

Синтез 3- и 2,3-замещенных пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролинов

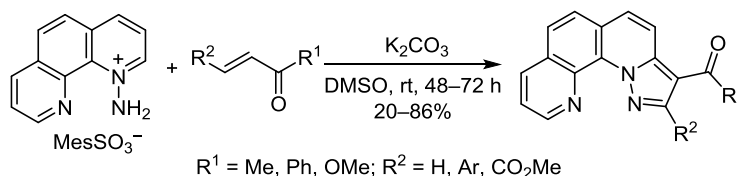
Виктория А. Санникова¹, Игорь Р. Филиппов^{1,2}, Олег Ю. Кармацких^{1,2},
Михаил А. Панфилов¹, Родион В. Андреев¹, Алексей Ю. Воробьев^{1,2*}

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: vor@nioch.nsc.ru

² Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск 630090, Россия

Поступило 4.03.2020

Принято 30.04.2020



Взаимодействием мезитиленсульфоната *N*-амино-1,10-фенантролиния с акцепторнозамещенными алкенами в системе K_2CO_3 – DMF получены 3- и 2,3-замещенные пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролины. В реакцию вступает широкий круг алкенов, однако в случае нитропроизводных образуются сложные смеси продуктов.

Ключевые слова: акцепторные алкены, пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролины, катион *N*-аминофенантролиния, 1,10-фенантролин, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

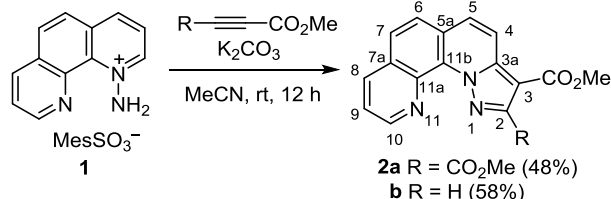
1,10-Фенантролин и его производные к середине XX в. уже нашли широкое применение в координационной¹ и аналитической² химии в качестве лигандов и реагентов для количественного определения ряда металлов. Сегодня данный гетероциклический остов активно используется в дизайне лигандов для координационной химии,³ в том числе для создания новых координационных люминесцентных⁴ и полимерных⁵ материалов, флуоресцентных хемосенсоров ионов металлов⁶ и органических молекул,⁷ а также в качестве хиральных катализаторов.⁸ Изучаются перспективы использования металлокомплексных соединений с фенантролиновыми лигандами в терапевтических целях.⁹

Разнообразное применение производных 1,10-фенантролина обуславливает актуальность разработки методов модификации данного гетероциклического остова. Ранее для модификации остова 8-гидроксихинолина мы использовали подход, основанный на *N*-аминировании и дальнейшей реакции циклоприсоединения алкинов, алкенов и нитрилов к полученной соли в присутствии основания.¹⁰ Также путем присоединения нитрилов к 1,10-фенантролин-*N*-имину нами были ранее получены производные [1,2,4]триазоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина и изучена их координация с низковалентным рением.¹¹ Целью настоящей работы было изучение взаимодействия 1,10-фенантролин-*N*-имина, который легко

генерируется действием основания на соответствующую *N*-аминофенантролиниевую соль, с акцепторными алкинами и алкенами, а также получение новой гетероциклической системы пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина, которая на сегодняшний день не описана.

На первом этапе работы была исследована реакция *N*-аминофенантролиниевой соли **1** с диметилацетилендикарбоксилатом (DMAD) и метилпропиолатом. Ранее было показано,¹⁰ что оптимальными условиями для проведения подобного взаимодействия является система $\text{MeCN-K}_2\text{CO}_3$. В результате были получены пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролины **2a,b** с умеренными выходами (схема 1).

Схема 1

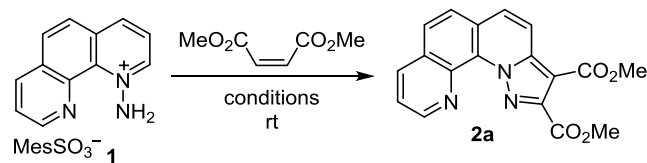


Акцепторнозамещенные алкены, например, могут быть получены путем альдольно-кетоновой конденсации и зачастую более доступны, чем алкины. Ранее для пиридиний-*N*-иминов¹² и 8-гидроксихинолиний-

N-имина¹⁰ была продемонстрирована реакция 1,3-циклоприсоединения с акцепторнозамещенными алкенами, последующей ароматизацией на воздухе и образованием соответствующих пиразоло[1,5-*a*]азинов. Изначально для реакции диметилмалеата с солью **1** нами также была использована система MeCN–K₂CO₃, однако выход продукта **2a** оказался умеренным (табл. 1), к тому же в реакционной смеси наблюдались, по-видимому, частично гидрированные производные пиразолофенантролина. Попытка избежать образования промежуточных гидрированных продуктов с помощью DDQ привела к существенному снижению выхода соединения **2a**. Замена растворителя на ДМСО позволила существенно повысить выход продукта, в отличие от выходов, полученных при использовании соответствующих алкинов. Интересно, что использование диметилфумарата вместо диметилмалеата приводит к снижению выхода соединения **2a**. Условия из работы индийских авторов¹² – проведение реакции в *N*-метилпирролидоне без основания – не приводят к образованию продукта. В качестве побочного продукта во всех случаях образуется 1,10-фенантролин, который можно удалить промыванием горячей водой.

Далее, используя систему K₂CO₃–ДМСО, была исследована реакция с разнообразными алкенами (схема 2). Так, метилакрилат, акрилонитрил и метилвинилкетон легко вступают в реакцию с солью **1** с образованием соответствующих 3-замещенных пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролинов **2b–d** с хорошими и умеренными выходами. Бензальацетоны показали умеренную

Таблица 1. Подбор условий взаимодействия соли **1** и диметилмалеата



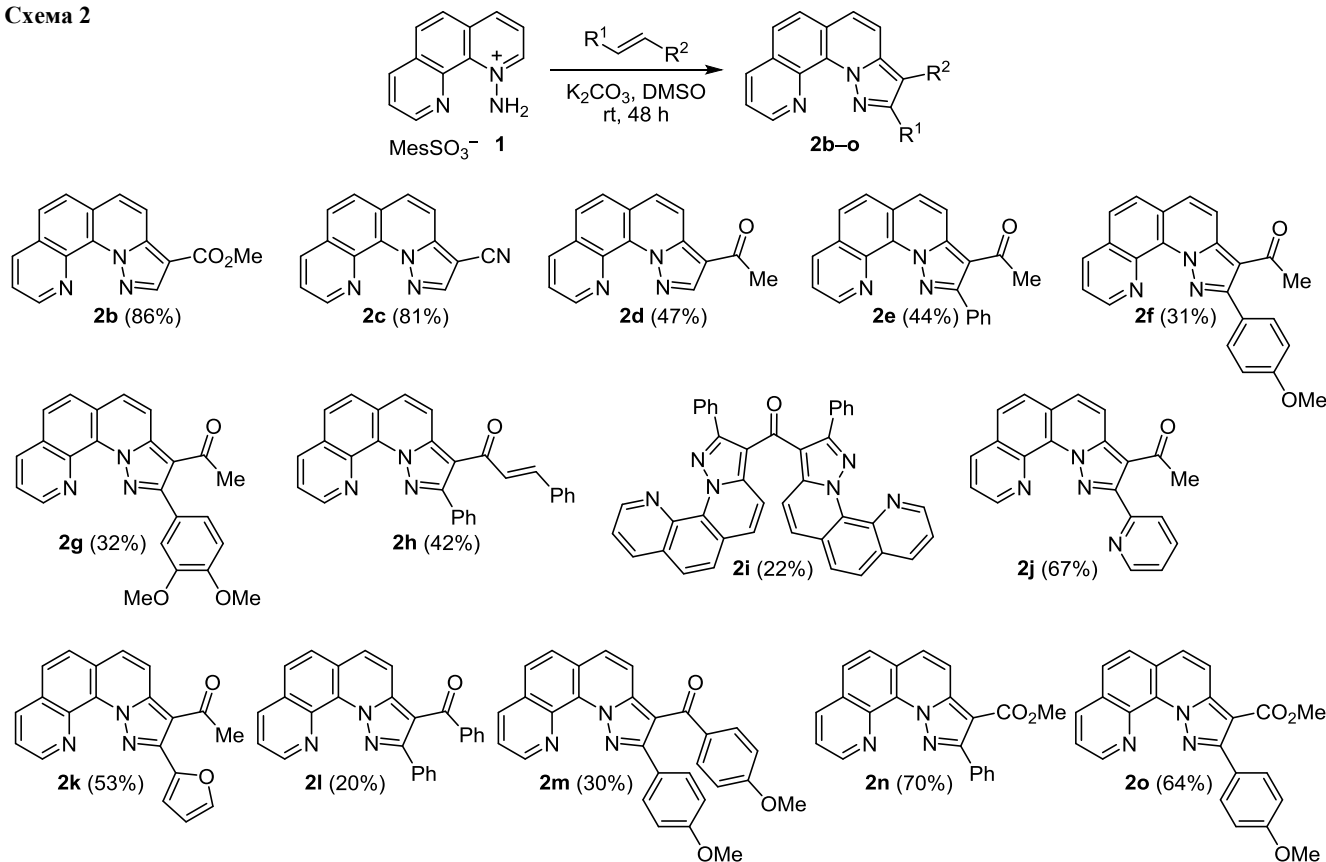
Условия	Выход продукта 2a , %
K ₂ CO ₃ (5 экв.), MeCN, 48 ч	44
<i>N</i> -Метилпирролидон, 48 ч	–
K ₂ CO ₃ (5 экв.), MeCN, DDQ*	12
K ₂ CO ₃ (5 экв.), ДМСО, 48 ч	74
K ₂ CO ₃ (5 экв.), ДМСО,** 48 ч	51

* DDQ был добавлен после исчезновения окраски *N*-имина.

** В качестве диполярофила использован диметилфумарат.

реакционную способность. Так, в реакции с незамещенным бензальацетоном был получен продукт **2e** с выходом 44%. Введение донорных групп OMe в фенильный заместитель приводит к снижению выхода (продукты **2f,g**), что может быть связано со снижением акцепторного характера алкена и, соответственно, уменьшением его активности как диполярофила. При реакции дибензальацетона с 1 экв. соли **1** был выделен продукт исключительно моноприсоединения – соединение **2h**, однако в случае реакции с 2 экв. соли обе C=C связи бензальацетона вступают в реакцию с обра-

Схема 2

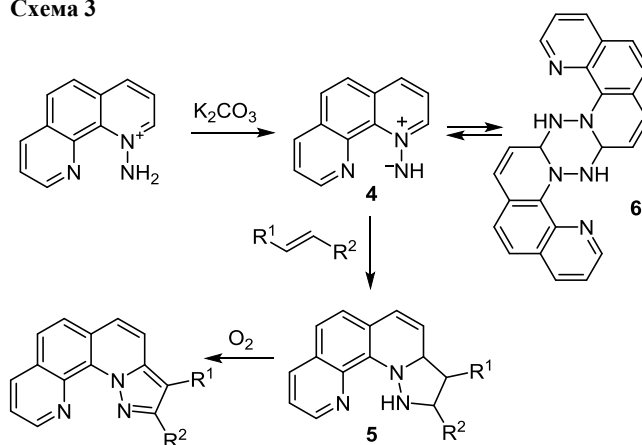


зованием продукта **2i**. Халконы оказались еще менее активны, чем бензальацетоны, и требуют существенно большего времени протекания реакции (72 ч). В то же время эфиры коричной и 4-метоксикоричной кислот проявили высокую активность и пиразолофенантролины **2n,o** были получены с относительно высокими выходами. Интересно, что бензальацетон, халкон и метиловый эфир коричной кислоты, содержащие нитрогруппу в бензольном цикле, при полной конверсии реагентов образуют сложную смесь труднорастворимых продуктов, не поддающуюся разделению.

В масс-спектрах высокого разрешения всех полученных пиразолофенантролинов **2a–o** наблюдались пики молекулярных ионов соответствующих масс. В ИК спектрах соединений **2d–m** наблюдались характерные сигналы карбонильной группы при 1640–1660 cm^{-1} . В ИК спектрах продуктов **2a,b,n,o** имеются полосы поглощения сложноэфирной группы при 1685–1710 cm^{-1} , а в спектре продукта **2c** – полоса поглощения при 2214 cm^{-1} , характерная для группы CN. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **2a,b** выполнено с помощью экспериментов ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC, строение остальных соединений устанавливалось по аналогии с соединениями **2a,b**. В спектрах ЯМР ^1H всех полученных соединений наблюдалась типичная спиновая AMX-система протонов Н-8 в диапазоне 8.30–8.50 м. д. с характерными константами $J = 8.0$ – 9.0 Гц и $J = 1.5$ – 2.0 Гц, протонов Н-9 в диапазоне 7.40–7.90 м. д. с характерными константами $J = 7.0$ – 8.0 и $J = 3.0$ – 4.0 Гц и протонов Н-10 в диапазоне 9.29–9.50 м. д. с характерными константами $J = 3.0$ – 4.0 и $J = 1.5$ – 2.0 Гц (может не наблюдаться). Протоны Н-4,5 образуют характерную АВ-систему с $J = 9.0$ – 9.3 Гц. В свою очередь, атомы углерода С-6,7 имеют близкие сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C , а в спектрах ЯМР ^1H атомы Н-6,7 часто дают один сигнал либо образуют АВ-систему с $J = 8.0$ Гц. Для спектров ЯМР ^1H соединений **2b–d** характерно наличие слабополюсного (из-за близости электроотрицательного атома) сигнала протона Н-2 пиразольного фрагмента. В спектре ЯМР ^1H соединения **2h** наблюдается АВ-система протонов у двойной связи с КССВ $J = 15.7$ Гц, что характерно для *транс*-расположения атомов водорода.

Механизм реакции включает в себя генерирование 1,10-фенантролиний-*N*-имина **4**, который вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкеном с образованием циклоаддукта **5**, последний далее окисляется кислородом воздуха (схема 3). Интересно, что *N*-имин образует димер **6**, который может быть выделен, но является неустойчивым при хранении. По-видимому, реакция димеризации обратима, так как димер имина вступает в реакцию с DMAD с образованием пиразолофенантролина **2a**, однако выход такого превращения ниже, чем для прямой реакции соли **1** с DMAD. Образование сложных смесей в случае алкенов, содержащих нитрогруппу, может быть связано, во-первых, с обратной региоселективностью циклоприсоединения, что ранее наблюдалось в случае азометиновых илидов.¹³ Во-вторых, нитрогруппа

Схема 3



может окислять гидрированные циклоаддукты, восстанавливаясь в ряд продуктов.

Таким образом, предложен метод синтеза 3-замещенных и 2,3-дизамещенных пиразоло[1,5-*a*][1,10]-фенантролинов, основанный на взаимодействии 1,10-фенантролиний-*N*-имина с α,β -непредельными карбонильными соединениями в ДМСО.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Vector-22 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker AV-400 (400 МГц), спектры ЯМР ^{13}C – на спектрометре Bruker AV-300 (76 МГц) в CDCl₃ или ДМСО. В качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы растворителя (CDCl₃: 7.24 м. д. для ядер ^1H и 77.2 м. д. для ядер ^{13}C ; ДМСО: 3.50 м. д. для ядер ^1H и 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Спектры ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC соединений **2a,b** записаны на приборе Bruker DRX-500. Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе DFS Thermo Electron, ионизация ЭУ (70 эВ). Температуры плавления определены на приборе Mettler-Toledo FP81. Точка плавления соответствует 20% на кривой пропускания света через образец. Интервал плавления приведен для веществ, которые плавятся с разложением или возгонкой. Для колоночной хроматографии использован силикагель Macherey-Nagel Silica 60 (0.040–0.060 мм). Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil (силикагель) с визуализацией УФ светом.

Если иного не обозначено, исходные вещества – коммерчески доступные соединения – использованы без дополнительной очистки. *O*-мезитилсульфонил-гидроксиламин,^{14a} мезитилсульфонат 1-амино-1,10-фенантролина,^{14b} (*E*)-4-(4-метоксифенил)-бут-3-ен-2-он и (*E*)-4-(3,4-диметоксифенил)бут-3-ен-2-он,¹⁵ (*E*)-4-(пиридин-2-ил)бут-3-ен-2-он,¹⁶ (*E*)-4-(фуран-2-ил)бут-3-ен-2-он¹⁵ получены по ранее описанным методикам. ДМСО перегоняют при пониженном давлении и хранят над молекулярными ситами 4 Å.

Взаимодействие соли **1 с алкинами** (общая методика). В колбу на 50 мл помещают 395 мг (1 ммоль) соли **1**, 690 мг (5 ммоль) K₂CO₃ и добавляют

5 мл MeCN. Смесь перемешивают в течение 5 мин до появления ярко-оранжевой окраски. К полученной суспензии добавляют раствор 1 ммоль алкина в 3 мл MeCN и полученную смесь перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре. Далее полученную смесь разбавляют 50 мл H₂O, выпавший светло-коричневый порошок собирают на фильтре, промывают горячей H₂O (3 × 10 мл) и сушат.

Диметилловый эфир пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-2,3-дикарбоновой кислоты (2a). Выход 161 мг (48%), светло-коричневый порошок, т. пл. 208.6 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1697 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.96 (3H, с, 3-COOCH₃); 4.06 (3H, с, 2-COOCH₃); 7.65 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 4.3, H-9); 7.87 (1H, д, АВ-система, *J* = 9.3, H-5); 7.88 (2H, с, H-6,7); 8.32 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.9, H-8); 8.41 (1H, д, АВ-система, *J* = 9.3, H-4); 9.48 (1H, д, д, *J* = 4.3, *J* = 1.9, H-10). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 52.0 (3-COOCH₃); 52.9 (2-COOCH₃); 104.5 (C-3a); 119.2 (C-4); 122.6 (C-9); 125.9 (C-5a); 126.8 (C-6); 127.0 (C-7); 129.0 (C-7a); 129.6 (C-3); 130.4 (C-5); 136.7 (C-8); 139.9 (C-11b); 142.7 (C-11a); 147.4 (C-2); 151.0 (C-10); 163.0 (3-COOCH₃); 163.3 (2-COOCH₃). Найдено, *m/z*: 335.0913 [M]⁺. C₁₈H₁₃N₃O₄. Вычислено, *m/z*: 335.0906.

Метилловый эфир пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-карбоновой кислоты (2b). Выход 132 мг (58%), светло-коричневый порошок, т. пл. 119.7 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.96 (3H, с, 3-COOCH₃); 7.65 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 4.2, H-9); 7.86 (1H, д, АВ-система, *J* = 8.7, H-5(4)); 7.87 (1H, д, *J* = 8.7, АВ-система, H-4(5)); 7.87 (1H, д, АВ-система, *J* = 9.2, H-7); 8.48 (1H, д, АВ-система, *J* = 9.2, H-6); 8.53 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.8, H-8); 8.81 (1H, с, H-2); 9.42 (1H, д, д, *J* = 4.2, *J* = 1.8, H-10). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 51.2 (COOCH₃); 104.8 (C-3a); 118.7 (C-4); 122.1 (C-9); 125.1 (C-5a); 126.0 (C-6(7)); 126.4 (C-3); 126.8 (C-7(6)); 128.2 (C-5); 129.4 (C-7a); 136.3 (C-8); 140.1 (C-11b); 141.9 (C-11a); 145.0 (C-2); 150.5 (C-10); 163.9 (COOCH₃). Найдено, *m/z*: 277.0852 [M]⁺. C₁₆H₁₁N₃O₂. Вычислено, *m/z*: 277.0851.

Взаимодействие соли 1 с алкенами (общая методика). В колбу помещают 197 мг (0.5 ммоль) соли **1**, 345 мг (2.5 ммоль) K₂CO₃ и добавляют 3 мл ДМСО. Смесь перемешивают в течение 10 мин при комнатной температуре. К полученной суспензии добавляют раствор 0.5 ммоль алкена в 5 мл ДМСО и полученную смесь перемешивают еще 48 ч. Далее полученную суспензию разбавляют H₂O, выпавший осадок собирают на фильтре и промывают H₂O (3 × 50 мл), затем высушивают.

Диметилловый эфир пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-2,3-дикарбоновой кислоты (2a) получают из диметилмалеата. Выход 124 мг (74%), светло-коричневый порошок.

Метилловый эфир пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-карбоновой кислоты (2b). Выход 119 мг (86%), светло-коричневый порошок.

Пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-карбонитрил (2c). Выход 98.8 мг (81%), светло-коричневый порошок, т. пл. 207–208 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2214 (C≡N).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.71 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 4.2, H Ar); 7.93–8.02 (4H, м, H Ar); 8.39 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 1.9, H Ar); 8.69 (1H, с, H Ar); 9.44 (1H, д, д, *J* = 4.2, *J* = 1.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 84.8; 114.0; 116.7; 122.9; 125.5; 127.0 (2C); 129.2; 129.9; 131.2; 136.7; 140.1; 143.9; 145.4; 151.1. Найдено, *m/z*: 244.0747 [M]⁺. C₁₅H₈N₄. Вычислено, *m/z*: 244.0749.

1-(Пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-ил)этан-1-он (2d). Выход 61.3 мг (47%), светло-коричневый порошок, т. пл. 225.3 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1655 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.63 (3H, с, CH₃); 7.84 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 4.2, H Ar); 8.10–8.27 (3H, м, H Ar); 8.55 (1H, д, *J* = 9.1, H Ar); 8.62 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 1.9, H Ar); 8.95 (1H, с, H Ar); 9.29 (1H, д, д, *J* = 4.2, *J* = 1.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 28.8 (COCH₃); 113.4; 118.9; 123.2; 125.5; 126.9; 127.3; 129.6; 130.1 (2C); 136.8; 139.6; 140.5; 145.3; 150.6; 192.6. Найдено, *m/z*: 261.0906 [M]⁺. C₁₆H₁₁N₃O₂. Вычислено, *m/z*: 261.0902.

1-(2-Фенилпиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-ил)этан-1-он (2e). Выход 74.1 мг (44%), белый порошок, т. пл. 249.1 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1642 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.22 (3H, с, CH₃); 7.37–7.56 (3H, м, H Ar); 7.61 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 4.3, H Ar); 7.74–7.78 (2H, м, H Ar); 7.81–7.99 (3H, м, H Ar); 8.31 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.67 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 9.28–9.32 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 30.8; 112.8; 119.9; 122.3; 125.8; 126.2; 126.9; 128.4; 129.1; 129.2; 129.6; 130.5; 130.7; 134.1; 136.3; 140.6; 143.1; 150.7; 156.8; 195.1. Найдено, *m/z*: 337.1212 [M]⁺. C₂₂H₁₅N₃O. Вычислено *m/z*: 337.1215.

1-[2-(4-Метоксифенил)пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-ил]этан-1-он (2f). Очищают колоночной хроматографией (*i*-PrOH–CH₂Cl₂, 1:20). Выход 56.9 мг (31%), светло-желтый порошок, т. пл. 235.0–238.1 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1645 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.25 (3H, с, CH₃); 3.89 (3H, с, OCH₃); 7.02–7.08 (2H, м, H Ar); 7.63 (1H, д, д, *J* = 8.1, *J* = 4.2, H Ar); 7.67–7.75 (2H, м, H Ar); 7.87 (1H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.89–7.96 (2H, м, H Ar); 8.32 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 1.9, H Ar); 8.67 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 9.31 (1H, д, д, *J* = 4.3, *J* = 1.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 30.8; 31.0; 55.5; 112.7; 113.9; 119.7; 122.3; 125.7; 126.1; 126.2; 126.9; 129.1; 129.5; 131.9; 136.3; 140.5; 143.0; 150.6; 156.6; 160.5; 195.3. Найдено, *m/z*: 367.1314 [M]⁺. C₂₃H₁₇N₃O₂. Вычислено, *m/z*: 367.1321.

1-[2-(3,4-Диметоксифенил)пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-ил]этан-1-он (2g). Выход 63.5 мг (32%), бело-желтый порошок, т. пл. 206.5 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1647 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.25 (3H, с, CH₃); 3.94 (3H, с, OCH₃); 3.95 (3H, с, OCH₃); 6.99 (1H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.26–7.35 (2H, м, H Ar); 7.62 (1H, д, д, *J* = 8.1, *J* = 4.2, H Ar); 7.86 (1H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.89–7.95 (2H, м, H Ar); 8.31 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 1.9, H Ar); 8.65 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 9.30 (1H, д, д, *J* = 4.3, *J* = 1.9, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 29.7; 55.2; 55.3; 110.2; 111.8; 112.8; 118.8; 121.3; 122.7; 124.8; 125.2; 125.6; 126.0; 128.1;

128.6; 129.5; 135.4; 139.6; 142.1; 148.1; 149.1; 149.7; 155.7; 194.3. Найдено, m/z : 397.1421 [M]⁺. C₂₄H₁₉N₃O₃. Вычислено, m/z : 397.1426.

(Е)-3-Фенил-1-(2-фенилпиразоло[1,5-а][1,10]-фенантролин-3-ил)проп-2-ен-1-он (2h). Выход 89.3 мг (42%), светло-коричневый порошок, т. пл. 252.5 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 6.90 (1H, д, $J = 15.7$, CH=CH); 7.17 (2H, д, д, $J = 7.6$, $J = 1.9$, H Ar); 7.25–7.31 (3H, м, H Ar); 7.50–7.55 (3H, м, H Ar); 7.65 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 4.2$, H Ar); 7.69 (1H, д, $J = 15.7$, CH=CH); 7.86–7.92 (3H, м, H Ar); 7.93–8.00 (2H, м, H Ar); 8.34 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.9$, H Ar); 8.75 (1H, д, $J = 9.1$, H Ar); 9.36 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.9$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 112.9; 119.8; 122.3; 125.9; 126.2; 126.6; 127.0; 128.3; 128.6; 128.8; 129.1; 129.2; 129.6; 130.1; 130.6; 131.0; 133.9; 135.2; 136.3; 140.5; 141.3; 143.8; 150.7; 156.3; 186.4. Найдено, m/z : 425.1529 [M]⁺. C₂₉H₁₉N₃O. Вычислено, m/z : 425.1528.

Бис(2-фенилпиразоло[1,5-а][1,10]фенантролин-3-ил)-метанон (2i). Выход 67.8 мг (22%), светло-коричневый порошок, т. пл. 215.1 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1651 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 7.06–7.11 (2H, м, H Ar); 7.14–7.19 (4H, м, H Ar); 7.62 (2H, д, д, $J = 8.2$, $J = 4.2$, H Ar); 7.68 (2H, д, $J = 9.2$, H Ar); 7.76–7.83 (8H, м, H Ar); 8.02 (2H, д, $J = 9.1$, H Ar); 8.29 (2H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.9$, H Ar); 9.34 (2H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.9$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 113.4; 118.6; 122.2; 125.2; 125.9; 126.9; 127.8; 127.9; 128.6; 129.5; 129.8; 130.4; 132.5; 136.3; 140.2; 143.0; 150.6; 155.9; 185.3. Найдено, m/z : 616.2006 [M]⁺. C₄₁H₂₄N₆O. Вычислено, m/z : 616.2012.

1-[2-(Пиридин-2-ил)пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролин-3-ил]этан-1-он (2j). Выход 113 мг (67%), светло-коричневый порошок, т. пл. 201.8 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1648 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 2.43 (3H, с, CH₃); 7.39 (1H, д, д, $J = 7.2$, $J = 4.9$, H Ar); 7.65 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 4.2$, H Ar); 7.88–7.95 (4H, м, H Ar); 8.23 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 8.34 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.9$, H Ar); 8.65 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 8.77 (1H, д, $J = 4.4$, H Ar); 9.35 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.9$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 31.5; 112.9; 120.0; 122.3; 123.7; 125.3; 125.8; 126.3; 127.0; 128.8; 129.5; 130.4; 136.4; 136.8; 140.5; 143.1; 149.4; 150.7; 153.0; 154.9; 195.7. Найдено, m/z : 338.1162 [M]⁺. C₂₁H₁₄N₄O. Вычислено, m/z : 338.1168.

1-[2-(Фуран-2-ил)пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролин-3-ил]этан-1-он (2k). Выход 86.7 мг (53%), коричневый порошок, т. пл. 111.8 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1645 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 (3H, с, CH₃); 6.62 (1H, д, д, $J = 3.2$, $J = 1.8$, H Ar); 7.19 (1H, д, $J = 3.2$, H Ar); 7.63–7.68 (2H, м, H Ar); 7.87–7.95 (3H, м, H Ar); 8.33 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.9$, H Ar); 8.64 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 9.37 (1H, д, д, $J = 4.3$, $J = 1.9$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 30.3; 111.9; 112.4; 112.8; 119.7; 122.4; 125.8; 126.5; 126.9; 129.3; 129.6; 130.3; 136.5; 140.4; 143.0; 143.8; 146.8; 146.9; 150.9; 194.6. Найдено, m/z : 327.1006 [M]⁺. C₂₀H₁₃N₃O₂. Вычислено, m/z : 327.1008.

Фенил(2-фенилпиразоло[1,5-а][1,10]фенантролин-3-ил)метанон (2l). Реакционную смесь выдерживают в течение 3 сут, далее заливают H₂O, выпавший осадок собирают на фильтре и промывают кипящей H₂O (3 × 50 мл). Выход 39.9 мг (20%), белый порошок, т. пл. >240 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1654 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 7.16–7.23 (5H, м, H Ar); 7.32–7.38 (1H, м, H Ar); 7.62–7.77 (5H, м, H Ar); 7.88–7.97 (3H, м, H Ar); 8.31 (1H, д, $J = 9.1$, H Ar); 8.37 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.9$, H Ar); 9.42 (1H, д, д, $J = 4.3$, $J = 1.9$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 111.0; 119.0; 122.4; 125.6; 126.2; 127.1; 128.1 (2C); 128.3; 128.5; 129.6; 129.9; 130.4; 130.7; 132.3; 132.9; 136.4; 139.1; 140.6; 144.2; 150.8; 156.2; 192.1. Найдено, m/z : 399.1370 [M]⁺. C₂₇H₁₇N₃O. Вычислено, m/z : 399.1372.

(4-Метоксифенил)[2-(4-метоксифенил)пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролин-3-ил]метанон (2m). Реакционную смесь выдерживают в течение 3 сут, далее заливают H₂O, выпавший осадок собирают на фильтре. Осадок промывают 10 мл кипящего *i*-PrOH и высушивают. Выход 68.9 мг (30%), белый порошок, т. пл. >250 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1655 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 3.78 (3H, с, OCH₃); 3.79 (3H, с, OCH₃); 6.72–6.75 (2H, м, H Ar); 6.79–6.82 (2H, м, H Ar); 7.67 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 4.3$, H Ar); 7.69–7.73 (2H, м, H Ar); 7.74–7.78 (2H, м, H Ar); 7.82 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 7.88 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar); 7.92 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar); 8.15 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 8.35 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 1.9$, H Ar); 9.41 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.8$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 55.4; 55.5; 110.7; 113.5; 113.7; 118.7; 122.3; 125.4; 125.5; 125.9; 127.1; 127.6; 129.5; 130.6; 131.4; 131.7; 132.4; 136.4; 140.5; 143.8; 150.7; 155.3; 159.9; 163.2; 190.9. Найдено, m/z : 459.1579 [M]⁺. C₂₉H₂₁N₃O₃. Вычислено, m/z : 459.1583.

Метилловый эфир 2-фенилпиразоло[1,5-а][1,10]фенантролин-3-карбоновой кислоты (2n). Осадок на фильтре промывают кипящей H₂O (3 × 50 мл) и высушивают. Выход 125 мг (70%), темно-желтый порошок, т. пл. >260 °С (с разл. или возг.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1685 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 3.84 (3H, с, CO₂CH₃); 7.39–7.49 (3H, м, H Ar); 7.60 (1H, д, д, $J = 8.1$, $J = 4.2$, H Ar); 7.80–7.87 (3H, м, H Ar); 7.92 (2H, д, $J = 7.1$, H Ar); 8.29 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.47 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 9.29 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 51.3; 102.1; 119.3; 119.7; 122.2; 125.2; 126.1; 126.9; 127.8; 128.2; 128.8; 129.5; 130.5; 133.1; 136.3; 140.2; 143.8; 150.5; 156.8; 164.3. Найдено, m/z : 353.1161 [M]⁺. C₂₂H₁₅O₂N₃. Вычислено, m/z : 353.1159.

Метилловый эфир 2-(4-метоксифенил)пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролин-3-карбоновой кислоты (2o). Осадок на фильтре промывают кипящей H₂O (3 × 50 мл) и высушивают. Выход 125 мг (64%), темно-желтый порошок, т. пл. >260 °С (с разл. или возг.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1703 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 3.83 (с, 3H, OCH₃); 3.86 (3H, с, CO₂CH₃); 7.09 (2H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.77–7.84 (3H, м, H Ar); 8.10 (1H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.16–8.24 (2H, м, H Ar); 8.45 (1H, д, $J = 9.2$, H Ar); 8.60 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 9.23–9.25 (1H,

м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 51.2; 55.2; 101.0; 113.2; 118.5; 122.7; 124.9; 125.2; 126.4; 126.9; 128.7; 129.2; 129.6; 131.4; 136.4; 139.3; 142.9; 150.2; 155.0; 159.7; 163.5. Найдено, m/z : 383.1263 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Вычислено, m/z : 383.1270.

8a,9,18a,19-Тетрагидро-[1,2,4,5]тетразино[1,6-*a*:4,3-*a'*]-бис([1,10]фенантролин) (6). При комнатной температуре 1.082 г (2.74 ммоль) соли **1** растворяют в 9 мл 0.4 М раствора NaOH в MeOH. Выпавший оранжевый осадок собирают на фильтре, промывают последовательно 5 мл H_2O и 5 мл MeOH и далее высушивают. Выход 236 мг (48%), вещество быстро портится как в растворе, так и в твердом виде при хранении на воздухе. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.47 (1H, с, NH); 5.11 (1H, д. д., $J = 5.9$, $J = 1.1$, H-2); 6.20 (1H, д. д., $J = 9.6$, $J = 5.9$, H-3); 6.92 (1H, д. д., $J = 9.6$, $J = 1.1$, H-4); 7.24 (1H, д., $J = 8.9$, H-5(6)); 7.27 (1H, д., $J = 8.9$, H-6(5)); 7.33 (1H, д. д., $J = 8.3$, $J = 4.2$, H-7); 8.02 (1H, д. д., $J = 8.3$, $J = 1.7$, H-8); 8.80 (1H, д. д., $J = 4.1$, $J = 1.8$, H-9). Найдено, m/z : 195.0791 $[\text{M}-2\text{H}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$. Вычислено, m/z : 195.0796.

Файл сопроводительной информации, содержащий спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полученных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 18-73-00133).

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Список литературы

1. Brandt, W. W.; Dwyer, F. P.; Gyarfas, E. D. *Chem. Rev.* **1954**, 54, 959.
2. Schilt, A. A. *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*; Pergamon Press Ltd., 1969.
3. (a) Sammes, P. G.; Yahioglu, G. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 327. (b) Bencini, A.; Lippolis, V. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2096. (c) Bonacorso, H. G.; Andrighetto, R.; Frizzo, C. P.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Targets Heterocycl. Syst.* **2015**, 19, 1.
4. Accorsi, G.; Listorti, A.; Yoosaf, K.; Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1690.
5. Rothfuss, H.; Knöfel, N. D.; Tzvetkova, P.; Michenfelder, N. C.; Baraban, S.; Unterreiner, A.-N.; Roesky, P. W.; Barner-Kowollik, C. *Chem.–Eur. J.* **2018**, 24, 17475.
6. Alreja, P.; Kaur, N. *RSC Adv.* **2016**, 6, 23169.
7. Mazik, M.; Hartmann, A.; Jones, P. G. *Chem.–Eur. J.* **2009**, 15, 9147.
8. Schoffers, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1145.
9. (a) Mahalakshmi, R.; Natarajan, R. *Int. J. Curr. Pharm. Rev. Res.* **2016**, 8, 1. (b) Viganor, L.; Howe, O.; McCarron, P.; McCann, M.; Devereux, M. *Curr. Top. Med. Chem.* **2017**, 17, 1280.
10. Evtushok, V. E.; Vorob'ev, A.Y. *Chem Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 229. [*Химия гетероцикл. соединений* **2019**, 55, 229.]
11. Abramov, P. A.; Brylev, K. A.; Vorob'ev, A. Yu.; Gatilov, Y. V.; Borodkin, G. I.; Kitamura, N.; Sokolov, M. N. *Polyhedron* **2017**, 137, 231.
12. Ravi, C.; Samanta, S.; Mohan, D. C.; Reddy, N. N. K.; Adimurthy, S. *Synthesis* **2017**, 2513.
13. Bi, X.; Zhang, J.; Liu, Q.; Tan, J.; Li, B. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2301.
14. (a) Tamura, Y.; Minamikawa, J.; Ikeda, M. *Synthesis* **1977**, 1. (b) Takeuchi, H.; Hayakawa, S.; Tanahashi, T.; Kobayashi, A.; Adachi, T.; Higuchi, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 847.
15. Paul, S.; Gupta, M. *Synth. Commun.* **2005**, 35, 213.
16. Marvel, C. S.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1451.