

УДК 547.657 : 547.46'054.2 : 547.333.1

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ N-АЛКІЛНАФТАЛІМІДІВ З ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В ПОЛОЖЕННЯХ 4 ТА 5

Н.Ф.Федько, В.Ф.Анікін, В.В.Ведута

Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова,
65026, м. Одеса, вул. Дворянська, 2. E-mail: anikin_vf@paco.od.ua*Ключові слова: нафталімід; нафталевий ангідрид; нуклеофільне заміщення*

Нуклеофільним заміщенням атомів хлору в N-алкіл-4,5-дихлоронафталімідах або в 4,5-дихлоронафталевому ангідриді синтезовані нові N-алкілнафталіміди з N- та O-електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5. Встановлено характер впливу замісників у положеннях 4 та 5 на спектрально-люмінесцентні властивості отриманих сполук в порівнянні з їх 4-монозаміщеними аналогами.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N-ALKYLNAPHTHALIMIDES WITH N- AND O-ELECTRON DONATING SUBSTITUENTS AT THE POSITIONS 4 AND 5

N.F.Fed'ko, V.F.Anikin, V.V.Veduta

The new N-alkylnaphthalimides with N- and O-electron donating substituents at the positions 4 and 5 starting from N-alkyl-4,5-dichloronaphthalimides or 4,5-dichloronaphthalic anhydride have been obtained. The influence of substituents at the positions 4 and 5 on the fluorescent properties of the compounds obtained comparing with their 4-monosubstituted analogues has been found.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N-АЛКИЛНАФТАЛИМИДОВ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПОЛОЖЕНИЯХ 4 И 5

Н.Ф.Федько, В.Ф.Аникин, В.В.Ведута

Нуклеофильным замещением атомов хлора в N-алкіл-4,5-дихлоронафталімідах или в 4,5-дихлоронафталевом ангидриде синтезированы новые N-алкілнафталіміды с N- и O-електронодонорными заместителями в положениях 4 и 5. Установлен характер влияния заместителей в положениях 4 и 5 на спектрально-люмінесцентные свойства полученных соединений в сравнении с их 4-монозамещенными аналогами.

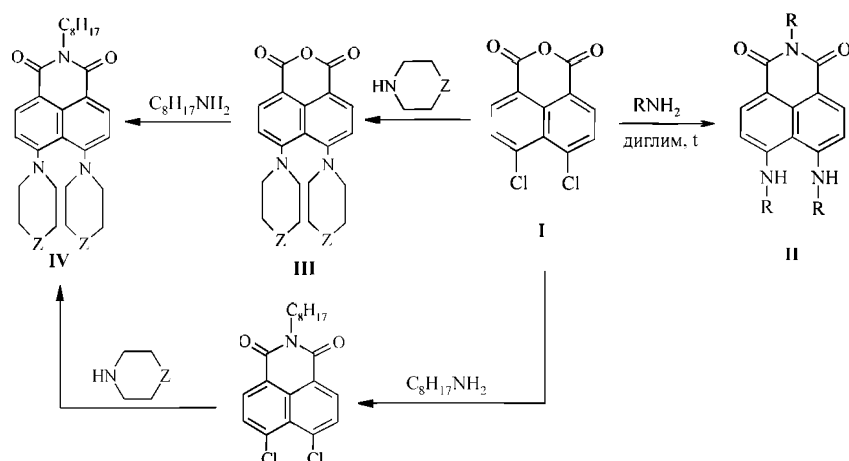
Похідні нафталіміду (1*H*-бенз[*de*]ізохінолін-1,3(2*H*)діону) з донорними замісниками в 4-му положенні використовуються при вирішенні різноманітних медико-біологічних завдань в якості флуоресцентних зондів, які здатні проникати в біологічні макромолекули, клітини, мембрани чи інші біоаналіти і міцно утримуватись в них за рахунок гідрофобної, електростатичної, диполь-дипольної взаємодії, водневих зв'язків. Вони застосовуються для дослідження протеїнів, ДНК, у клінічній діагностиці, цитології, ферментології, молекулярній біології [1-4]. У зв'язку з розширенням областей застосування та удосконаленням методів флуоресцентної діагностики вимоги до флуоресцентних зондів постійно підвищуються.

Введення другого донорного замісника в положення 5 нафталімідного ядра може привести до появи цінних спектральних характеристик таких сполук. Однак даних про 4,5-дизаміщені N-алкілнафталіміди в літературі дуже мало, що, очевидно, пов'язано з труднощами отримання вихідних 4,5-дигалогено- і динітропохідних та їх дуже низькою розчинністю в органічних розчинниках. Тому ак-

туальним є вивчення можливості отримання N-алкілнафталімідів з електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5 і порівняння їх фізичних та спектральних властивостей з властивостями 4-заміщених N-алкілнафталімідів.

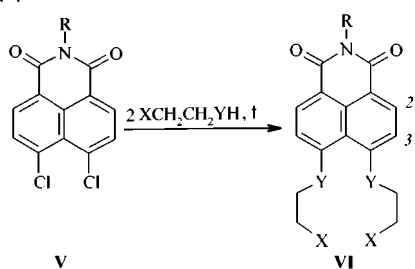
N-Бутил-4,5-дибутиламінонафталімід (IIa), N-гексил-4,5-дигексиламінонафталімід (IIб), N-октил-4,5-діоктиламінонафталімід (IIв) були отримані взаємодією 4,5-дихлоронафталевому ангідриду з 20-ти кратним надлишком відповідних амінів (схема 1).

Проведені пробні синтези сполук (VIa-в) у розчинниках, що за літературними даними використовуються для отримання продуктів нуклеофільного заміщення в нафталіновому ядрі (хлоробензол, ДМФА, метоксіетанол, диглім) показали, що реакція амінування 4,5-дихлоронафталевому ангідриду за менший час (20 год) і з більшими виходами (55-65%) проходить у диглімі, тоді як при застосуванні в якості розчинника ДМФА спостерігалось утворення значних кількостей 4-диметиламіно-5-хлоро-N-алкілнафталімідів, а в інших розчинниках швидкість процесу амінолізу значно менша, ніж у диглімі.



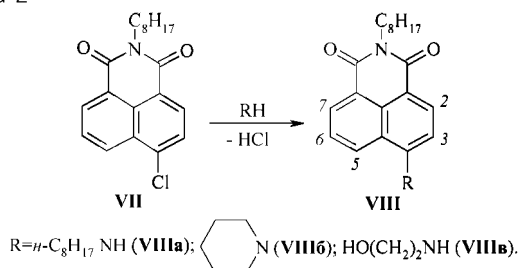
R = *n*-C₄H₉ (**IIa**); *n*-C₆H₁₃ (**IIb**); *n*-C₈H₁₇ (**IIв**); Z = CH₂ (**IIIa, IVa**); O (**IIIб, IVб**)

Схема 1



R = *n*-C₈H₁₇ (**Va**), *n*-C₄H₉ (**Vб**); R = *n*-C₈H₁₇; X = OH, Y = NH (**VIa**),
X = NH₂, Y = NH (**VIб**); X = OH, Y = O (**VIв**); X = OCH₂CH₂OCH₃, Y = O (**VIг**);
X = (OCH₂CH₂)₂OCH₃, Y = O (**VIа**); R = *n*-C₄H₉; X = OH, Y = NH (**VIe**)

Схема 2



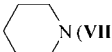
R = *n*-C₈H₁₇ NH (**VIIIa**);  N (**VIIIб**); HO(CH₂)₂NH (**VIIIв**).

Схема 3

Отримання 4,5-дипіперидино- та 4,5-диморфоліно-*N*-октилнафталімідів (**IVa, IVб**) можна вести двома шляхами, перший із яких полягає в проведенні спочатку реакції нуклеофільного заміщення, а потім ацилювання, другий — навпаки (схема 1). Недивлячись на однакову кількість стадій, більш вигідним є перший маршрут, так як, по-перше, ангідридне угруповання сприяє нуклеофільному заміщенню атомів хлору в більшій мірі, ніж менш електроноакцепторне *N*-алкілімідне угруповання, а по-друге, при використанні другого маршруту на першій стадії спостерігається утворення побічних продуктів заміщення атомів хлору на октиламіногрупу, що значно знижує вихід цільового 4,5-дихлоро-*N*-октилнафталіміду.

Синтез ангідридів (**IIIa,б**) та імідів (**IVa,б**) проводили в хлоробензолі, використовуючи 4-кратний надлишок циклічного вторинного аміну та двократний — октиламіну.

Нуклеофільним заміщенням атомів хлору в *N*-октил- та *N*-бутил-4,5-дихлоронафталімідах (**Va, Vб**) були отримані сполуки (**VIa-e**) (схема 2). Синтез діолів (**VIa**) і (**VIe**) та діаміну (**VIб**) проводили в хлоробензолі з використанням 10-кратного надлишку моноетаноламіну та етилендіаміну відповідно. 4,5-Ди(2-гідроксіетокси)-*N*-октилнафталімід (**VIв**) отримували обробкою відповідного дихлороіміду етиленгліколятом натрію в етиленгліколі. Поданні (**VIд**) та (**VIe**) були одержані взаємодією *N*-октил-4,5-дихлоронафталіміду з 2-(2-метоксіетокси)-етанолятом натрію та 2-[2-(2-метоксіетокси)-етокси]-етанолятом натрію в монометилітилових етерах діетиленгліколю та триетиленгліколю відповідно.

На відміну від 4,5-ди(2-гідроксіетиламіно) заміщених імідів (**VIa**) і (**VIe**) та 4,5-ди(2-аміноетиламіно)-*N*-октилнафталіміду (**VIб**), які легко виділяються та кристалізуються із спиртів, виділити та очистити нафталіміди з *O*-замісниками в 4-му і 5-му положеннях нафталінового фрагменту (**VIв-д**) вдалося тільки методом колонкової хроматографії внаслідок утворення в результаті реакції значних кількостей смолоподібних продуктів.

Контроль за процесами нуклеофільного заміщення та амінування вели методом тонкошарової хроматографії до зникнення плям, які відповідають вихідним речовинам та 4-монозаміщеним проміжним продуктам реакції.

З метою подальшого порівняння фізичних та спектрально-люмінесцентних властивостей з 4,5-дизаміщеними *N*-алкілнафталімідами були отримані деякі їх 4-заміщені аналоги (**VIIIa-в**). Синтез усіх сполук вели в хлоробензолі з використанням 5-кратного надлишку відповідного аміну (схема 3).

ЯМР ¹H спектри та дані елементного аналізу повністю підтверджують будову синтезованих сполук.

У спектрах поглинання *N*-алкілнафталімідів з *N*-замісниками в положеннях 4 і 5 (**IIa-в; IVa,б; VIa,б,e**) спостерігається смуга поглинання у видимій області спектра з максимумом при 438-453 нм, що обумовлює жовте або помаранчеве забарвлення даних сполук; 4,5-ди(2-гідроксіетокси)-*N*-ок-

Таблиця

Молярні показники поглинання, максимуми поглинання та люмінесценції деяких 4- та 4,5-заміщених N-алкілнафталімідів

Сполука	Поглинання (CHCl ₃)		Люмінесценція (CHCl ₃)
	λ _{max} , нм	ε	λ _{max} , нм
IIa	440	25120	515
VIa	447	22030	519
VIб	441	25090	518
VIIIa	425	12580	501
VIIIб	427	11300	504
VIIIв	420	11850	500

тилнафталімід (VIв) і поданди (VIг, VIд) поглинають в ультрафіолетовій частині спектра з максимумами в діапазоні 380-384 нм (табл.).

Іміди (IIa-в; IVa,б; VI а,б,е) є люмінофорами жовто-зеленого свічення, а діол (VIв) і поданди (VIг, VIд) — люмінофорами блакитного свічення з максимумами 512-519 нм і 441-444 нм відповідно у спектрах люмінесценції (табл.).

Дані про спектральні властивості отриманих сполук свідчать, що при переході від 4-заміщених N-алкілнафталімідів до відповідних 4,5-дизаміщених сполук спостерігається bathochromний зсув їх спектрів поглинання та люмінесценції, величина якого знаходиться в межах 15-20 нм, і збільшення приблизно в 2 рази значень молярного показника поглинання.

Експериментальна частина

ЯМР ¹H спектри виміряні на приладі Bruker WM 400, розчинник DMSO-D₆, еталон — TMS. УФ-спектри отримані на спектрофотометрі Sperecord UV-VIS, розчинник — хлороформ.

Контроль за ходом реакцій і чистотою синтезованих сполук здійснювали методом ТШХ на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄ фірми "Merck" з наступним проявленням в УФ-світлі.

Виправлені спектри флуоресценції виміряні на спектрофлуориметрі Cary Eclipse (Varian) у стандартних 1 см кварцевих кюветах.

N-Бутил-4,5-дихлоронафталімід (IIб) і N-октил-4,5-дихлоронафталімід (IIa) одержували за методикою, описаною в роботі [5]. Монометилкові етери діетиленгліколю та триетиленгліколю (ACROS, 98%) для синтезу подандів (VIг, VIд) використовували без попередньої очистки.

N-Бутил-4,5-дибутиламінонафталімід (2-бутил-6,7-дибутиламіно-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3(2H)-діон) (IIa). 0,26 г (1 ммоль) 4,5-дихлоронафталенового ангідриду і 1,46 г (20 ммоль) бутиламіну в 20 мл диглиму кип'ятили протягом 20 год до повного зникнення проміжних продуктів амінолізу, після чого додали до реакційної суміші 50 мл води, екстрагували продукт хлороформом, екстракт сушили сульфатом натрію. Після випарювання хло-

роформу і перекристалізації із етанолу отримали 0,22 г (55%) іміду (IIa) у вигляді помаранчевих пластинок, Т.пл. — 184-185°C [6]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.90 т (9H) (CH₃); 1.21-1.84 м (12H) ((CH₂)₂); 3.22 м (4H) (ArNCH₂); 4.11 т (2H), J=7.6 (NCH₂); 5.79 т (2H) (ArNH); 6.71 д (2H), J₂₃=8.4 (H³); 8.38 д (2H), J₂₃=8.4 (H²). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: C — 72.94, 72.86; H — 8.31, 8.34; N — 10.58, 10.51. C₂₄H₃₃N₃O₂. Обчислено, %: C — 72.91; H — 8.35; N — 10.63.

N-Гексил-4,5-дигексиламіно-нафталімід (2-гексил-6,7-дигексиламіно-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3(2H)-діон) (IIб). Одержували аналогічно до сполуки (IIa), використовуючи 0,26 г (1 ммоль) 4,5-дихлоронафталенового ангідриду і 2,02 г (20 ммоль) гексиламіну. Отримали 0,25 г (52%) сполуки (IIб) у вигляді помаранчевих пластинок, Т.пл. — 161-162°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.93 т (9H) (CH₃); 1.20-1.84 м (24H) ((CH₂)₄); 3.19 м (4H) (ArNCH₂); 4.10 т (2H), J=7.6 (NCH₂); 5.81 т (2H) (ArNH); 6.71 д (2H), J₂₃=8.4 (H³); 8.38 д (2H), J₂₃=8.4 (H²). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: C — 75.10, 75.15; H — 9.49, 9.41; N — 8.87, 8.79. C₃₀H₄₅N₃O₂. Обчислено, %: C — 75.16; H — 9.39; N — 8.77.

N-Октил-4,5-діоктиламінонафталімід (2-октил-6,7-діоктиламіно-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3(2H)-діон) (IIв). Одержували аналогічно до сполуки (IIa), використовуючи 0,26 г (1 ммоль) 4,5-дихлоронафталенового ангідриду і 2,58 г (20 ммоль) октиламіну. Отримали 0,32 г (57%) сполуки (IIв) у вигляді помаранчевих пластинок, Т.пл. — 152-153°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.91 т (3H) (CH₃); 1.21-1.85 м (36H) ((CH₂)₆); 3.20 м (4H) (ArNCH₂); 4.11 т (2H) J=7.6 (NCH₂); 5.79 т (2H) (ArNH); 6.70 д (2H) J₂₃=8.4 (H³); 8.38 д (2H) J₂₃=8.4 (H²). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: C — 76.65, 76.78; H — 10.04, 10.10; N — 7.68, 7.56. C₃₆H₅₇N₃O₂. Обчислено, %: C — 76.73; H — 10.12; N — 7.46.

4,5-Дипіперидинонафталевий ангідрид (6,7-дипіперидино-1H,3H-нафто-[1,8-cd]піран-1,3-діон) (IIIa). Розчин 0,26 г (1 ммоль) 4,5-дихлоронафталенового ангідриду (I) і 0,35 г (4 ммоль) піперидину в 25 мл хлоробензолу кип'ятили до повного перетворення вихідного ангідриду. Хлоробензол відігнали з водяною парою, а продукт екстрагували хлороформом. Екстракт сушили хлористим кальцієм. Масу, що залишилась після упарювання хлороформу, кристалізували з етанолу. Отримано 0,27 г (73%) 4,5-дипіперидинонафталенового ангідриду (IIIa) у вигляді яскраво-помаранчевих кристалів, Т.пл. — 252-254°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 1.67-1.81 м (4H) (ArN(CH₂)₂CH₂); 1.84-1.92 м (8H) (ArNCH₂CH₂); 3.22 м (8H) (ArNCH₂); 7.16 д (2H), J₂₃=8.0 (H³); 8.48 д (2H), J₂₃=8.0 (H²). УФ-спектр, λ_{max}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: C — 72.50, 72.61; H — 6.80, 6.67; N — 7.65, 7.78. C₂₂H₂₄N₂O₃. Обчислено, %: C — 72.53; H — 6.59; N — 7.69.

4,5-Диморфолінонафталевий ангідрид (6,7-диморфоліно-1*H*,3*H*-нафто-[1,8-*cd*]піран-1,3-діон) (IIIб). Отримували аналогічно сполучі (IIIа), використовуючи 0,26 г (1 ммоль) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду (I) і 0,37 г (4 ммоль) морфоліну. Одержали 0,24 г (66%) 4,5-диморфолінонафталевого ангідриду (IIIб) у вигляді золотистих пластинок, Т.пл. — 275-276°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 3.22 т (8H) (ArNCH₂); 4.00 т (8H) (OCH₂), J=4.6; 7.23 д (2H), J₂₃=8.0 (H³); 8.53 д (2H), J₂₃=8.0 (H²). УФ-спектр, λ_{макс.}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 65.20, 65.22; Н — 5.33, 5.42; N — 7.67, 7.85. C₂₀H₂₀N₂O₅. Обчислено, %: С — 65.22; Н — 5.43; N — 7.61.

N-Октил-4,5-дипіперидинонафталімід (2-октил-6,7-дипіперидино-1*H*-бенз [de]ізохінолін-1,3(2*H*)-діон) (IVа). 0,5 г (1,4 ммоль) 4,5-Дипіперидинонафталевого ангідриду (IIIа) і 0,36 г (2,8 ммоль) *n*-октиламіну в 25 мл хлоробензолу кип'ятили протягом 15 год. Розчинник і залишок октиламіну відігнали з водяною парою. Продукт екстрагували хлороформом, екстракт сушили хлористим кальцієм, розчинник упарили. Продукт кристалізували із етанолу. Отримали 0,55 г (83%) N-октил-4,5-дипіперидинонафталіміду (IVа) у вигляді жовтих кристалів, Т.пл. — 164-166°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.87 т (3H) (CH₃); 1.20-1.81 м (16H) ((CH₂)₆+ArN(CH₂)₂CH₂); 1.85-1.96 м (8H) (ArNCH₂CH₂); 3.25 м (8H) (ArNCH₂); 4.15 т (2H), (NCH₂), J=7.6; 7.20 д (2H), J₂₃=8.0 (H³); 8.50 д (2H), J₂₃=8.0 (H²). УФ-спектр, λ_{макс.}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 75.80, 75.71; Н — 8.75, 8.68; N — 8.89, 8.87. C₃₀H₄₁N₃O₂. Обчислено, %: С — 75.75; Н — 8.69; N — 8.83.

N-Октил-4,5-диморфолінонафталімід (2-октил-6,7-диморфоліно-1*H*-бенз [de]ізохінолін-1,3(2*H*)-діон) (IVб). Синтезували аналогічно сполучі (IVа), використовуючи 0,5 г (1,4 ммоль) 4,5-диморфолінонафталевого ангідриду (IIIб) і 0,36 г (2,8 ммоль) *n*-октиламіну. Отримали 0,52 г (76%) N-октил-4,5-диморфолінонафталіміду (IVб) у вигляді помаранчевих кристалів, Т.пл. — 169-171°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.87 т (3H) (CH₃); 1.22-1.80 м (12H) ((CH₂)₆); 3.25 т (8H) (ArNCH₂); 4.02 т (OCH₂) (8H), J=4.6; 4.15 т (2H), (NCH₂), J=7.6; 7.23 д (2H), J₂₃=8.0 (H³); 8.53 д (2H), J₂₃=8.0 (H²). УФ-спектр, λ_{макс.}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 70.21, 70.14; Н — 7.84, 7.79; N — 8.78, 8.70. C₂₈H₃₇N₃O₄. Обчислено, %: С — 70.12; Н — 7.78; N — 8.76.

N-Октил-4,5-ди(2-гідроксіетиламіно)нафталімід (2-октил-6,7-ди(2-гідроксіетиламіно)-1*H*-бенз[de]-ізохінолін-1,3-(2*H*)-діон) (VIa). 3,5 г (10 ммоль) N-Октил-4,5-дихлоронафталіміду (Va) і 6,1 г (0,1 Моль) моноетаноламіну в 50 мл хлоробензолу кип'ятили на протязі 20 год, після чого відігнали з водяною парою хлоробензол, твердий продукт розчинили у 800 мл хлороформу, промили водою до нейтральної реакції, сушили сульфатом натрію. Після упарювання хлороформу продукт реакції

кристалізували з ацетону. Одержали 2,9 г (68%) N-октил-4,5-ди(2-гідроксіетиламіно)нафталіміду (VIa) у вигляді золотистих пластинок, Т.пл. — 188-18°C [7]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.84 т (3H) (CH₃); 1.21-1.65 м (12H) ((CH₂)₆); 3.35 м (4H) (ArNCH₂); 3.73 м (4H) (НОСН₂); 3.96 т (2H) J=7.6 (NCH₂); 4.96 т (2H) (ОН); 5.79 т (2H) (ArNH); 6,84 д (2H), J₂₃=8.4 (H³); 8.21 д (2H), J₂₃=8.4 (H²). УФ-спектр, λ_{макс.}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 67.50, 67.46; Н — 7.80, 7.71; N — 9.80, 9.88. C₂₄H₃₃N₃O₄. Обчислено, %: С — 67.44; Н — 7.73; N — 9.83.

N-Бутил-4,5-ди(2-гідроксіетиламіно)нафталімід (2-бутил-6,7-ди(2-гідроксіетиламіно)-1*H*-бенз[de]-ізохінолін-1,3-(2*H*)-діон) (VIe). Синтезували аналогічно сполучі (VIa), використовуючи 3,2 г (10 ммоль) N-бутил-4,5-дихлоронафталіміду (Vb) і 6,1 г (0,1 Моль) моноетаноламіну. Отримали 2,5 г (67%) N-бутил-4,5-ди(2-гідроксіетиламіно)нафталіміду (VIe) у вигляді золотистих пластинок, Т.пл. — 193-195°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.85 т (3H) (CH₃); 1.20-1.74 м (4H) ((CH₂)₂); 3.39-3.44 м (4H) (ArNCH₂); 3.75-3.79 м (4H) (НОСН₂); 3.98 т (2H), J=7.5 (NCH₂); 4.93 т (2H) (ОН); 5.80 т (2H) (ArNH); 6,76 д (2H), J₂₃=8.4 (H³); 8.38 д (2H), J₂₃=8.4 (H²). УФ-спектр, λ_{макс.}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 64.63, 64.76; Н — 6.80, 6.78; N — 11.30, 11.41. C₂₀H₂₅N₃O₄. Обчислено, %: С — 64.69; Н — 6.74; N — 11.32.

N-Октил-4,5-ди(2-аміноетиламіно)нафталімід (2-октил-6,7-ди(2-аміноетиламіно)-1*H*-бенз[de]-ізохінолін-1,3-(2*H*)-діон) (VIб). 0,35 г (1 ммоль) N-Октил-4,5-дихлоронафталіміду (Va) і 0,61 г (10 ммоль) етилендіаміну в 20 мл хлоробензолу кип'ятили на протязі 25 год, після чого відігнали з водяною парою хлоробензол, твердий продукт розчинили в 100 мл хлороформу, промили водою до нейтральної реакції, сушили сульфатом натрію. Після упарювання хлороформу продукт реакції кристалізували із етанолу. Одержали 0,28 г (65%) N-октил-4,5-ди(2-аміноетиламіно)нафталіміду (VIб) у вигляді помаранчевих кристалів, Т.пл. — 201-203°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., J, Гц: 0.87 т (3H) (CH₃); 1.20-1.64 м (12H) ((CH₂)₆); 3.24 м (4H) (ArNCH₂); 3.61 м (4H) (H₂NCH₂); 3.93 т (2H) J=7.2 (NCH₂); 4.12-4.38 м (4H) (NH₂); 6.32 т (2H) (ArNH); 6.70 д (2H), J₂₃=8.4 (H³); 8.38 д (2H) J₂₃=8.4 (H²). УФ-спектр, λ_{макс.}, нм (lgε): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 67.87, 67.76; Н — 8.20, 8.28; N — 16.57, 16.51. C₂₄H₃₅N₅O₂. Обчислено, %: С — 67.77; Н — 8.24; N — 16.47.

N-Октил-4,5-ди(2-гідроксіетокси)нафталімід (2-октил-6,7-ди(2-гідроксіетокси)-1*H*-бенз[de]-ізохінолін-1,3-(2*H*)-діон) (VIв). 0,3 г Металічного натрію розчинили в 20 мл етиленгліколю, після чого до розчину додали 0,35 г (1 ммоль) N-октил-4,5-дихлоронафталіміду (Va). Отриману реакційну суміш нагрівали протягом 30 год при 100°C на масляній бані, додавали активоване вугілля і нагрівали ще на протязі 30 хв. Відділений від акти-

вованого вугілля фільтрат розвели трикратною кількістю води і підкислили розчин розведеною соляною кислотою до рН 3. Осад, що випав, відфільтрували, промили водою. Цільовий продукт виділяли колонковим хроматографуванням на силікагелі (елюент — хлороформ : ацетон 3:1). Отримали 0,26 г (60%) N-октил-4,5-ди(2-гідроксіетокси)нафталіміду у вигляді блідо-жовтих кристалів, Т.пл. — 210-212°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 0.83 т (3H) (CH_3); 1.22-1.66 м (12H) ($(\text{CH}_2)_6$); 3.29 м (4H) (ArOCH_2); 3.38 м (4H) (HOCH_2); 3.94 т (2H) J=7.2 (NCH_2); 4.90 т (2H) (OH); 5.79 т (2H) (ArNH); 6.93 д (2H), $J_{23}=8.4$ (H^3); 8.22 д (2H) $J_{23}=8.4$ (H^2). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 67.24, 67.16; Н — 7.20, 7.30; N — 3.18, 3.30. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NO}_6$. Обчислено, %: С — 67.13; Н — 7.23; N — 3.26.

4,5-Ди[2-(2-метоксіетокси)-етокси]-N-октилнафталімід (2-октил-6,7-ди[2-(2-метоксіетокси)-етокси]-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3-(2H)-діон (VIg). 0,3 г Металічного натрію розчинили в 10 мл монометилового етеру діетиленгліколю, після чого до розчину додали 0,35 г (1 ммоль) дихлоронафталіміду (Va). Отриману реакційну суміш нагрівали на протязі 18 год при 100°C на масляній бані, розвели розчин трикратною кількістю води і підкислили розведеною соляною кислотою до рН 3. Осад, що випав, відфільтрували, промили водою. Цільовий продукт виділяли колонковим хроматографуванням на силікагелі (елюент — хлороформ : ацетон 3:2). Одержали 0,25 г (63%) іміду (VIg) у вигляді блідо-жовтих кристалів, Т.пл. — 165-167°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 0.86 т (3H) (CH_3); 1.22-1.60 м (12H) ($(\text{CH}_2)_6$); 3.36-3.54 м (22H) ($\text{OCH}_2+\text{OCH}_3$); 3.96 т (2H) J=7.2 (NCH_2); 6.97 д (2H), $J_{23}=8.4$ (H^3); 8.28 д (2H), $J_{23}=8.4$ (H^2). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 66.17, 64.56; Н — 7.78, 6.98; N — 7.37, 11.41. $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_8$. Обчислено, %: С — 66.06; Н — 7.89; N — 7.34.

4,5-Ди[2-[2-(2-метоксіетокси)-етокси]-етокси]-N-октилнафталімід (2-октил-6,7-ди[2-[2-(2-метоксіетокси)-етокси]-етокси]-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3-(2H)-діон (VIд). Синтезували аналогічно сполуці (VIa), використовуючи 0,3 г металічного натрію, 10 мл монометилового етеру триетиленгліколю, 0,35 г (1 ммоль) дихлоронафталіміду (Va). Одержали 0,3 г (61%) іміду (VIд) у вигляді блідо-жовтих кристалів, Т.пл. — 158-160°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 0.87 т (3H) (CH_3); 1.22-1.64 м (12H) ($(\text{CH}_2)_6$); 3.32-3.56 м (30H) ($\text{OCH}_2+\text{OCH}_3$); 3.95 т (2H) J=7.2 (NCH_2); 6.96 д (2H), $J_{23}=8.4$ (H^3); 8.28 д (2H) $J_{23}=8.4$ (H^2). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 64.49, 64.36; Н — 8.05, 8.14; N — 2.32, 2.41. $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{NO}_{10}$. Обчислено, %: С — 64.45; Н — 8.06; N — 2.21.

N-Октил-4-октиламінонафталімід (2-октил-6-октиламіно-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3(2H)-діон (VIIa). 0,35 г (1 ммоль) N-Октил-4хлоронафталіміду (VII) і 5 ммоль октиламіну в 10 мл хлоробензолу кип'я-

тили на протязі 23 год, після чого відігнали з водяною парою хлоробензол, твердий продукт розчинили в 50 мл хлороформу, промили водою до нейтральної реакції, сушили сульфатом натрію. Після упарювання хлороформу продукти реакції кристалізували з етанолу. Одержали 0,32 г (76%) N-октил-4-октиламінонафталіміду (VIIa) у вигляді жовтих кристалів, Т.пл. — 84-85°C [8]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 0.87т (6H) (CH_3); 1.20-1.85м (24H) ($(\text{CH}_2)_6$); 3.38 м (2H) (ArNCH_2); 4.14 т (2H), J=7.6 (NCH_2); 5.81 м (1H) (ArNH); 6.70 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H^3); 7.57 к (1H), $J_{56}=8.4$, $J_{67}=7.6$ (H^6); 8.50 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H^2); 8.43 д (1H), $J_{56}=8.4$ (H^5); 8.54 д (1H), $J_{67}=7.6$ (H^7). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 79.74, 79.66; Н — 9.52, 9.48; N — 3.28, 3.41. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NO}_2$. Обчислено, %: С — 79.62; Н — 9.48; N — 3.32.

N-Октил-4-піперидинонафталімід (2-октил-6-піперидино-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3(2H)-діон (VIIб). Синтезували аналогічно сполуці (VIIa), використовуючи 0,35 г (1 ммоль) N-октил-4-хлоронафталіміду (VII) і 5 ммоль піперидину. Отримали 0,37 г (94%) N-октил-4-піперидинонафталіміду (VIIб) у вигляді помаранчевих пластинок, Т.пл. — 99-101°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 0.87т (3H) (CH_3); 1.20-1.80м (14H) ($(\text{CH}_2)_6+\text{ArN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 1.85-1.96 м (4H) ($\text{ArNCH}_2\text{CH}_2$); 3.25 м (4H) (ArNCH_2); 4.15 т (2H), J=7.6 (NCH_2); 7.20 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H^3); 7.67 к (1H), $J_{56}=8.4$, $J_{67}=7.2$ (H^6); 8.50 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H^2); 8.42 д (1H), $J_{56}=8.4$ (H^5); 8.57 д (1H), $J_{67}=7.2$ (H^7). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 76.55, 76.66; Н — 8.20, 8.18; N — 7.09, 7.21. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$. Обчислено, %: С — 76.53; Н — 8.16; N — 7.14.

N-Октил-4-(2-гідроксіетиламіно)нафталімід (2-октил-6-(2-гідроксіетиламіно)-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3-(2H)-діон (VIIв). Синтезували аналогічно сполуці (VIIa), використовуючи 0,35 г (1 ммоль) N-октил-4-хлоронафталіміду (VII) і 5 ммоль етаноламіну. Отримали 0,26 г (72%) N-октил-4-(2-гідроксіетиламіно)нафталіміду (VIIв) у вигляді золотистих пластинок, Т.пл. — 121-123°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 0.85т (3H) (CH_3); 1.22-1.85м (12H) ($(\text{CH}_2)_6$); 3.35 м (1H) (ArNHCCH_2); 3.73 м (2H) (HOCH_2); 3.94 т (2H) J=7.6 (NCH_2); 4.93 т (1H) (OH); 5.75 т (1H) (ArNH); 6.72 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H^3); 7.57 к (1H), $J_{56}=8.4$, $J_{67}=7.6$ (H^6); 8.40 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H^2); 8.41 д (1H), $J_{56}=8.4$ (H^5); 8.55 д (1H), $J_{67}=7.6$ (H^7). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 342 (3.67), 448 (4.29). Знайдено, %: С — 71.82, 71.68; Н — 7.72, 7.58; N — 7.59, 7.66. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$. Обчислено, %: С — 71.74; Н — 7.61; N — 7.61.

Висновки

Синтезовані N-алкілнафталіміди з N- та O-електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5, які поглинають та флуоресціюють у більш довгохвильовій області спектра в порівнянні з відповідними 4-монозаміщеними N-алкілнафталімідами.

Література

1. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Моно- и бифлуорофоры. — Х.: Институт монокристаллов, 2002. — С. 370-376.
2. Cui D., Qian X., Liu F., Zhang R. // *Org. Lett.* — 2004. — Vol. 6, №16. — P. 2757-2760.
3. Sawa M., Hsu T.-L., Itoh T. et al. // *PNAS.* — 2006. — Vol. 103, №33. — P. 12371-12376.
4. Liu Y., Xu Y., Qian X. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* — 2006. — Vol. 14, №9. — P. 2935-2941.
5. Аникин В.Ф., Федько Н.Ф. // *Журн. прикл. химии.* — 2006. — Т. 79, №3. — С. 419-423.
6. Alexiou M.S., Tychopoulos V., Ghorbanian S. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* — 1990. — №5. — P. 837-842.
7. Аникин В.Ф., Куприян Д.Г. // *ЖОрХ.* — 2000. — Т. 36, №11. — С. 1720-1726.
8. Chang S.-C., Utecht R. E., Lewis D. E. // *Dyes Pigm.* — 1999. — Vol. 43, №2. — P. 83-94.

Надійшла до редакції 14.05.2008 р.