanas, ciklizācija nenotiek un veidojas produkts **18**. Vārot etanolā savienojumu **18** sālsskābes klātbūtnē, notiek cikla saslēgšanās un iegūst produktu **19**. Tādējādi, var secināt, ka azometīns darbojas kā protonu akceptors antrahinolīna gredzena sistēmas veidošanās.



Viena no galvenām imīnu īpašībām ir to spēja reducēties līdz atbilstošam amīnam. Efektīvai imīna reducēšanai parasti izmanto katalītisko hidrogenēšanu (pallādijs uz ogle, Reneja niķeļis) [21], reducēšanu ar metāla hidrīdu NaBH_4 [22], NaBH_3CN , DIBAL-H u. c.

NaBH_4 ir lēts un videi draudzīgs reaģents. Imīnu reducēšana ar to ir ātra un ļoti vienkārša veicama [23]. Lai iegūtu labus rezultātus, imīnu reducējot ar nātrija borhidrīdu, reakciju veic metanolā vai tā klātienē [24]. NaBH_4 metilspirtā jonizējas un negatīvi lādētais BH_4^- jons reaģē ar imīnu kā redzams 1.5. attēlā.

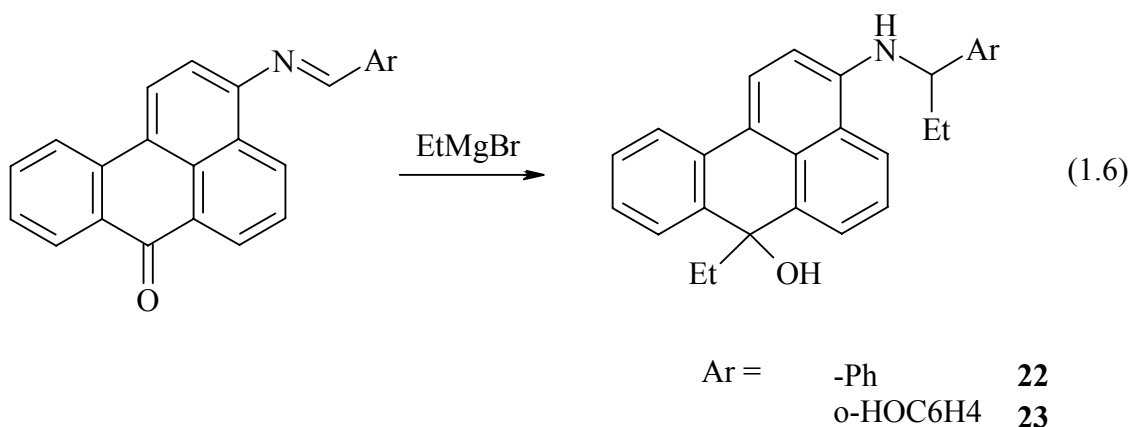


1.5.att. Imīnu reducēšanās mehānisms ar NaBH_4 metanolā

Reakcijas gaitā veidojas $\text{NaBH}_3(\text{OMe})$, $\text{NaBH}_2(\text{OMe})_2$, $\text{NaBH}(\text{OMe})_3$, kuri arī ir reducētāji, bet vājāki nekā NaBH_4 [25]. Rezultātā 1 mols NaBH_4 spēj reducēt četrus molus atiecīgā imīna.

Pētāmā literatūrā ir aprakstīti neveiksmīgi 3-aminobenzantrona azometīnu reducēšanas mēģinājumi ar ūdeņradi platīna un Reneja niķeļa katalizatoru klātbūtnē [26].

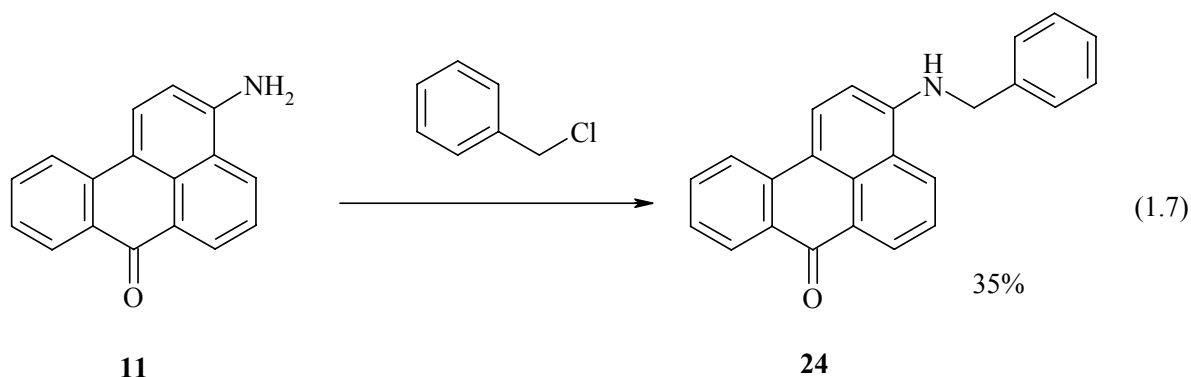
Imīna un Grinjāra reaģenta nukleofilās pievienošanas reakcijā rodas otrējie amīni. Grinjāra reaģents var reaģēt gan ar 3-aminobenzantrona azometīna molekulā esošo karbonilgrupu, gan ar imīnogrupu.



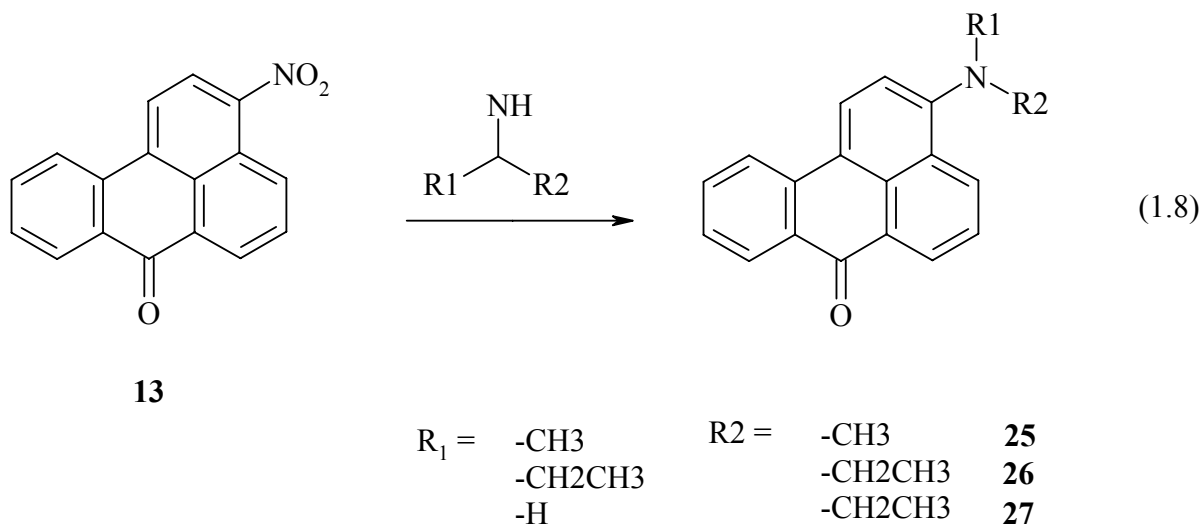
Reakcijā rodas savienojumi ar sarkanu luminiscenci, un salīdzinājumā ar izejvielu tā ir daudz intensīvāka. Taču produkta iznākums ir neliels – 37 un 39% [26].

1.4. Benzantrona 3-aminoatvasinājumi

Literatūrā ir aprakstītas divas N-aizvietotu 3-aminoatvasinājumu sintēzes metodes. Pirmā metode ir 3-aminobenzantrona alkilēšana ar dažādiem aromātiskiem halogēnsaturošiem reaģentiem bāzes klātbūtnē. Reakcijas iznākumi nav lieli. Tā, piemēram, 3-aminobenzantrona benzilēšanas reakcijā ar benzilhlorīdu K_2CO_3 klātbūtnē 140°C temperatūrā (4 h), iznākums ir tikai 35% [27]. Iegūtā savienojuma šķīdumiem raksturīga spilgta karmīnvioleta fluorescence.

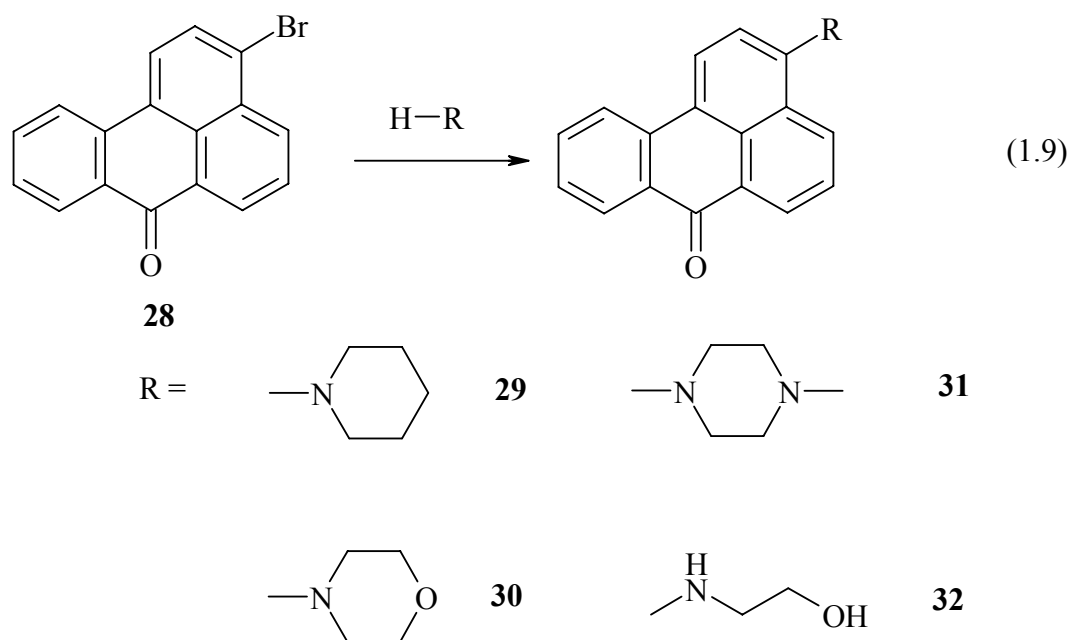


Autoru mēģinājumi alkilēt savienojumu **11** ar etilēnhlorhidrīnu, bromcikloheksānu, 1-brompropānu un 1-brombutānu ir bijusi neveiksmīgi. Tomēr citai pētnieku grupai ir izdevies iegūt benzantrona 3-alkil-aminoatvasinājumus ar iznākumu 66-83%. Produktu iegūst 3-nitrobenzantrona reakcijā ar pirmējiem vai otrējiem alifātiskiem amīniem. Reakcijas maisījumu silda 80°C DMF 8 stundas [28].



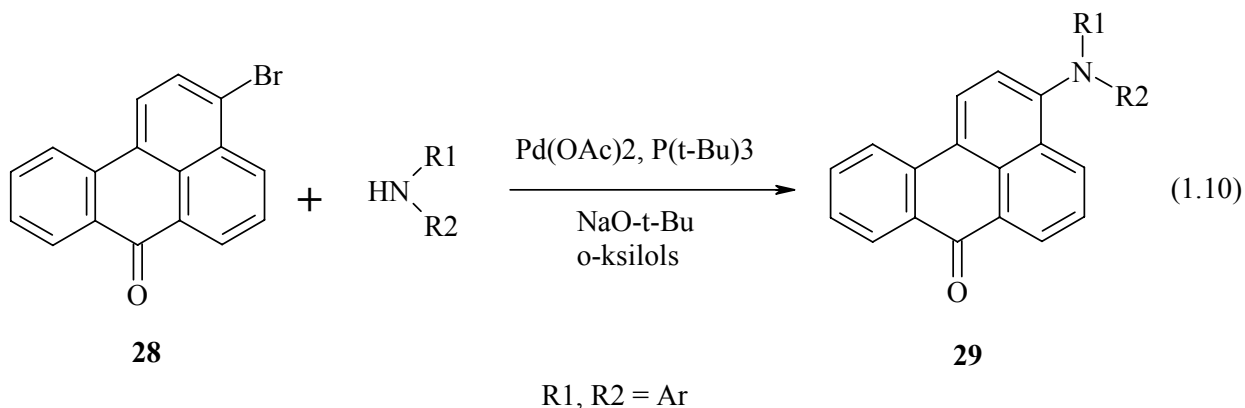
Iegūtie 3-aminoatvasinājumi **25-27** ir vielas spilgti oranžsarkanā krāsā. Šos savienojumus autori uzskata par perspektīvām luminoforu krāsvielām ar izteiktām luminiscentām īpašībām, kurus varētu izmantot polimēru un šķidro kristālu vidē.

Otra iegūšanas metode ir broma atoma nukleofila aizvietošanas reakcija 3-brombenzantronā. Ar aminospiertiem reakciju veic 120-130°C. Tomēr iznākumi ir nelieli – līdz 48% [29].



Literatūrā aprakstītas arī 3-aminoatvasinājumu sintēzes. Tos iegūst 3-brombenzantronam reaģējot ar slāpekļa heterocikliskiem savienojumiem. Vārot 100-120°C 6-8 stundas, produktu iznākumi ir 44-69% [30].

Aminobenzantrona atvasinājumus sekmīgi iegūst, izmantojot pallādijs – katalizēto C-N saites sametināšanas reakciju. Reakcija notiek 120°C zem slāpekļa 10-16 stundas, 3-brombenzantronam reaģējot ar atbilstošu arilamīnu o-ksilolā Pd(OAc)₂ / P(t-Bu)₃ / NaO-t-Bu klātbūtnē. Iegūtie savienojumi ir ar 67–89% iznākumu.



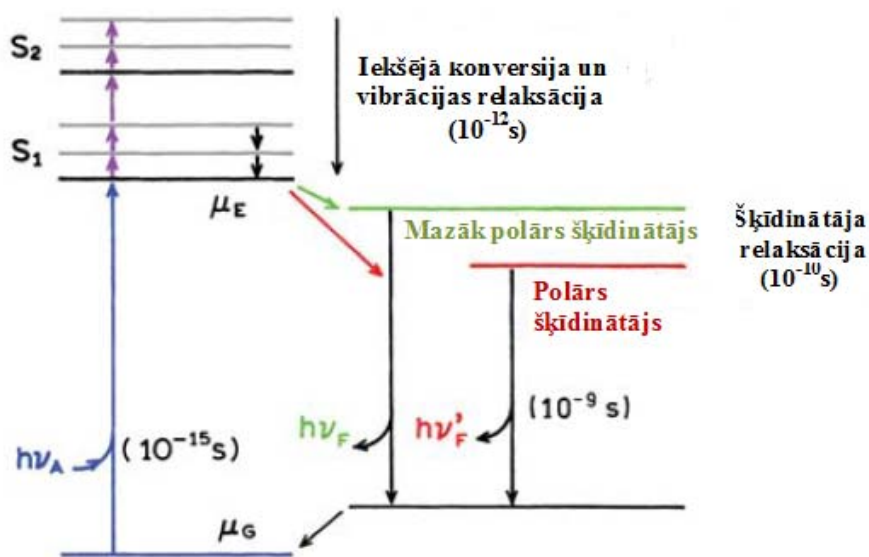
Iegūtiem savienojumiem piemīt spilgti oranžsarkana luminiscence 590–645 nm diapazonā. Autori uzskata, ka šos savienojumus var izmantot OLED tehnoloģijā [31].

1.5. Solvatohromijas parādība

Solvatohromiju var izskaidrot ar krāsu maiņas parādību, izmantojot vai nu kā absorbcijas vai emisijas spektru, kad hromofors ir izšķīdināts dažādos šķīdinātājos ar atšķirīgu polaritāti [32]. Tā var būt gan pozitīva (batohroma nobīde), gan negatīva (hipsohroma nobīde). Batohromo nobīdi, kad emisijas viļņu garumu nobīde notiek uz sarkano spektra galu (mazāka fotonu enerģija), novēro palielinot šķīdinātāju polaritāti. Hipsohroma nobīde ir emisijas viļņu garumu nobīde uz zilo spektra daļu (lielāka fotonu enerģija) palielinot šķīdinātāju polaritāti.

Pēdējos gados fluoroforu krāsas maiņai dažādos šķīdinātājos, jeb solvatohromijai, ir pievērsta pastiprināta uzmanība rūpnieciskajās un medicīnas jomās. Solvatohromās krāsvielas parasti izmanto kā šķīdinātāju polaritātes indikatoru [33], kolorimetrisku sensoru gaistošiem organiskiem savienojumiem [34], sensoru vai zonžu polimēriem [35] un biomedicīnā [36].

Luminofooriem emisija parasti notiek pie viļņu garuma, kas ir garāks nekā tas, kurā notiek absorbcija. Viļņa garumu starpība starp absorbcijas un fluorescences maksimumiem tiek saukta par Stoksa nobīdi. Šis enerģijas zudums ir saistīts ar dažādiem dinamiskiem procesiem, kas notiek pēc gaismas absorbcijas (1.6. attēls). Fluorescence notiek tikai no pirmā ierosinātā singleta stāvokļa (t.i. zemākās enerģijas singleta stāvoklis S_1). Šķīdinātājam ir vēl zemāks enerģijas līmenis, līdz ar to visu lieko vibrācijas enerģiju luminofors zaudē un pāriet šķīdinātāja enerģijas stāvoklī. Luminoforu šajā zema enerģijas līmenī stabilizē polāra šķīdinātāja molekulas [37].



1.6. att. Jablonski fluorescences diagramma ar šķīdinātāja relaksāciju

Pēc ierosināšanas šķīdinātāja dipols var pārorientēties vai relaksēties ap luminofora dipola momentu ierosinātā stāvoklī (μ_E), kas savukārt pazemina ierosmes enerģijas stāvokli. Jo polārāks ir šķīdinātājs, jo lielāks kļūst efekts, kā rezultātā emisija notiek zemākā enerģijā vai pie lielākam viļņu garumiem [32].

Atšķirībā no 3-aminobenzantrona azometīniem, literatūrā aprakstītajiem benzantrona aminoatvasinājumiem piemīt intensīva luminiscence šķīdumos. Tā ir ļoti atkarīga no apkārtējās vides (šķīdinātāja polaritātes). Šādas solvatochromas īpašības plaši pielieto biomedicīnas pētījumos. Iegūtās vielas var izmantot kā polaritātes jutīgas zondes proteīnu, lipīdu un šūnu izmeklējumiem.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Izmantotā aparatūra un tās darba režīmi

Iegūto savienojumu ^1H un ^{13}C spektri ir uzņemti ar Varian-Mercury (400 MHz), CDCl_3 un DMSO šķīdumos, kā iekšējo standartu izmantojot heksametildisiloksānu (0,055 m.d.).

IS spektri uzņemti ar spektrofotometru SHIMADZU Prestige-21FT (spektrālais diapazons: 400–4000 cm^{-1}).

Termostabilitāte noteikta ar Derivatogrāfu Exstar6000 TG/DTA 6300. Derivatogrāfa darbības režīms: sākuma temperatūra: $T_s = 30\text{ }^\circ\text{C}$, intervāls = 30–400 $^\circ\text{C}$, karsēšanas ātrums 10 $^\circ/\text{min}$, beigu temperatūra: $T_b = 400\text{ }^\circ\text{C}$, aiztures laiks: $t_b = 10\text{ min}$, paraugu karsē alumīnija kausīnā.

Reakcijas maisījumi un iegūtie produkti analizēti ar plānslāņa hromatogrāfijas palīdzību uz silikagela plāksnītēm "Silufol UV-254".

Rentgenstruktūras pētījumi veikti Latvijas Organiskās sintēzes institūtā (*Dr. chem. S. Beļakovs*). Modeļa precizēšanai izmantota pilnmatricu MKM anizotropiskajos tuvinājumos. Ūdeņraža atomi atrasti no diferenciālās sintēzes. Visi aprēķini veikti ar programmu kompleksu *SHELXL-97* [38].

Ķīmisko reakciju sintēzēm izmantoti firmu „Aldrich” un „Acros” materiāli un reaģenti. 3-Aminobenzantrona azometīnu sintēzē izmantoti ūdeni nesaturoši šķīdinātāji, jo daži imīni ir nestabili un viegli sadalās ūdens klātbūtnē.

3-Aminobenzantrons (11)

250 mL apaļkolbā 15 g (65 mmol) benzantrona izšķīdināja 100 mL nitrobenzolā. Ar pilināmo piltuvi pievienoja 10 mL nitrējoša maisījuma $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (10:1). Iegūto maisījumu sildīja 3 stundas 60°C . Atdzesēja līdz istabas temperatūrai, nofiltrēja un izžāvēja. 50 mL vārglāzē 10 g (36 mmol) iegūtā 3-nitrobenzantrona izšķīdināja 16 mL (300 mmol) koncentrētā sērskābē. Iegūto tumši sarkano šķīdumu izlēja vārglāzē ar 200 g ledus. Nogulsnes nofiltrēja un apstrādāja ar 100 ml 15% nātrija sulfīda šķīduma. Maisīja 4 stundas istabas temperatūrā. Novēroja krāsas maiņu no dzeltenas līdz brūnai. Reakcijas maisījumu uzsildīja līdz viršanai un vārīja vienu stundu. Atdzesēja, radušās nogulsnes nofiltrēja un mazgāja ar karstu ūdeni.

Pārkristalizēja no 70 ml 80% ūdens-piridīna šķīduma. Iegūva brūni sarkanu kristālisku vielu ar 81% iznākumu.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 1316 (C-N); 1604 (C=C); 1632 (C=O); 3228, (C-H); 3456 (N-H).

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 4.60 (2H, s, NH_2); 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, C2-H); 7.43 (1H, dt, $J = 7.8, 1.2$ Hz, C9-H); 7.68 (1H, dt, $J = 7.8, 1.2$ Hz, C10-H); 7.75 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, C5-H); 8.19–8.31 (3H, m, C11-H, C1-H, C4-H); 8.47 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, C8-H); 8.83 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, C6-H).

3-(Benzilidēn)aminobenzantrons (30a)

25 mL apaļkolbā ar deflegmatoru un magnētisko maisītāju ievietoja 0,3 g (1,2 mmol) 3-aminobenzantrona un 5 mL (49 mmol) benzaldehīda. Reakcijas maisījumu glicerīna vannā 100-110°C sildīja 12 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1). Uz PSH palika tikai reakcijas produkta plankums ($R_f = 0,67$). Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Radušās nogulsnes nofiltrēja, mazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no dihloretāna un izžāvēja. Ieguva brūnas krāsas pulveri ar 68% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 220\text{-}221^\circ\text{C}$.

IS spektrs (nujols, cm^{-1}): 1625 (C=N); 1568 (C=C); 1647 (C=O); 3041 (C-H).

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.50-7.59 (5H, m, Ph); 7.74 (1H, td, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 9C-H); 7.81 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, 5C-H); 8.03-8.07 (2H, m, 2C-H, 10C-H); 8.33 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 4C-H); 8.47 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 11C-H); 8.52 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1C-H); 8.64 (1H, s, N=CH); 8.78-8.85 (2H, m, 6C-H, 8C-H).

3-(2-Hidroksibenzilidēn)aminobenzantrons (30b)

25 mL apaļkolbā ar deflegmatoru un magnētisko maisītāju ievietoja 0,5 g (2,0 mmol) 3-aminobenzantrona un 10 mL (94 mmol) salicilaldehīda. Iegūto reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 120°C 6 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1) reakcijas gaitā iegūtā produkta plankums ir ar $R_f 0,69$. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no dihloretāna un izžāvēja. Ieguva dzeltenu pulverveida vielu ar 73% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 200\text{-}202^\circ\text{C}$ (sad.)

IS spektrs (nujols, cm^{-1}): 1614 (C=N); 1568(C=C); 1645 (C=O); 3048 (C-H); 3450 (O-H).

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.02 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 5-Ph); 7.12 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 3-Ph); 7.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 6-Ph); 7.44–7.58 (3H, m, 2C-H, 9C-H, 4-Ph); 7.75 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 10C-H); 7.83 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, 5C-H); 8.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 4C-H); 8.45 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 11C-H); 8.50 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1C-H); 8.66 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 8C-H); 8.78 (1H, s, N=CH); 8.82 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 6C-H); 12.99 (1H, s, OH).

3-(4-Metoksibenzilidēn)aminobenzantrons (30c)

25 mL apaļkolbā ar deflegmatoru un magnētisko maisītāju ievietoja 0,1 g (0,4 mmol) 3-aminobenzantrona un 3,5 mL (29 mmol) 4-metoksibenzaldehīda un 5 mL sausā toluola. Reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 120°C 12 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1) izejvielas plankums ar R_f 0,70 pakāpeniski pazūd, un parādās reakcijas produkta plankums ar R_f 0,52. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Radušās nogulsnes nofiltrēja, mazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no dihloretāna vai benzola un izžāvēja. Ieguva brūnas krāsas pulveri ar 74% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 218\text{--}220^\circ\text{C}$.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 1598 (C=N); 1574 (C=C); 1650 (C=O); 2924 (C-H).

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.93 (3H, s, CH_3); 7.03-7.07 (2H, m, Ph); 7.53 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 9C-H); 7.71-7.85 (3H, m, 2C-H, 5C-H, 10C-H); 7.97-8.03 (2H, m, Ph); 8.33 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 4C-H); 8.46 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 1C-H); 8.52 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 11C-H); 8.56 (1H, s, N=CH); 8.80-8.85 (2H, m, 6C-H, 8C-H).

3-(Antracēn-9-il-metilēn)aminobenzantrons (30d)

100 mL apaļkolbā ar deflegmatoru, magnētisko maisītāju un kalcija hlorīda cauruli ievietoja 0,3 g (1,2 mmol) 3-aminobenzantrona un 0,5 g (2,4 mmol) antracēn-9-karbaldehīda un 55 mL sausa ksilola. Iegūto reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 130°C 32 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1) rodas reakcijas produkta plankums R_f 0,82. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai un atstāja ledusskapī. Nākošajā dienā radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva tumši oranžu kristālisku vielu ar 70% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 281\text{--}282^\circ\text{C}$.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 1624 (C=N); 1567 (C=C); 1647 (C=O); 2925 (C-H).

^1H -KMR (400 MHz, DMSO, δ): 7.60-9.10 (18H, m); 10.09 (1H, s, N=CH).

^{13}C -KMR (50 MHz, CDCl_3 , δ): 29,7; 122,9; 123,6; 124,7; 125,1; 125,6; 125,7; 126,6; 127,9; 128,0; 128,2; 128,4; 128,7; 129,1; 129,3; 130,4; 130,7; 131,2; 131,4; 131,8; 132,0; 133,4; 160,7.

3-(Tiofēn- 2-il-metilēn)aminobenzantrons (30e)

25 mL apaļkolbā ar deflegmatoru, magnētisko maisītāju un kalcija hlorīda cauruli ievietoja 0,3 g (1,2 mmol) 3-aminobenzantrona un 0,22 mL (2,4 mmol) tiofēna-2-karboksaldehīda un 12 mL sausa ksilola. Iegūto reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 100°C 6 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1), reakcijā iegūtā produkta plankums ir ar R_f 0,85. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai, izgulsnēja ar dietilēteri un atstāja uz nakti ledusskapī. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar abs. etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva tumši brūnu kristālisku vielu ar 89% iznākumu. $T_{\text{kuš}} = 225\text{-}226^\circ\text{C}$.

IS spektrs (KBr , cm^{-1}): 1607 (C=N); 1563 (C=C); 1644 (C=O); 3073 (C-H).

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.20 (1H, t, $J = 4.3$ Hz, tiofēna CH); 7.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 2C-H); 7.54 (1H, t, $J = 7.4$, 0.8 Hz, 9C-H); 7.61 (2H, m, tiofēna CH); 7.74 (1H, t, $J = 7.8$, 1.6 Hz, 10C-H); 7.81 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, 5C-H); 8.32 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 4C-H); 8.45 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 1C-H); 8.51 (1H, dd, $J = 7.8$, 1.6 Hz, 11C-H) 8.75 (1H, s, N=CH); 8.82 (2H, m, 6C-H, 8C-H).

3-(Piridīn-4-il-metilēn)aminobenzantrons (30f)

50 mL apaļkolbā ar deflegmatoru, magnētisko maisītāju un kalcija hlorīda cauruli ievietoja 0,3 g (1,2 mmol) 3-aminobenzantrona un 0,24 mL (2,4 mmol) piridīna-4-karboksaldehīda un 20 mL sausa toluola. Iebēra nedaudz molekulāro sietu. Iegūto reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 110°C 8 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1), reakcijā iegūtā produkta plankums ir ar R_f 0,42. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar abs. etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva oranžas krāsas pulveri ar 77% iznākumu. $T_{\text{kuš}} = 260\text{-}261^\circ\text{C}$.

IS spektrs (KBr , cm^{-1}): 1599 (C=N); 1565 (C=C); 1640 (C=O).

^1H -KMR (400 MHz, DMSO, δ): 7.62-7.68 (2H, m, 9-H, 2-H); 7.89 (1H, td, $J = 7.8$, 1.6 Hz, 10C-H); 7.97 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, 5C-H); 8.02-8.07 (2H, m, 4-H, 11-H); 8.36 (1H, dd, $J = 7.8$,

1.6 Hz, 1C-H); 8.66 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 8C-H); 8.72 (1H, dd, $J = 7.0, 1.2$ Hz, 6C-H); 8.82-8.90 (4H, m, piridīna CH); 8.95 (1H, s, N=CH).

^{13}C -KMR (50 MHz, CDCl_3 , δ): 44.7; 113.5; 122.4; 122.8; 124.6; 128.1; 128.3; 128.4; 130.4; 130.7; 131.1; 133.4; 135.9; 142.5; 149.6; 150.9; 158.9; 189.3.

3-(Hinolīn-2-il-metilēn)aminobenzantrons (30g)

50 mL apaļkolbā ar deflegmatoru, magnētisko maisītāju un kalcija hlorīda cauruli ievietoja 0,1 g (0,4 mmol) 3-aminobenzantrona un 0,13 g (0,8 mmol) hinolīna-2-karboksaldehīda un 20 mL sausa ksilola. Iegūto reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 110°C 10 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1), reakcijā iegūtā produkta plankums ir ar R_f 0,69. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar abs. etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva gaiši brūnu pulveri ar 65% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 270\text{-}271^\circ\text{C}$.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 1598 (C=N); 1568 (C=C); 1650 (C=O); 3058 (C-H).

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.45 (1H,d, $J = 7.8$ Hz, 2C-H); 7.56 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 9C-H); 7.66 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 10C-H); 7.74-7.82 (3H, m, 5-H, hinolīna CH); 7.93 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 4C-H); 8.21 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 11C-H); 8.32 - 8.28 (2H, m, hinolīna CH); 8.50-8.58 (3H, m, hinolīna CH, 1C-H); 8.85 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 8C-H); 8.91 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 6C-H); 8.98 (1H, s, N=CH).

3-(3,4-Dimetoksi-benzilidēn)aminobenzantrons (30h)

50 mL apaļkolbā ar deflegmatoru, magnētisko maisītāju un kalcija hlorīda cauruli ievietoja 0,1 g (0,4 mmol) 3-aminobenzantrona un 0,13 g (0,8 mmol) 3,4-dimetoksibenzaldehīda un 20 mL sausa ksilola. Iegūto reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 140°C 10 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1), reakcijā iegūtā produkta plankums ir ar R_f 0,68. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai, izgulsnēja ar dietilēteri un atstāja uz nakti ledusskapī. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar abs. etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva gaiši brūnu pulveri ar 74% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 212\text{-}213^\circ\text{C}$.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 1598 (C=N); 1568 (C=C); 1642 (C=O); 3014 (C-H).

¹H-KMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 3.88 (3H, s, CH₃); 3.91 (3H, s, CH₃); 7.17 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 5-Ph); 7.50 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 2C-H); 7.58–7.66 (2H, m, 9C-H, 6-Ph); 7.76 (1H, s, 2-Ph); 7.86 (1H, td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 10C-H); 7.94 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, 5C-H); 8.35 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 4C-H); 8.62 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, 11C-H); 8.71 (1H, d, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1C-H); 8.75 (1H, s, N=CH); 8.79 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 8C-H); 8.89 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 6C-H).

¹³C-KMR (50 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 56.1; 110.4; 111.6, 112.0; 114.8; 123.6; 124.1; 125.3; 126.4; 126.9; 127.8; 127.9; 128.5; 128.9; 129.5; 130.1; 131.7; 132.1; 134.5; 136.1; 149.8; 151.4; 153.0; 162.2; 183.5; 191.8

3-(4-Hidroksi-3-metoksibenzilidēn)aminobenzantrons (30i)

50 mL apaļkolbā ar deflegmatoru, magnētisko maisītāju un kalcija hlorīda cauruli ievietoja 0,3 g (1,2 mmol) 3-aminobenzantrona un 0,37 g (2,4 mmol) 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehīda un 20 mL sausa ksilola. Iegūto reakcijas maisījumu sildīja glicerīna vannā 110°C 10 stundas. Reakciju kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents C₆H₆/MeCN 3:1), reakcijā iegūtā produkta plankums ir ar R_f0,69. Reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar abs. etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva brūnu pulveri ar 78% iznākumu. T_{kuš}= 222-223°C.

IS spektrs (KBr, cm⁻¹): 1592 (C=N); 1512 (C=C); 1668 (C=O); 3024 (C-H); 3174 (O-H).

¹H-KMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 4.06 (3H, s, CH₃); 6.06 (1H, s, Ph); 7.06 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 2C-H); 7.40 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, Ph); 7.53 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, 9C-H); 7.70–7.83 (3H, m, 5C-H, 10C-H, Ph); 8.33 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 4C-H); 8.46 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, 11C-H); 8.50-8.53 (2H, m, N=CH, 1C-H); 8.78–8.86 (2H, m, 6C-H, 8C-H).

Aprēķināts: C, 79,14; H, 4,52; N, 3,69. C₂₅H₁₇NO₃. Noteikts: C, 78,82; H, 4,56; N, 3,62.

3-Benzilaminobenzantrons (31a)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,2 g (0,60 mmol) 3-(benzilidēn)aminobenzantrona 20 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 23 mg (0,60 mmol) NaBH₄ mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents C₆H₆/MeCN 3:1), reakcijas produkta plankums ar R_f 0,70. Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja,

izmazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva tumši brūnu pulveri ar 84% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 224\text{-}225^{\circ}\text{C}$.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 3388 (N-H); 1668 (C=O); 1568 (C=C); 3039 (C-H).

^1H -KMR (400 MHz, DMSO, δ): 4.65 (2H, d, $J = 5.5$ Hz, CH_2); 6.62 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 2C-H); 7.25 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, 9C-H); 7.30-7.47 (5H, m, Ph); 7.71 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 10C-H); 7.83 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, 5C-H); 8.09 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, NH); 8.26 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 4C-H); 8.34 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 11C-H); 8.44 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, 1C-H); 8.69 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 8C-H); 8.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 6C-H).

^{13}C -KMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ): 46.5; 105.1; 113.1; 114.9; 122.8; 123.1; 124.8; 126.1; 127.3; 127.7; 128.2; 128.5; 128.7; 128.9; 129.5; 129.7; 130.0; 133.7; 136.3; 137.6; 139.6; 147.9; 163.0; 183.0.

3-(2-Hidroksi-benzil)aminobenzantrons (31b)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,2 g 3-(2-hidroksibenzilidēn)aminobenzantrona (0,57 mmol) 20 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 22 mg (0,57 mmol) NaBH_4 mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1), izejvielas plankums ar R_f 0,69 pakāpeniski pazūd, un parādās reakcijas produkta plankums ar R_f 0,60. Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva tumši brūnu pulveri ar 81% iznākumu. $T_{\text{kus}} = 230\text{-}231^{\circ}\text{C}$.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 3431 (N-H); 1321 (C-N); 1570 (C=C); 1634 (C=O); 3067 (C-H); 3316 (O-H).

^1H -KMR (400 MHz, DMSO, δ): 4.57 (2H, d, $J = 4.7$ Hz, CH_2); 6.60 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 3-Ph); 6.71 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 5-Ph); 6.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 2C-H); 7.07 (1H, td, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 9C-H); 7.19 (1H, dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 6-Ph); 7.42 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, 10C-H); 7.71 (1H, td, $J = 7.4, 1.6$ Hz, 5C-H); 7.83 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, 4-Ph); 7.94 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, NH); 8.24-8.38 (3H, m, 4C-H, 11C-H, OH); 8.45 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 1C-H); 8.69 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 8C-H); 8.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 6C-H).

^{13}C -KMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ): 61.5; 104.8; 112.8; 115.4; 116.0; 119.3; 122.7; 124.6; 124.8; 126.0; 127.0; 127.4; 128.1; 128.6; 129.0; 129.7; 129.9; 133.7; 137.6; 148.2; 148.3; 155.4; 158.0; 183.0.

3-(4-Metoksibenzil)aminobenzantrons (31c)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,2 g 3-(4-metoksibenzilidēn)aminobenzantrona (0,55 mmol) 20 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 21 mg (0,55 mmol) NaBH_4 mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Novēroja krāsas izmaiņu no dzeltenas uz tumši sarkano. Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1), reakcijas produkta plankums ar R_f 0,50. Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva sarkanbrūnas kristālus ar 89% iznākumu. $T_{\text{kuš}} = 198-199^\circ\text{C}$.

IS spektrs (KBr , cm^{-1}): 3360 (N-H); 1668 (C=O); 1568 (C=C); 3054 (C-H).

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.82 (3H, s, CH_3); 4.51 (2H, d, $J = 4.7$ Hz, CH_2); 5.17 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, NH); 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 2C-H); 6.93 (2H, dd, $J = 5.9, 2.3$ Hz, 2-Ph, 6-Ph); 7.35-7.44 (3H, m, 3-Ph, 5-Ph, 9-H); 7.63-7.74 (2H, m, 5C-H, 10C-H); 8.17-8.23 (2H, m, 11C-H, 4C-H); 8.31 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 1C-H); 8.46 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 8C-H); 8.82 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 6C-H).

3-(Antracēn-9-il-metil)aminobenzantrons (31d)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,3 g 3-(antracēn-9-il-metilēn)aminobenzantrona (0,69 mmol) 35 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 26 mg (0,69 mmol) NaBH_4 mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Novēroja krāsas izmaiņu no intensīvi oranžas uz aveņu sarkano. Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1), reakcijas produkta plankums ar R_f 0,80. Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva aveņsarkanu pulveri ar 70% iznākumu. $T_{\text{kuš}} = 292-293^\circ\text{C}$.

^1H -KMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 5.05 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, NH); 5.42 (2H, d, $J = 3.9$ Hz, CH_2); 7.21 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 2C-H); 7.42-7.57 (6H, m, antracēna CH); 7.72 (1H, t, $J = 7.8, 1.2$

Hz, 9C-H); 7.95 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 4C-H); 8.07-8.11 (2H, m, 5-H, 10-H); 8.27-8.32 (3H, m, 11-H, 1-H, antracēna CH); 8.49 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 8C-H); 8.52 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, antracēna CH); 8.57 (1H, s, antracēna CH); 8.78 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 6C-H).

3-(Tiofēn- 2-il-metil)aminobenzantrons (31e)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,2 g (0,59 mmol) 3-(tiofēn- 2-il-metilēn)aminobenzantrona 20 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 22 mg (0,59 mmol) NaBH₄ mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Novēroja krāsas izmaiņu no gaiši dzeltenas uz aveņu sarkano. Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents C₆H₆/MeCN 3:1). Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu un izžāvēja. Produktu attīrīja ar kolonas hromatogrāfijas palīdzību, [silikagēls, eluents CH₂Cl₂/EtOH (100:1)], savācot un ietvaicējot frakcijas, kurās produkta R_f0,75. Ieguva tumši aveņšarkano pulveri ar 72% iznākumu. T_{kuš}= 194-195°C.

IS spektrs (KBr, cm⁻¹): 3378 (N-H); 1645 (C=O); 1569 (C=C); 3075 (C-H).

¹H-KMR (400 MHz, DMSO, δ): 4.83 (2H, d, $J = 5.9$ Hz, CH₂); 6.82 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, 2C-H); 6.99 (1H, t, $J = 4.3$ Hz, tiofēna 4C-H); 7.17 (1H, dd, $J = 3.5, 1.2$ Hz, tiofēna 3C-H); 7.38 (1H, dd, $J = 5.1, 1.2$ Hz, tiofēna 5-H); 7.43 (1H, td, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 9C-H); 7.73 (1H, td, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 5C-H); 7.83 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, 10C-H); 8.06 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, NH); 8.27 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 4C-H); 8.39 (1H, d, $J = 8.2$ Hz 11C-H); 8.50 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, 1C-H); 8.68 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 8-H); 8.83 (1H, dd, $J = 8.6, 1.2$ Hz, 6C-H).

3-(Piridīn-4-il-metil)aminobenzantrons (31f)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,3 g (0,90 mmol) 3-(piridīn-4-il-metilēn)aminobenzantrona 30 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 34 mg (0,90 mmol) NaBH₄ mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Novēroja krāsas izmaiņu no dzeltenoranžas uz aveņu sarkano. Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents C₆H₆/MeCN 3:1), reakcijas produkta plankums ar R_f0,35. Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu un izžāvēja. Produktu attīrīja ar kolonas hromatogrāfijas palīdzību, [silikagēls, eluents CH₂Cl₂/EtOH (100:1)]. Ieguva aveņšarkanu pulveri ar 67% iznākumu. T_{kuš}= 240-241°C.

¹H-KMR (400 MHz, DMSO, δ): 4.70 (2H, d, *J* = 5.9 Hz, CH₂); 6.55 (1H, d, *J* = 8.2 Hz 2C-H); 7.38-7.49 (3H, m, 9C-H, piridīna 3C-H un 5C-H); 7.72 (1H, t, *J* = 7.4 Hz 10C-H); 7.87 (1H, t, *J* = 8.2 Hz, 5C-H); 8.11 (1H, t, *J* = 5.9 Hz, NH); 8.28 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, 4C-H); 8.35 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 11C-H); 8.45 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 1C-H); 8.51 (2H, m, piridīna 2C-H un 6C-H); 8.70 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, 8C-H); 8.89 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 6C-H).

¹³C-KMR (50 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 45.5; 79.4; 105.2; 113.7; 122.3; 122.5; 122.9; 123.1; 124.1; 125.0; 126.3; 127.4; 128.3; 128.5; 128.8; 129.6; 130.0; 133.8; 137.5; 147.5; 148.9; 150.1; 183.2.

3-(Hinolīn-2-il-metil)aminobenzantrons (31g)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,3 g (0,78 mmol) 3-(hinolīn-2-il-metilēn)aminobenzantrona 35 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 30 mg (0,78 mmol) NaBH₄ mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents C₆H₆/MeCN 3:1), reakcijas produkta plankums ar R_f0,65. Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu, pārkristalizēja no benzola un izžāvēja. Ieguva tumši aveņsarkanu pulveri ar 69% iznākumu. T_{kuš} = 177-178°C.

¹H-KMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 4.77 (2H, d, *J* = 4.3 Hz, CH₂); 6.71 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, C2-H); 7.08 (1H, t, *J* = 3.9 Hz, NH); 7.38 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, C9-H); 7.43 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, hinolīna C3-H); 7.54-7.66 (2H, m, C10-H, hinolīna C6-H); 7.74-7.86 (3H, m, C5-H, C4-H, C11-H); 8.13-8.31 (3H, m, hinolīna C5-H, C7-H, C8-H); 8.29 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, hinolīna C4-H); 8.45 (1H, dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, C8-H); 8.50 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, C1-H); 8.84 (1H, dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, C6-H).

3-(3,4-Dimetoksibenzil)aminobenzantrons (31h)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,2 g 3-(3,4-dimetoksi-benzilidēn)aminobenzantrona (0,51 mmol) 20 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 19 mg (0,51 mmol) NaBH₄ mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Novēroja krāsas izmaiņu no dzeltenoranžas uz aveņu sarkano. Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluents C₆H₆/MeCN 3:1). Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu un izžāvēja. Produktu attīrīja ar kolonas hromatogrāfijas palīdzību, [silikagēls, eluents CH₂Cl₂/EtOH (100:1)], savācot un ietvaicējot

frakcijas, kurās produkta $R_f=0,55$. Ieguva aveņsarkanu pulveri ar 80% iznākumu. $T_{kuš}= 170-171^{\circ}\text{C}$.

IS spektrs (KBr, cm^{-1}): 3425 (N-H); 1649 (C=O); 1568 (C=C); 3056 (C-H).

$^1\text{H-KMR}$ (400 MHz, DMSO, δ): 3.72 (6H, d, CH_3); 4.57 (2H, d, CH_2); 6.67 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 2C-H); 6.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 5-Ph); 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 6-Ph); 7.09 (1H, s, 2-Ph); 7.42 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, C9-H); 7.72 (1H, td, $J = 7.4, 1.6$ Hz, C10-H); 7.83 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, C5-H); 8.00 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, NH); 8.27 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, C4-H); 8.36 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, C11-H); 8.46 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, C1-H); 8.68 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, C8-H); 8.89 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, C6-H).

3-(4-Hidroksi-3-metoksibenzil)aminobenzantrons (31i)

100 mL apaļkolbā izšķīdināja 0,3 g 3-(4-hidroksi-3-metoksi-benzilidēn) aminobenzantrona (0,79 mmol) 30 mL sausā DMF. Iegūtajam šķīdumam maisot pievienoja 30 mg (0,79 mmol) NaBH_4 mazās porcijās 15 minūšu laikā un 2-3 mL MeOH (pa pilienam). Novēroja krāsas izmaiņu no dzeltenoranžas uz aveņu sarkano. Reakciju turpināja maisīt istabas temperatūrā un kontrolēja ar PSH palīdzību (eluentis $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ 3:1). Iegūto produktu izgulsnēja, pievienojot 50 mL ūdens. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izmazgāja ar etanolu un izžāvēja. Produktu attīrīja ar kolonas hromatogrāfijas palīdzību, [silikagēls, eluentis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (100:1)], savācot un ietvaicējot frakcijas, kurās produkta $R_f=0,57$. Ieguva aveņsarkanus sīkus adatveida kristālus ar 82% iznākumu. $T_{kuš}= 199-200^{\circ}\text{C}$.

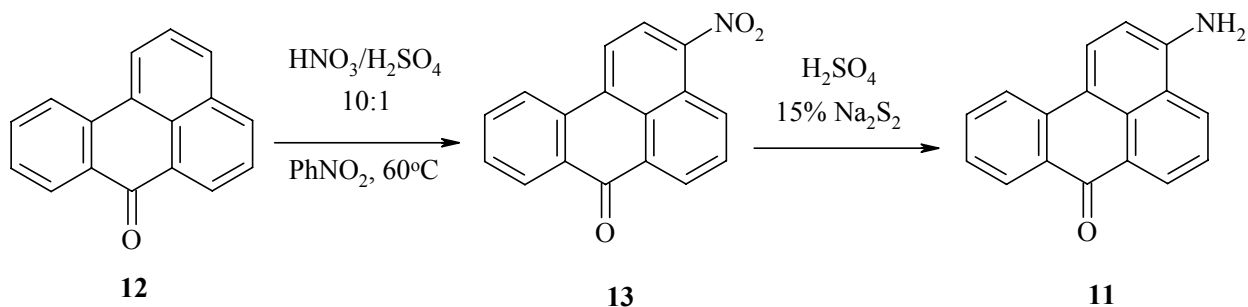
$^1\text{H-KMR}$ (400 MHz, DMSO, δ): 3.75 (3H, s, CH_3); 4.52 (2H, d, $J = 5.5$ Hz, CH_2); 6.64-6.87 (3H, m, Ph); 7.04 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, C2-H); 7.42 (1H, td, $J = 7.8, 1.2$ Hz, C9-H); 7.72 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, C10-H); 7.82 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, C5-H); 7.96 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, NH); 8.27 (1H, dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, C4-H); 8.36 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, C11-H); 8.46 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, C1-H); 8.68 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, C8-H); 8.83 (1H, s, OH); 8.88 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, C6-H).

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Maģistra darbā ir izstrādāta metode 3-aizvietotu benzantrona imīnu atvasinājumu sintēzei un to reducēšanai ar NaBH_4 .

3.1. 3-Aminobenzantrona sintēze

Kā izejviela benzantrona iminoatvasinājumu sintēzei darbā izmanto 3-aminobenzantrons. Pēc analogijas ar *B. Krasovicka* darbu [39] un literatūrā aprakstīto metodi [12] 3-aminobenzantrona iegūšana veikta divās stadijās. Vispirms komerciāli pieejamo benzantronu **12** nitrē ar koncentrētu slāpekļskābes un sērskābes maisījumu. Iegūto reakcijas maisījumu silda 60°C temperatūrā 3 stundu laikā (3.1. attēls). Nākamajā stadijā 3-nitrobenzantronu reducē ar nātrija sulfīdu ūdens šķīdumā. Rezultātā iegūst tumši sarkanu gala produktu ar 81% iznākumu (literatūrā 66%).

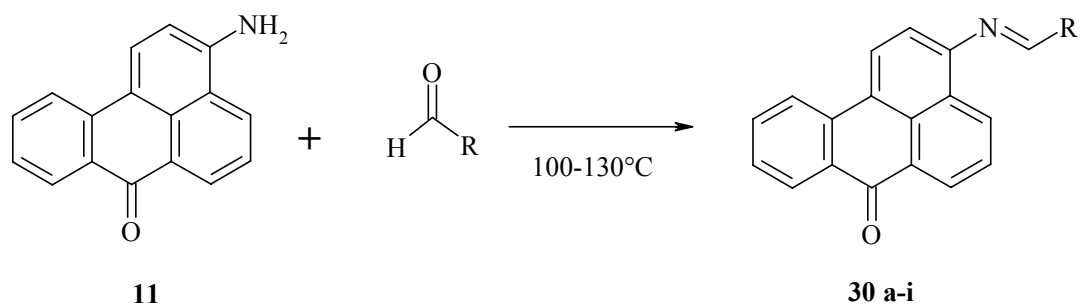


3.1. att. 3-Aminobenzantrona (11) iegūšana

3.2. 3-Aminobenzantrona azometīnu sintēze

Viens no darba uzdevumiem bija sintezēt jaunus 3-aminobenzantrona azometīnu atvasinājumus. Literatūras analīze liecina, ka visplašāk izmantotā imīnu iegūšanas metode ir amīnu kondensācija ar aldehīdiem (3.2. attēls). Imīni **30a-i** tika sintezēti no 3-aminobenzantrona (11) un attiecīgā aldehīda, ņemot tos molu attiecībā 1:2. Tika izmantots cits šķīdinātājs (toluols, vai ksilols), līdz ar to bija iespējams paaugstināt reakcijas temperatūru līdz $110\text{-}130^\circ\text{C}$ salīdzinājumā ar literatūrā [13, 15] aprakstīto sintēzi. Sintēzes gaitā galvenā problēma bija ūdens veidošanās un tā atdalīšana no reakcijas vides, jo imīni ūdens klātienē var veidot izejvielas.

Ūdens saistīšanai reakcijas maisījumam pievienojam 4 Å molekulārus sietus, kā arī deflegmatoru noslēdz ar kalcija hlorīda cauruli, lai ārējās vides mitrums neietekmētu reakcijas gaitu.



3.2. att. Benzantrona azometīnu (30a-i) sintēze

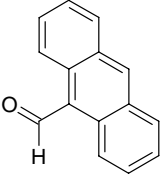
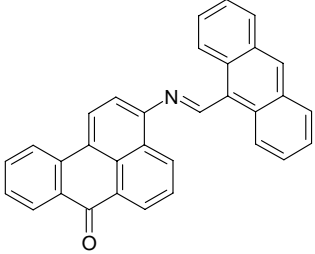
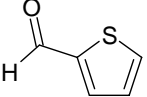
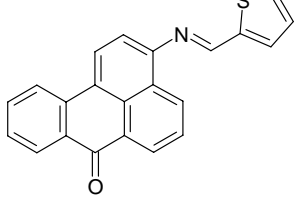
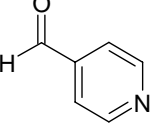
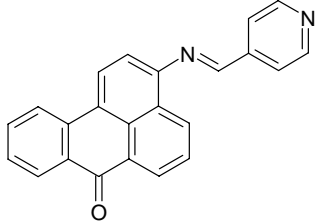
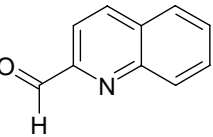
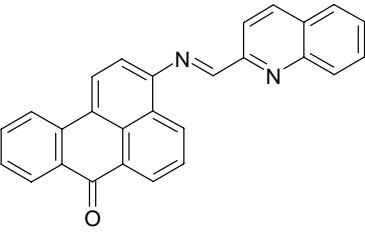
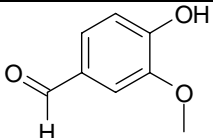
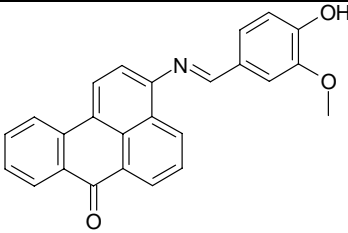
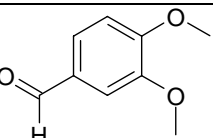
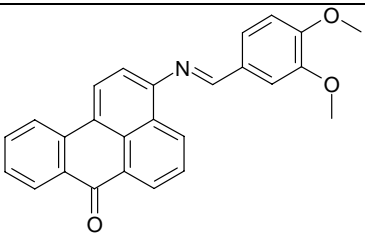
Iegūtie imīnu atvasinājumi ir dzeltenās vai brūnas krāsas kristāliskas vielas, kuras ir mazšķīstošas organiskos šķīdinātājos. Sintēžu rezultāti apkopoti 3.1. tabulā.

3.1. tabula

3-Aminobenzantrona azometīnu iegūšanas rezultāti

Aldehīds	Produkts	Produkta numurs	T _{kuš} , °C	Iznākums, % [*]
		30a	220-221	68 [13, 25]
		30b	>202 sad.	73 [13, 25]
		30c	218-220	74 [25]

3.1. tabulas turpinājums

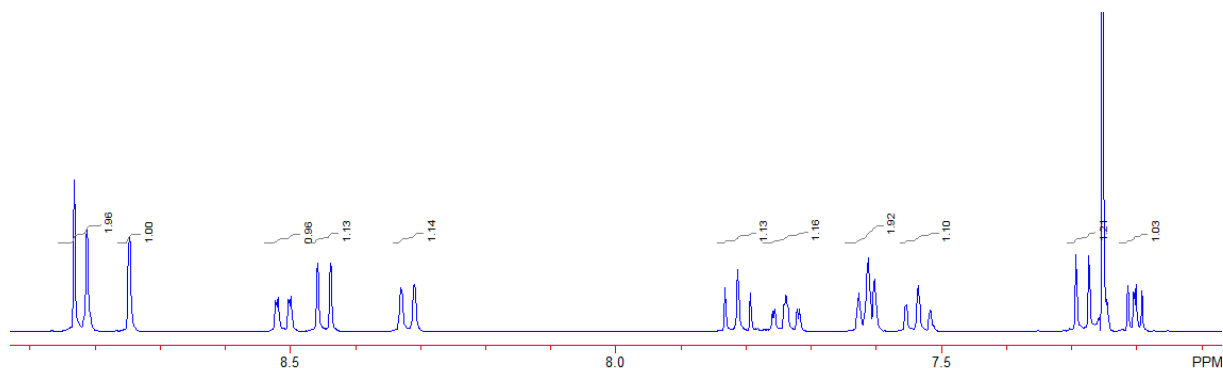
		30d	281-282	70
		30e	225-226	89
		30f	260-261	77
		30g	270-271	65
		30h	223-224	74
		30i	212-213	78

*Atsauces uz literatūru

Iegūto 3-aminobenzantrona azometīnu struktūru pierādīšanai un pilnīgākai raksturošanai tika izmantoti ^1H KMR un IS, TG/DTA, kā arī kristālu rentgenstruktūranalīze.

Infrasarkanajos spektros iegūtiem savienojumiem ir atrodamas raksturīgas absorbcijas joslas: $1592\text{--}1647\text{ cm}^{-1}$, kas atbilst konjugētai $\text{C}=\text{N}$ saitei; $\text{C}=\text{O}$ ($1640\text{--}1668\text{ cm}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$ ($1512\text{--}1574\text{ cm}^{-1}$), kā arī C-H saites svārstības ($2924\text{--}3073\text{ cm}^{-1}$).

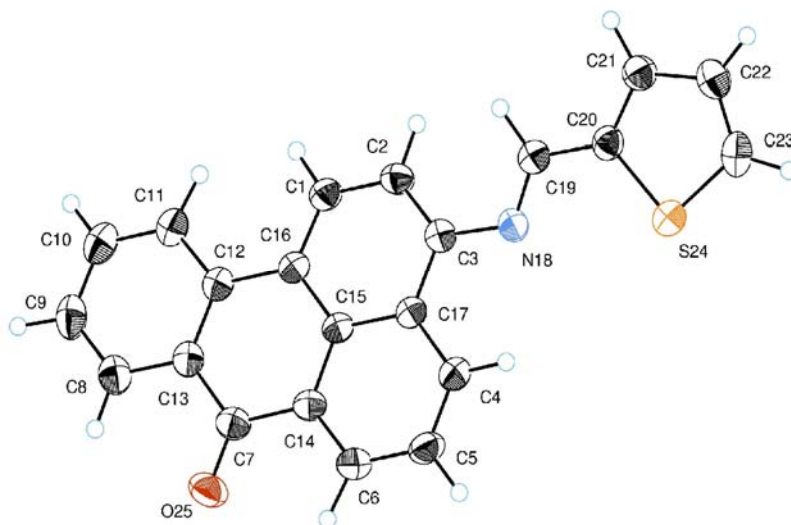
Iegūtie spektroskopijas dati pilnībā apstiprina sintezēto imīnu **30a-i** struktūras. ^1H KMR spektros ir labi redzams azometīnu grupas protona ($-\text{N}=\text{CH}-$) singlets, kura ķīmiskā nobīde ir ap $8,52\text{--}8,98$. Savienojuma **30e** ^1H KMR spektrs parādīts 3.3. attēlā.



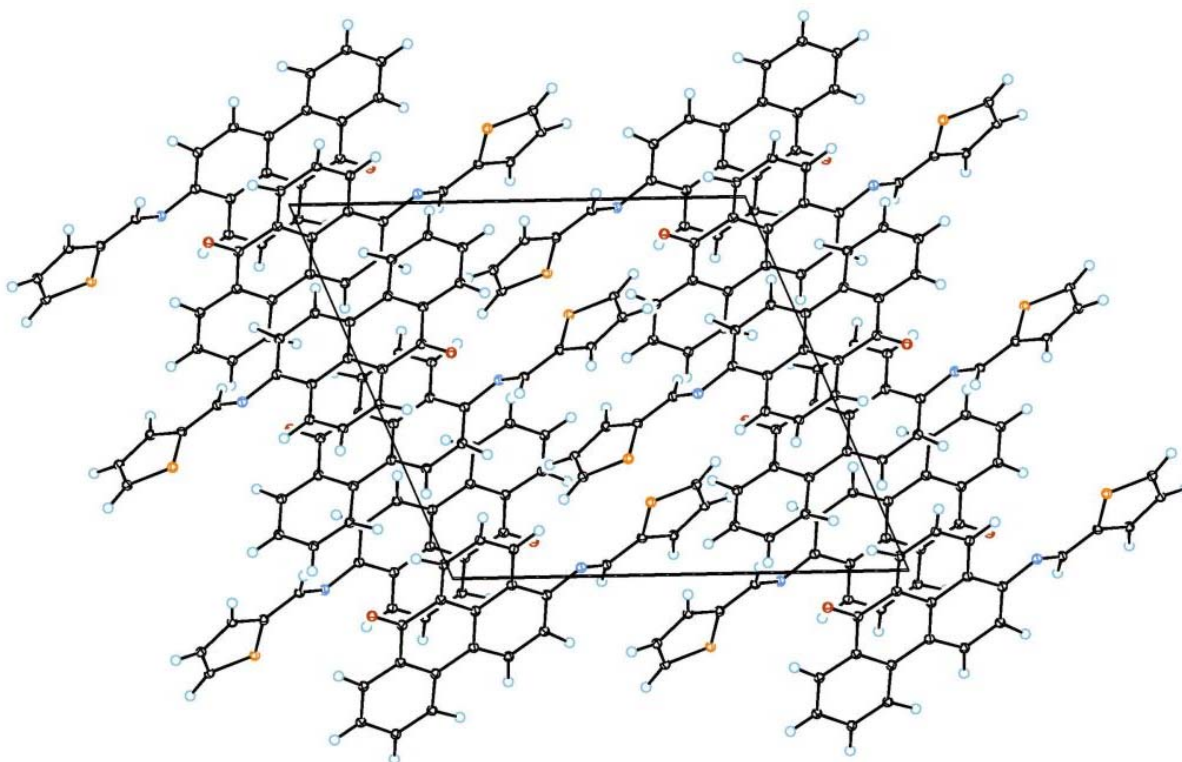
3.3. att. Azometīna **30e** ^1H KMR spektrs CDCl_3 šķīdumā

Tiofēna protoniem ir raksturīgi triplets ap 7.20 m.d. un multiplets pie 7.61 m.d. Divus multipletus novēro pie 7.50-7.81 un 8.30-8.53 m.d. Pirmajam multipletam atbilst benzantrona atlikuma 9-, 10- un 5-vietas protoniem, bet otram – protoni pie 4., 1., 11. oglekļa atomiem. Benzantrona molekulā protons 6. un 8. stāvoklī dod dupleta signālu pie 8.82 m.d. Literatūrā [40] ir aprakstīts, ka 3-aizvietotā benzantrona molekulā protoni izvietojas šādā secībā: 9-, 2-, 10-, 5-, 4-, 11-, 1-, 8-, 6-. Raksturīga smaile azometīna grupas protonam ir singleta veidā pie 8.75 m.d., kas sakrīt ar literatūras datiem [41]. Termiskās analīzes dati rāda, ka iegūtais savienojums ir stabils līdz 350°C ($T_{\text{kuš}} = 225\text{--}226^\circ\text{C}$). Pie augstākām temperatūrām viela strauji sāk zaudēt savu masu.

3-(Tiofēn-2-il-metilēn)aminobenzantrona (**30e**) struktūra bija apstiprināta, arī izmantojot rentgenstaru difrakcijas analīzi (3.4. attēls). Pētītie monokristāli tika izaudzēti benzolā. Iegūtie dati pilnībā apstiprina, ka benzantrona aromātiskā molekulas daļa ir plakana, bet tiofēna atlikumam ir aploksnis konformācija.



3.4. att. 3-(Tiofēn-2-il-metilēn)aminobenzantrona molekulārā struktūra



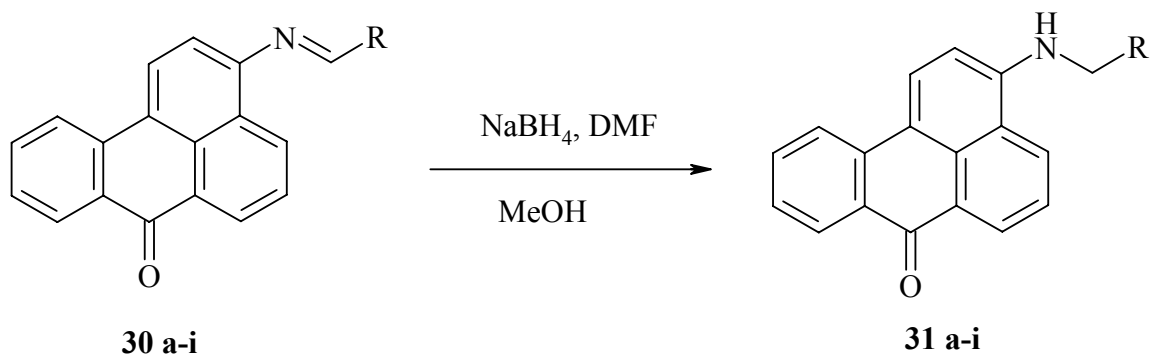
3.5. att. 3-(Tiofēn-2-il-metilēn)aminobenzantrona kristālu iepakojums

Kristālā 3-(tiofēn-2-il-metilēn)aminobenzantrona molekulas iepakotas plāni paralēli viena otrai, veidojot π - π saites (ar attālumu 3,47 Å) starp blakus esošu molekulu aromātiskajām sistēmām.

3-(antracēn-9-il-metilēn)aminobenzantrons (**30d**) ir tumši oranža kristāliska viela. ¹H KMR spektros ir redzams sarežģīts multiplets, kura ķīmiskā nobīde ir ap 7.60-9.10. Azometīna grupas protona smaile novērojama pie 10.09 m.d. Pārkristalizējot **30d** no benzola, izdevās izaudzēt piemērotus kristālus rentgenstruktūranalīzei. Līdzīgi savienojumam **30e**, 3-(antracēn-9-il-metilēn)aminobenzantrona molekulas kristālā ir iepakotas plāni paralēli viena otrai (1.pielikums). Pārējiem sintezētajiem 3-aminobenzantrona azometīniem, rentgenstruktūranalīzei piemērotus kristālus izaudzēt neizdevās.

3.3. Benzantrona azometīnu reducēšana

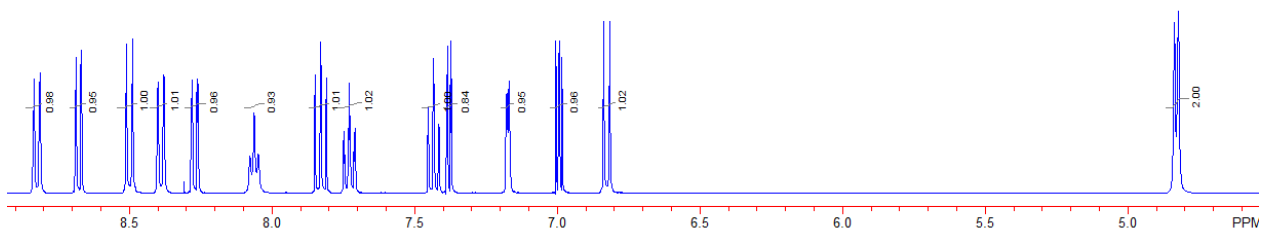
Iepriekš iegūti 3-aminobenzantrona atvasinājumu dati liecina, ka tos var uzskatīt par potenciālām fluorescentām zondēm [27, 28]. Mūs ieinteresēja šīs vielas, tādēļ nākamais uzdevums bija izstrādāt 3-aminobenzantrona atvasinājumu sintēzes metodi. Kā zināms, imīnus parasti izmanto kā otrējo amīnu iegūšanas starpproduktus. Vispirms tika reducēts attiecīgs imīns ar NaBH₄ (3.6. attēls) etilacetāta šķīdumā. Tomēr iznākumi bija nelieli. Tā iemesls bija vielas slikta šķīšana izvēlētajā šķīdinātājā. Mēģinājumi uzlabot metodi, šķīdinot imīnu etilacetātā, izmantojot ultraskaņas vannu vai paaugstinot temperatūru, bija neveiksmīgi. Uzlabot produkta iznākumu izdevās, izvēloties citu šķīdinātāju. 3-Aminobenzantrona azometīni labi šķīst DMF, tāpēc reducēšana tika veikta tieši dimetilformamīdā ar sīki saberztu NaBH₄.



3.6.att. Benzantrona azometīnu (**31a-i**) reducēšana

Kā reakcijas katalizatoru izmanto metanolu. Reakcijas gaitā veidojas daži reducētāji: NaBH₃(OMe), NaBH₂(OMe)₂, NaBH(OMe)₃. Pēc izstrādātās metodes, pievienojot metanolu kā katalizatoru, 3-aminoatvasinājumu (**31a-i**) iznākumi sasniedz 67–89%.

Kā redzams **31e** savienojumam ^1H KMR spektrā (3.7. attēls) raksturīgais azometīna protona singlets pie 8.75 m.d. pazūd, un parādās plats tripleta refleks ap 8.06 m.d., kuru rāda diaizvietotas aminogrupas protons.



3.7.att. Savienojuma **31e** ^1H KMR spektrs DMSO šķīdumā

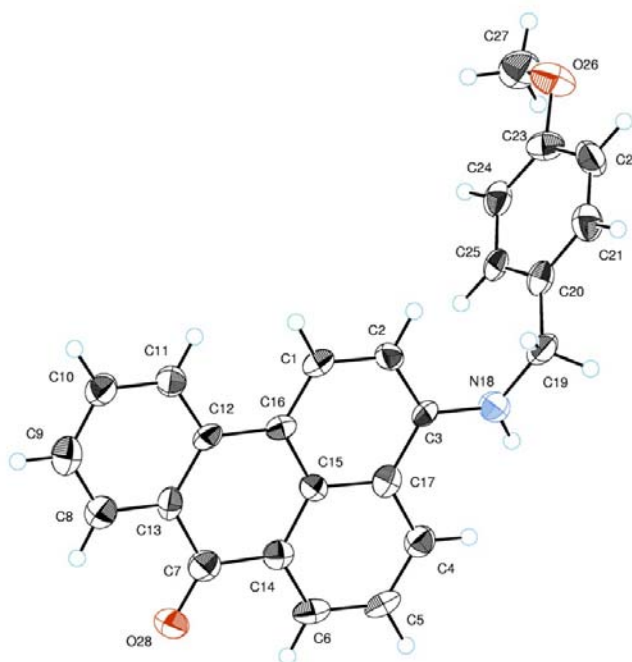
Iegūtiem produktiem IS spektros novēro absorbcijas joslas pie $3360\text{--}3431\text{ cm}^{-1}$, kuras atbilst N-H saites svārstībai. Spriežot pēc DTA/TG līknēm, var secināt, ka gan 3-aminobenzantrona azometīni, gan benzantrona 3-amino atvasinājumi ir termiski stabili temperatūras apgabalā no 30 līdz 350°C . Tomēr maksimālais masas zudums 3-aminobenzantrona azometīniem (**30a-i**) ir nedaudz pie augstākām temperatūram nekā savienojumiem **31a-i**. Iegūto savienojumu kūšanas temperatūru salīdzinājums apkopots 3.2. tabulā.

3.2. tabula

Benzantrona imino- un amino- atvasinājumu kūšanas temperatūru salīdzinājums

	a	b	c	d	e	f	g	h	I
30	220-221	200-202	218-220	281-282	225-226	260-261	270-271	223-224	212-213
31	224-225	230-231	198-199	292-293	194-195	240-241	177-178	199-200	170-171

Pārkristalizējot no benzola šķīduma izdevās izaudzēt 3-(4-metoksibenzil)-aminobenzantronam monokristālu un veikt tam RSA (3.8. attēls).



3.8.att. 3-(4-metoksibenzil)aminobenzantrona (**31c**) molekulārā struktūra

Savienojumam **31h** arī tika iegūti sīki adatveida kristāli, kristalizējot no etanola. Tomēr rentgenstrukturanalīzei tie ir par maziem. Diferenciālās termālās analīzes/termogravimetrijas (DTA/TG) dati rāda, ka savienojumam **31h** varēja veidoties solvāts (3.9. attēls). Temperatūras apgabalā no 30 līdz 150 °C viela zaudē 9,9% no savas masas. Pēc noteikta masas zuduma, izmantojot formulu 3.1. tiek aprēķināta savienojuma **31h** un etanola daudzuma attiecība (N).

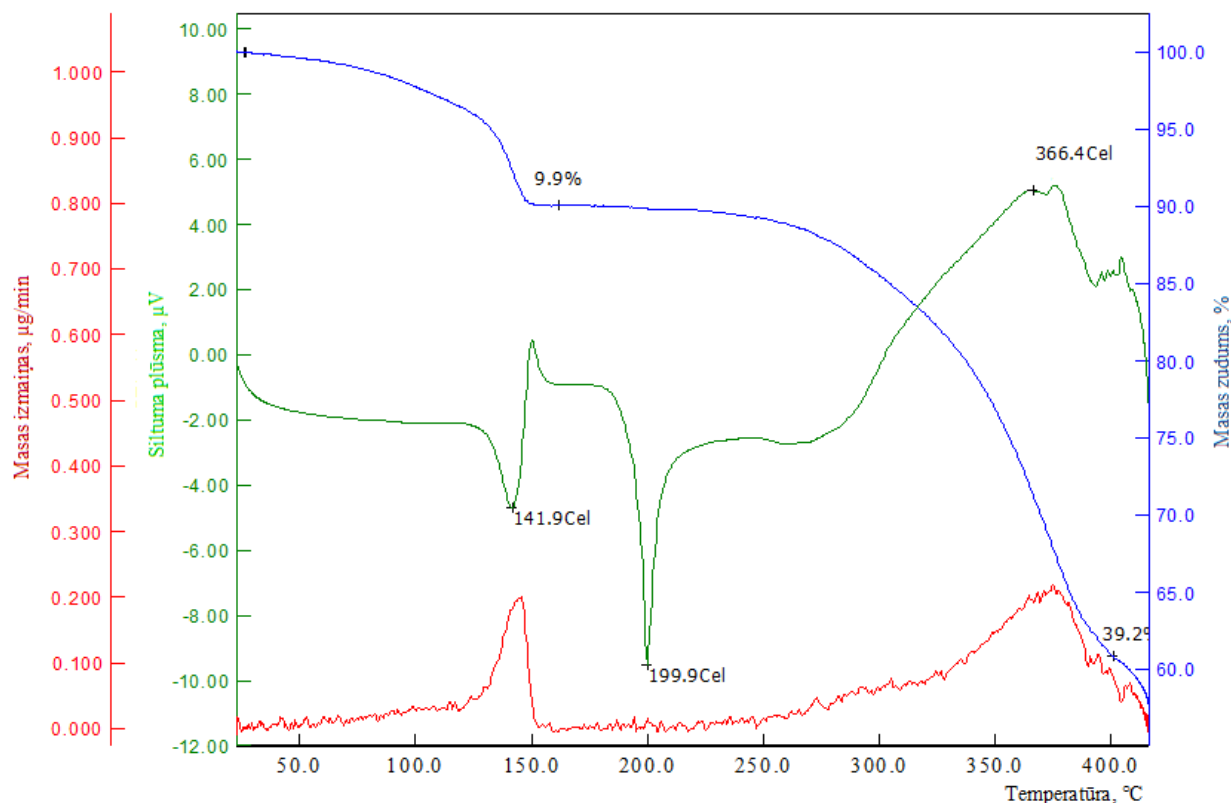
$$N = \frac{w\% \cdot M_{31h}}{M_{EtOH} (100 - w\%)} = \frac{9,9\% \cdot 381,4 \text{ g/mol}}{46,07 \text{ g/mol} \cdot (100\% - 9,9\%)} = 0,91 \quad (3.1.)$$

kur N – **31h** un etanola daudzumu attiecība;

w% - masas zudums, ko nolasa no termogrammas, %;

M_{31h} – savienojuma **31h** molmasa – 381,4 g/mol;

M_{EtOH} – etanola molmasa - 46,07 g/mol.



3.9. att. savienojuma **31h** termiskās analīzes dati

Zilā līnija attēlo vielas masas zudumus (%) visā karsēšanas laikā. Sarkanā līnija raksturo masas izmaiņas ātrumu, savukārt zaļā līnija raksturo notiekošo procesu siltumefektus.

Masas zudums 9,9% atbilst vienai zaudētai etanola molekulai (savienojuma **31h** attiecība pret etanolu ir 1: 0,91). Talāka karsēšana noved pie vielas kušanas ap 200 °C.

Mēģinājumi paātrināt reakcijas laiku un paaugstināt produkta iznākumu, paaugstinot temperatūru bija neveiksmīgi. Paaugstinot temperatūru savienojuma **31f** sintēzē, reakcijas gaitā veidojas arī bezkrāsaini piemaisījumi, kuri luminiscē ultravioletā gaismā zilā krāsā (3.10. attēls). Kā rezultātā tie samazina mūsu mērķsavienojuma **31f** iznākumu.

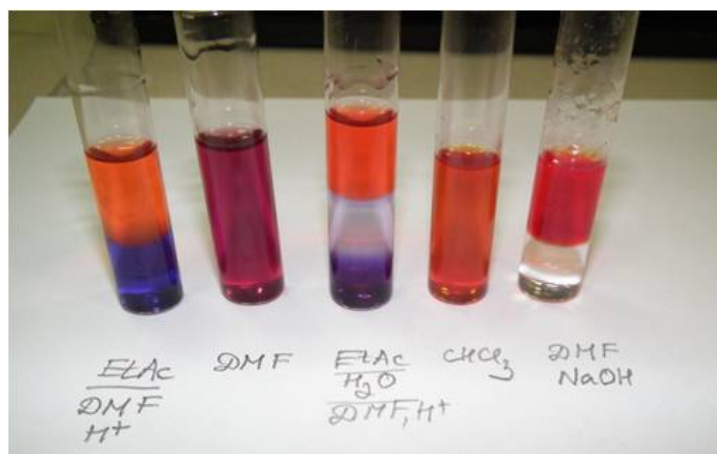


3.10. att. 3-(Piridīn-4-il-metil)aminobenzantrona pēc kolonas hromatogrāfijas savāktas frakcijas.

31f frakcija ir 2. pa labi

3-Aminobenzantronam ir raksturīga oranžsarkana luminiscence, savukārt, aizvietojojot aminogrupu par azometīnu grupu spektrālais raksturojums jauniegūtajiem savienojumiem ir ļoti atšķirīgs, jo azometīna fragmenta elektrondonora spēja savienojumiem **30a-i** stipri samazināta salīdzinājumā ar sākotnēju amīnu. Rezultātā absorbcijas maksimums ir hipsohromi nobīdīts dzeltenajā apgabalā. Atiecīgiem amīniem (**31a-i**) absorbcijas maksimums ir sarkānā apgabalā. Sintezēto 3-aminobenzantrona atvasinājumu gaismas absorbcijas un luminiscences parametri ir atkarīgi no apkārtējās vides, it īpaši no šķīdinātāja polaritātes un vides pH (3.11. attēls). Tie absorbē gaismu dažādos šķīdinātājos pie 460-520 nm un emitē pie 520-660 nm reģionā (Stoksa nobīde ~ 100 nm).

Savienojumam **31a** absorbcijas maksimums hloroformā ir $\lambda_{\max} = 498$ nm, etanolā $\lambda_{\max} = 517$ nm. Fluorescences maksimums CHCl_3 ir $\lambda_{\max} = 580$ nm, etanolā $\lambda_{\max} = 653$ nm (batohroma nobīde sastāda vairāk nekā 70 nm) [42].



3.11. att. Amīns 31a dažādās vidēs dienas gaismā un UV starojumā.

Maģistrā darbā aprakstīta 3-aminobenzantrona atvasinājumu iegūšanas metode, reducējot attiecīgu imīnu ir daudz piemērotāka nekā metodes, kuras ir aprakstītas literatūrā [27 – 30]. Savienojumu **31a-i** sintēzes iznākumi ir 67–89%. Savukārt literatūrā [27] ir aprakstīta arilamīnu iegūšana, alkilējot 3-aminobenzantronu, bet šo reakciju iznākumi nepārsniedz 40%. Broma nukleofila aizvietošanas reakcijā 3-brombenzantronā [30] iznākumi ir tikai 44 - 69%.

Darbā iegūtie rezultāti ir publicēti un par tiem ir ziņots sekojošā periodikā un konferencēs:

1. Irena Ivanova, Natalja Orlova, Elena Kirilova “Synthesis, fluorescence and solvatochromism of novel 3-aminoderivatives of benzanthrone”, 12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes (MAF-12), 11-14 September, 2011, Strasbourg, France (līdzautors), (2. pielikums).
2. N. Orlova, I. Ivanova. “Synthesis of novel solvatochromic dyes by reduction of 3-iminobenzanthrones”. Paul Walden 7th Symposium on Organic Chemistry. 12-13 September, 2011. RTU Faculty of Materials Science and Applied Chemistry, Riga. Publicēts *Latvian Journal of Chemistry*, **2012**, 1, p 60. (3. pielikums).

SECINĀJUMI

1. Modificējot literatūras aprakstā izstrādātas sintēzes metodes ir iegūti 3-aminobenzantrona azometīni ar 65-89% iznākumu.
2. Izpētīta 3-aminobenzantrona azometīnu reducēšana ar nātrija borhidrīdu. Pētījumu rezultātā noteikts, ka imīnu reducēšana ar NaBH_4 , izmantojot metanolu kā katalizātoru, paaugstina sintēzes iznākumu no 40 līdz 67-89%.
3. Iegūtie imino- un amino- benzantrona atvasinājumu struktūra pierādīta ar ^1H -KMR, IS spektroskopijas un rentgenstrukturanalīzes palīdzību.
4. Noskaidrots, ka iegūtie imino- un amino- benzantrona atvasinājumi ir termiski stabili savienojumi temperatūras apgabalā no 30 līdz 350°C .
5. Noskaidrots, ka sintezētiem benzantrona aminoatvasinājumiem piemīt pozitīva solvatochromija, pieaugot šķīdinātāja polaritātei. Tos var uzskatīt par potenciālām fluorescentām zondēm.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. IUPAC GOLD BOOK. <http://goldbook.iupac.org/I02957.html> (skatīts 17.04.2012.).
2. Bendale, A. R.; Bhatt R.; Nagar, A.; Jadhav, A. G.; Vidyasagar, G. Schiff base synthesis by unconventional route: An innovative green approach. *Der Pharma Chemica*, **2011**, 3, 34-38.
3. Guzen, K. P.; Guarezemini, A. S.; Orfao, A. T. G.; Cella, R.; Pereira, C. M. P.; Stefania, H. A. Eco-friendly synthesis of imines by ultrasound irradiation. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1845–1848.
4. Zhizhin, A. A.; Zarubin, D. N.; Ustynyuk, N. A. An imido-transfer reaction of aldehydes with N-sulfinylamines using vanadium and molybdenum oxochlorides as catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 699–702.
5. Organic Chemistry Portal, Name Reactions. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/schmidt-reaction.shtm> (skatīts 30.04.2012.).
6. Резников, В.А. *Химия азотосодержащих органических соединений*. Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2006, 92-99.
7. Macho, V.; Králik, M.; Hudec, J.; Cingelova, J. One stage preparation of Schiff's bases from nitroarenes, aldehydes and carbon monoxide at presence of water. *J. of Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 209, 69–73.
8. Bally O. Ueber eine neue Synthese in der Anthracenreihe und über neue Küpenfarbstoffe. *Eur. J. Org. Chem* **1905**, 38, 194-196.
9. Refat M. S.; Megahed A. S.; El-Deen I. M.; Grabchev I.; El-Ghol S. Spectroscopic, Thermal and Biological Studies on Newly Synthesized Cu(II), Ni(II) and Co(II) Complexes with 3-N-2-hydroxyethylamine Benzanthrone and 3-N-2-aminoethylamine Benzanthrone. *Journal of the Korean Chemical Society.* **2011**, 55, 28-37.
10. Красовицкий Б. М.; Болотин Б. М. *Органические люминофоры*, Москва: Химия, 1984; 220-263.
11. Добрецов Г. Е. *Флуоресцентные зонды в исследованиях клеток, мембран и липопротеинов*, Москва: Наука, 1989, 277

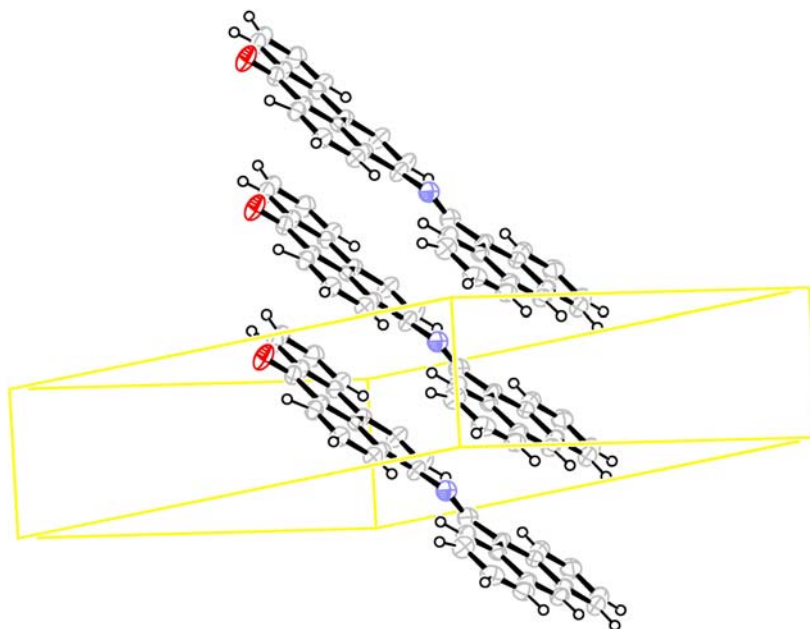
12. Lüttringhaus A., Neresheimer H. Zur Kenntnis des Benzanthrone. *Eur. J. Org. Chem.* **1929**, 473, 259-289.
13. Grabchev, I.; Moneva, I. Synthesis and Properties of Benzanthrone Derivatives as Luminophore Dyes for Liquid Crystals. *Dyes and Pigm.* **1998**, 37, 155-164.
14. Bojinov, V.; Grabchev, I. Synthesis and photophysical investigations of novel combined benzo[de]anthracen-7-one/2,2,6,6-tetramethylpiperidines as fluorescent stabilisers for polymer materials, *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 85, 789-797.
15. Grabchev I.; Bojinov V.; Moneva I. Functional Properties of Azomethine Substituted Benzanthrone Dyes for Use in Nematic Liquid Crystals. *J. Mol. Struct.*, **1998**, 471, 19-25.
16. Refat, M.S.; Aqeel, S.M.; Grabchev, I.K. Spectroscopic and Physicochemical Studies of Charge-Transfer Complexes of Some Benzanthrone Derivatives "Luminophore Dyes" with Iodine as δ – Acceptor. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, **2004**, 49, 258-265.
17. Iwan, A.; Sek, D. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 289-345.
18. Chen, L. X.; Niu, C. G.; Xie, Z. M.; Long, Y. Q.; Song, X. R. Fiber-Optic Sensor for Iodine Based on a Covalently Immobilized Aminobenzanthrone Schiff Base. *Anal. Sci.* **2006**, 22, 977-981.
19. Orlova, N. 3-aminobenzantrona azometīnu sintēze. Kursa darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2011.
20. Bojinov, V. B.; Grabchev, I. K.; Synthesis of Ethyl 3-Aryl-1-methyl-8-oxo-8*H*-anthra[9,1-*gh*]quinoline-2-carboxylates as Dyes for Potential Application in Liquid Crystal Displays. *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2185-2187.
21. Nashimura, S. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*; Wiley: New York, 2001; pp 288-290.
22. Byung, T. C., Sang, K. K. Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 5725–5734.

23. Seyden-Penne, J. *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*. Wiley: New York, 1997; pp 122-130.
24. Reduction with metal hydrides. <http://www.massey.ac.nz/~girowlan/oxid/meta.pdf> (skatīts 28.04.2012.).
25. Stereospecific **Reduction** of Benzil with Sodium Borohydride; Determination of the Stereochemistry by NMR Spectroscopy. <http://www.bc.edu/schools/cas/chemistry/ugrad/lab/org/RednOxid.pdf> (skatīts 1.05.2012).
26. Kirilova, J.; Meirovics, I. 3-aminobenzatrons Azometīnu Sintēze un Īpašības. *Latv. Kim. Z.* **2006**, *2*, 171-174.
27. Kirilova, E.; Ivanova, I. Novel Benzanthrone Dyes: Synthesis and Comparison of Luminescent Properties. *Scientific Journal of Riga Technical University*, **2011**, *23*, 29-33
28. Grabchev, I.; Bojinov, V.; Moneva, I. The synthesis and application of fluorescent dyes based on 3-amino benzanthrone. *Dyes Pigm.* **2001**, *48*, 143-150.
29. Kirilova, E.; Meirovics, I. Reactions of 3-bromobenzantrone with some amino alcohols. *Latv. Kim. Z.* **2000**, *4*, 64-66.
30. Kirilova, E. M.; Meirovics, I.; Belyakov, S. V. Preparation and properties of nitrogen derivatives of benzanthrone with heterocyclic fragments. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2002**, *38*. 789-792.
31. Yu, M. X.; Chang, L. C.; Lin, C. H.; Duan, J. P.; Wu, F. I.; Chen, I. C.; Cheng, C. H. Luminescence Properties of Aminobenzantrones and Their Application as Host Emitters in Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 369–378.
32. Valeur, B. *Molecular fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001; pp 200-222.
33. Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
34. Wang, S.; Kim, S. H. New solvatochromic merocyanine dyes based on Barbituric acid and Meldrum's acid. *Dyes Pigm.* **2009**, *80*, 314–320.
35. Bamfield, P. Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry. *The Royal Society of Chemistry* **2001**, 66-68.

36. Yang, X.; Liu, W. H.; Jin, W. J.; Shen, G. L.; Yu, R. Q. DNA binding studies of a solvatochromic fluorescence probe 3-methoxybenzanthrone. *Spectrochim. Acta, Part A*. **1999**, *55*, 2719–2727
37. Joseph, R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 3rd Edition; Springer: Baltimore, 2006; pp 205-231.
38. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures*. Germany: University of Goettingen, Goettingen, **1997**.
39. Красовицкий Б. М.; Афанасиади Л. М. *Препаративная химия органических люминофоров*. Харьков. 1997. 158-159.
40. Rama Rao A. V.; Vadyanathan A. The ¹H NMR spectrum of benzanthrone. *Spectrochim. Acta, Part A*. **1981**, *37*, 145 – 146.
41. Proton Chemical Shifts database [tiešsaite] <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr-h/hdata.htm> (skatīts 04.05.2012.).
42. Orlova, N. Šķīdinātāju ietekmē uz 3-aminobenzantrona atvasinājumu luminiscentām īpašībām. Kurša darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.

PIELIKUMI

1. pielikums



1. att. 3-(Antracēn-9-il-metilēn)aminobenzantrona (30d) kristālu iepakojums

2. pielikums

Synthesis of novel solvatochromic dyes by reduction of 3-iminobenzanthrones.

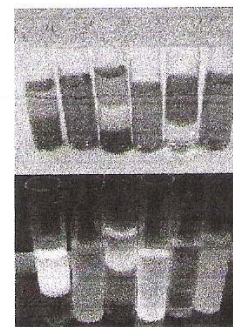
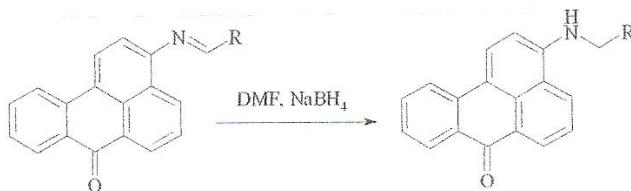
Synthesis, fluorescence and solvatochromism of novel 3-aminoderivatives of benzanthrone.

Irena D. Ivanova^{1,*}, Natalja Orlova¹, Elena M. Kirilova²

¹Faculty of Chemistry, University of Latvia, 48, Valdemara str., LV-1013, Riga (Latvia)

²Department of Chemistry, Daugavpils University, 13, Vienibas str., LV-5401, Daugavpils, (Latvia)

Conjugated organic materials exhibit a variety of interesting optical properties. Derivatives of benzo[de]anthracene-7-one are known as effective luminophores^[1]. They exhibit strong fluorescence, which accounts for their use in practice as active lasing media and fluorescent probes for investigation of biological objects. Earlier the series of benzanthrone amino derivatives were prepared^[2,3]. The obtained results testify that the fluorescence of these amino derivatives is sensible to the changes on polarity of surrounding and fluorescence in the red region of spectrum contributes to the high analytical sensitivity of the method. The aim of the present investigation is to create novel fluorophores and study the effect of a molecular structure on its characteristics. A number of new derivatives of 3-aminobenzanthrone were synthesized. The influence of solvents with various polarities upon absorption and emission spectra was investigated. In summary, five new dyes were synthesized in good yields (80-87%) via the reduction of corresponding azomethine derivative by sodium borohydride in DMF solutions.



The structure of obtained compounds was confirmed by NMR and FT-IR spectroscopy and mass spectrometry. Single-crystal structures of obtained dyes were determined by X-ray diffraction studies. In addition, thermal stability of the synthesized chromophores has been undertaken using TG-DTA. The absorption and luminescent spectra of the novel compounds in several solvents of different polarity were investigated. The synthesized dyes absorb at 520-580 nm with high extinction coefficients, have relatively large Stokes' shifts (about 100 nm), and emit at 650-720 nm showing both absorption and fluorescence solvatochromism similarly to studied earlier 3-amino derivatives of benzanthrone^[2]. The results indicated that these dyes were strongly dependent on solvents and show generally bathochromic shifts as the polarity of solvents was increased. These characteristics of obtained dyes demonstrate their potential as biomedical probes for proteins, lipids and cells.

References: [1] B.M. Krasovitskii, B.M. Bolotin, Organic luminescent materials. VCH Publishers, 1988. [2] E. M. Kirilova, et al., *J.Fluoresc*, **18** (2008) 645. [3] E. M. Kirilova, et al., (2009) . *J.Luminesc*, **129** (2009) 1827.

*Corresponding author: E-mail: asaze@inbox.lv

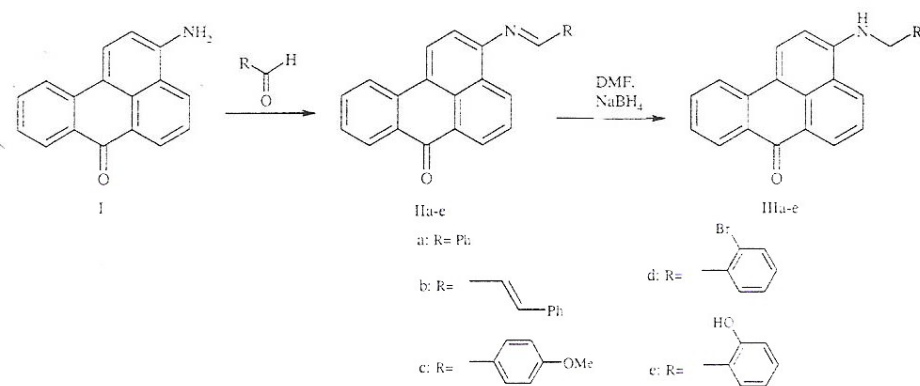
SYNTHESIS OF NOVEL SOLVATOCHROMIC DYES BY REDUCTION OF 3-IMINOBENZANTHRONES

I.D. Ivanova, N.V. Orlova

Faculty of Chemistry, University of Latvia, 48. Valdemara str., LV-1013, Riga, Latvia,
e-mail: asaze@inbox.lv

Many derivatives of benzo[de]anthracene-7-one are known as effective luminescent dyes. They exhibit strong fluorescence, which accounts for their use in practice as active lasing media and fluorescent probes for investigation of biological objects. Earlier the series of benzanthrone amino un imino derivatives were prepared. The obtained results testify that the fluorescence of these amino derivatives is sensible to the changes on polarity of surrounding.

The aim of the present investigation is to create the novel fluorophores and to study their characteristics. A number of new derivatives of 3-aminobenzanthrone have been synthesized. In summary, five new dyes were synthesized in good yields (80–87%) via the reduction of the corresponding azomethine derivative by sodium borohydride in DMF solutions:



The structure of obtained compounds was confirmed by NMR and FT-IR spectroscopy and mass spectrometry. Single-crystal structures of obtained dyes were determined by X-ray diffraction studies. In addition, thermal stability of the synthesized chromophores had been undertaken using TG-DTA. The synthesized dyes absorbed at 520–580 nm with high extinction coefficients, they had relatively large Stokes' shifts (about 100 nm), and emitted at 650–720 nm showing both absorption and fluorescence solvatochromism similarly to studied earlier 3-amino derivatives of benzanthrone. The results indicated that these dyes were strongly dependent on solvent nature and showed generally bathochromic shifts as the polarity of solvents was increased. These characteristics of the obtained dyes demonstrated their potential as biomedical probes for proteins, lipids and cells.

Supervisor: Dr. chem. E.M. Kirilova