



В связи с этим, чтобы исключить (или, по крайней мере, свести к минимуму) образование бромистого водорода, мы сочли целесообразным заменить бромид калия (10 экв. по отношению к соединению **2**) молекулярным бромом (2.5 экв.). Первоначально реакция окисления была проведена при 80°C в течение 2 ч, т. е. в условиях, предложенных авторами работы [5]. При этом в двух опытах целевое соединение **1** было получено с выходами 58 и 61%. В связи с тем, что в ходе реакции происходило значительное улетучивание брома, мы попробовали добавлять его по ходу реакции. С целью определения оптимальных условий проведения реакции (времени и температуры) состав реакционной смеси по ходу процесса анализировали методом ЯМР ^1H . Таким образом, мы выяснили, что наилучший выход фендиона **1** (67–72%) достигается при нагревании смеси при 90–95°C в течение 5 ч (схема 1, метод б). Дальнейшее повышение температуры оказалось нецелесообразным, поскольку приводило к закипанию реакционной смеси и очень быстрому улетучиванию брома.

Согласно данным ЯМР, фендион образуется непосредственно в ходе реакции, а не в результате гидролиза интермедиатов при обработке реакционной смеси. В спектре ЯМР зафиксированы сигналы, принадлежащие интермедиатам неустановленного строения. Можно предположить, что в начале реакции образуются промежуточные продукты присоединения по связи $\text{C}^5\text{--C}^6$, имеющие атомы водорода неароматического характера с величинами химического сдвига, лежащими в относительно высокопольном диапазоне (5.0–6.5 м. д.).

После полного обесцвечивания реакционной смеси превращение интермедиатов в соединение **1**

прекращается, поэтому необходимо добавлять бром по мере его испарения из реакционной смеси. Некоторые различия в величинах химических сдвигов протонов фендиона объясняются тем, что съемку спектров производили без стабилизации по дейтерию.

В спектрах ЯМР ^1H реакционной смеси отсутствуют сигналы, которые можно было бы приписать продуктам электрофильного заместительного нитрования или бромирования соединения **2**. Следовательно, механизм образования соединения **1** не предполагает их промежуточного получения. Мы не располагали спектрами 5-бром-1,10-фенантролина **3** и 5-нитро-1,10-фенантролина **4** в нитрующей смеси, но сравнение спектров ЯМР ^1H соединений **1**, **3** [11] и **4** [12] в ДМСО- d_6 показывает, что в спектрах двух последних соединений присутствуют более низкопольные сигналы, чем в спектре соединения **1**.

Условия проведения реакции в предложенном нами варианте существенно более мягкие, чем те, в которых синтезируют бром- и нитрозамещенные производные 1,10-фенантролина **2**. Так, например, бромирование соединения **2** проводят при 135–150°C в 10–30%-ном олеуме в течение 24–72 ч [11, 13, 14]. При этом выход 5-бром-1,10-фенантролина **3** при бромировании соединения **2** в 15%-ном олеуме существенным образом зависит от соотношения Br_2 –соединение **2**, температуры и времени реакции, поскольку при температуре более 135°C и при соотношении $[\text{Br}_2]:[\mathbf{2}] > 0.6$ наблюдается образование 5,6-дибромпроизводного соединения **2** и фендиона **1** [11].

Нитрование соединения **2** проводят с использованием нитрующей смеси со 100%-ной азотной

кислотой при 150°C [15], либо с нитратом калия в серной кислоте [16].

На основании сделанных наблюдений нам представляется возможным предложить в качестве гипотезы механизм окисления 1,10-фенантролина **2** в фендион **1** (схема 2).

Хлорированные аналоги предполагаемых интермедиатов **5**, **6**, **8** описаны в работе [17]; в их спектрах ЯМР ¹H присутствуют сигналы в диапазоне 5.0–6.0 м. д. При действии хлорноватистой кислоты происходит переход соединения **2** в фендион **1** (с выходом 20%) по пути, включающему образование хлорированных интермедиатов, аналогичных структурам **5**, **6** и **8**. Хотя условия проведения реакции окислительного хлорирования **2** (водная уксусная кислота при 25°C) сильно отличаются от наших, предложенный на схеме 2 механизм реакции представляется достаточно вероятным.

Таким образом, нами разработан воспроизводимый способ синтеза 1,10-фенантролин-5,6-диона **1** с хорошим выходом и предложен механизм его образования.

1,10-Фенантролин-5,6-дион (1). К охлаждаемой льдом смеси 60 мл H₂SO₄ (96%) и 30 мл 70%-ной HNO₃ прибавляли при перемешивании последовательно 6 г (0.03 моль) тонкоизмельченного 1,10-фенантролина **2** и 3.8 мл (0.075 моль) брома, после чего реакционную смесь нагревали при 90–95°C в течение 5 ч. Через 2 ч нагревания к смеси через каждый час добавляли по 1 мл брома, затем смесь выливали в 500 г льда, нейтрализовали 30%-ным раствором NaOH. Продукты реакции экстрагировали хлористым метиленом (1200 мл). После высушивания экстракта сульфатом натрия растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход 4.9 г (70%), т. пл. 256–259°C (т. пл. 258°C [1]). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 8.9 д (2H, *J* = 6.5 Гц), 8.3 д (2H, *J* = 7.5 Гц), 7.6 д (2H, *J*₁ = 6.5, *J*₂ = 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 125.74, 129.53, 136.19, 152.76, 154.86, 178.26.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены на спектрометре BrukerTM DPX-300 (300 и 75 МГц соответственно).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belser P., Bernhard S., Blum C., Beyeler A., De Cola L., Balzani V.* // *Coord. Chem. Rev.* 1999. Vol. 190–192. P. 155. doi 10.1016/S0010-8545(99)00075-2
2. *Wendlandt A.E., Stahl S.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. N 1. P. 506. doi 10.1021/ja411692v
3. *Inglett G.E., Smith G.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. N 2. P. 842. doi 10.1021/ja01158a051
4. *Gillard R.D., Hill R.E.E., Maskill E.* // *J. Chem. Soc. (A).* 1970. N 5. P. 1217. doi 10.1039/j19700000707
5. *Yamada M., Tanaka Y., Yoshimoto Y., Kuroda S., Shimao I.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1992. Vol. 65. N 4. P. 1006. doi 10.1246/bcsj.65.1006
6. *Herrero C., Quaranta A., Fallahpour R-A., Leibl W., Aukauloo A.* // *J. Phys. Chem. (C).* 2013. Vol. 117. N 19. P. 9605. doi 10.1021/jp4025816
7. *Cardinaels T., Ramaekers J., Nockemann P., Driesen K., Van Hecke K., Van Meervelt Luc., Lei Shengbin., De Feyter S., Guillon D., Donnio B., Binnemans K.* // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. N 4. P. 1278. doi 10.1021/cm070637i
8. *Zhao Y-L., Hu L., Gruner G., Stoddart J. F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. N 50. P. 16996. doi 10.1021/ja805393b
9. *Ettedgui J., Diskin-Posner Y., Weiner L., Neumann R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. N 2. P. 188. doi 10.1021/ja1078199
10. *Zhong C., Huang H., He A., Zhang H.* // *Dyes Pigm.* 2008. Vol. 77. N 3. P. 578. doi 10.1016/j.dyepig.2007.08.008
11. *Hissler M., Connick W.B., Geiger D.K., McGarrah J.E., Lipa D., Lachicotte R.J., Eisenberg R.* // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39. N 3. P. 447. doi 10.1021/ic991250n
12. *Nunes A., Djakovitch L., Khrouz L., Felpin F.-X., Dufaud V.* // *Mol. Catal.* 2017. Vol. 437. P. 150. doi 10.1016/j.molcata.2016.11.017
13. *Pena B., Barhoumi R., Burghardt R.C., Turro C., Dunbar K.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. N 22. P. 7861. doi 10.1021/ja503774m
14. *Yang W., Nakano T.* // *Chem. Commun.* Vol. 51. N 97. P. 17269. doi 10.1039/c5cc07005h
15. *Monro S., Scott J., Chouai A., Lincoln R., Zong R., Thummel R.P., McFarland S.A.* // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. N 6. P. 2889. doi 10.1021/ic902427r
16. *Kelly A.W., Wheaton A.M., Nicholas A.D., Barnes F.H., Patterson H.H., Pike R.D.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017. N 43. P. 4990. doi 10.1002/ejic.201701052
17. *Antkowiak R., Antkowiak W.Z.* // *Heterocycles.* 1998. Vol. 47. N 2. P. 893. doi 10.3987/COM-97-S(N)99

Effective Method for the Synthesis of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione

S. A. Miltsov^{a,*}, V. S. Karavan^b, and V. A. Borin^c

^a*Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. V. O. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**e-mail: smiltsov2004@mail.ru*

^b*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

^c*Fritz Haber Center for Molecular Dynamics, Institute of Chemistry, Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel*

Received January 11, 2019; revised March 25, 2019; accepted March 27, 2019

A method was developed for the synthesis of 1,10-phenanthroline-5,6-dione by oxidation of 1,10-phenanthroline in the Br₂-H₂SO₄-HNO₃ system.

Keywords: 1,10-phenanthroline-5,6-dione, 1,10-phenanthroline