

# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 3-АЦИЛ-6,8,8,9-ТЕТРАМЕТИЛ-8,9-ДИ(6,7,8,9-ТЕТРА)ГИДРО-2H-ПИРАНО[3,2-g]ХИНОЛИН-2-ОНОВ

© 2020 г. А. Ю. Потапов\*, Д. Ю. Вандышев, Я. Рефки, И. В. Леденева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Х. С. Шихалиев

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, Воронеж, 394006 Россия

\*e-mail: pistones@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 марта 2020 г.

После доработки 3 марта 2020 г.

Принято к печати 10 марта 2020 г.

Конденсацией 7-гидрокси-1,2,2,4-тетраметил-1,2-ди(1,2,3,4-тетра)гидрохинолин-6-карбальдегидов с ароилуксусными эфирами синтезирован ряд 3-ацил-6,8,8,9-тетраметил-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-онов различной степени гидрированности. Исследована зависимость спектров поглощения и фотолюминесценции от структуры полученных соединений.

**Ключевые слова:** люминесценция, конденсация Кнёвенагеля, 1,2,2,4-тетраметил-1,2-дигидрохинолин-7-ол, 3-ацил-6,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро(6,7,8,9-тетрагидро)-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он

DOI: 10.31857/S0044460X20070070

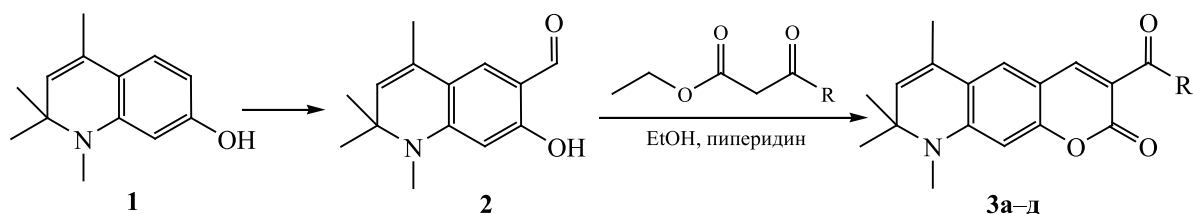
Разработка новых органических красителей с заданными характеристиками люминесценции (высокий квантовый выход, значительный Stokes shift, полуширина полосы излучения, фотостабильность люминесценции и т. п.) крайне актуальна для решения задач люминесцентной сенсорики в различных приложениях. Значительный Stokes shift полосы люминесценции относительно полосы поглощения определяет высокий уровень цветового контраста при нанесении люминесцентных меток и визуализации биообъектов [1, 2]. Управление указанными параметрами возможно преимущественно на уровне молекулярного дизайна красителей.

Многие известные яркие фотостабильные флуоресцентные красители имеют в своей структуре кумариновый флуорофорный фрагмент [3–16]. К соединениям этого ряда относятся 2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-оны, предложенные в качестве красителей с большими Stokes shift для биологической флуоресцентной оптической микроскопии высокого разрешения и эффективных фотосенсибилизаторов для солнечных элементов [17–21].

Нами разработан синтез новых кумариновых красителей на основе доступных 1,2,2,4-тетраметилхинолин-7-олов различной степени гидрированности. Формилирование по Вильсмейеру–Хааку 1,2,2,4-тетраметил-1,2-дигидрохинолин-7-ола **1** протекает с образованием исключительно 7-гидрокси-1,2,2,4-тетраметил-1,2-дигидрохинолин-6-карбальдегида **2** [22]. Конденсация Кнёвенагеля с использованием комбинации алициклового альдегида и метиленактивных карбонильных соединений приводит к кумаринам (2H-хромен-2-онам) [23–26].

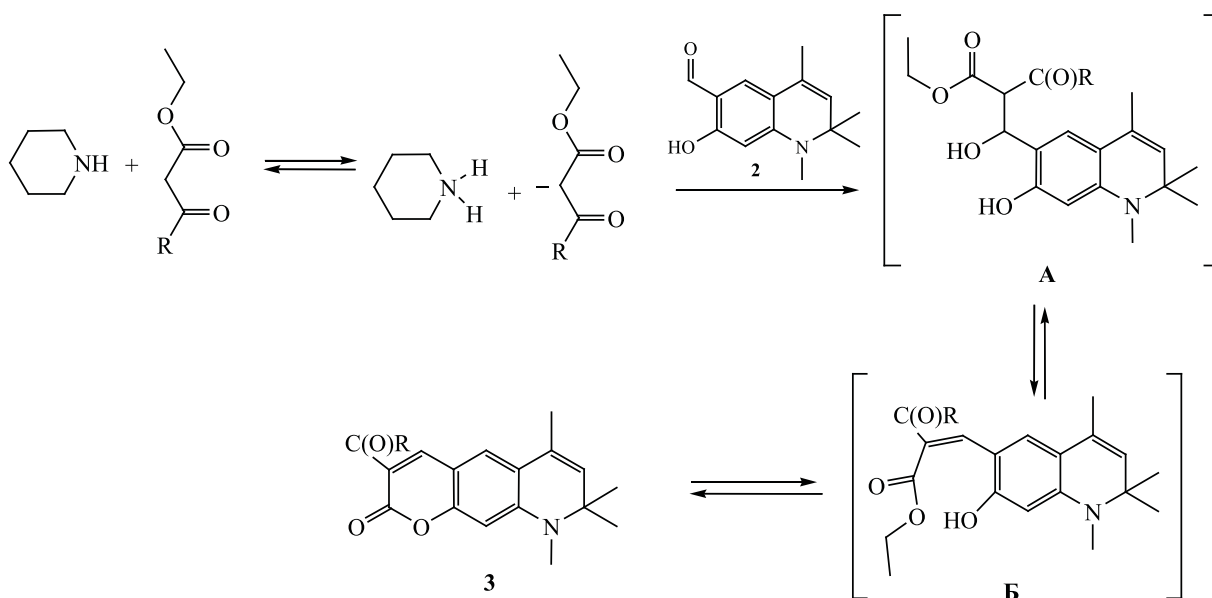
В тандемной конденсации 7-гидрокси-1,2,2,4-тетраметил-1,2-дигидрохинолин-6-карбальдегида **2** мы использовали различные ароилуксусные эфиры. Наилучшие результаты получены при кипячении эквимольной смеси реагентов в спирте в присутствии каталитических количеств пиперидина. С применением данной методики синтезирован ряд 3-ацил-6,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-онов **3a–d** с выходами 69–89% (схема 1).

Схема 1.



R = 4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3a**), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3б**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3в**), бифенил-4-ил (**3г**), нафталин-2-ил (**3д**).

Схема 2.



По-видимому, вначале с участием пиперидина образуется аддукт Кнёвенагеля **A**, дегидратирующийся в арилиденное производное **B**, которое далее внутримолекулярно циклизуется в конечный продукт реакции **3** (схема 2).

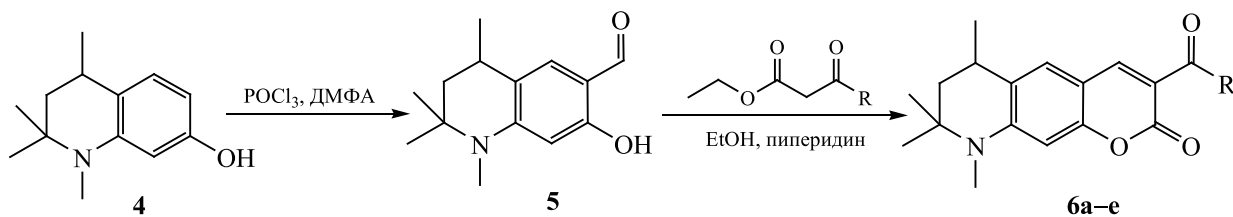
В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3a–д** наблюдаются синглетные сигналы протонов 8,9-дигидро-2*H*-пирано[3,2-*g*]хинолиновой основы в областях 6.44–6.47 (H<sup>10</sup>), 7.38–7.42 (H<sup>5</sup>), 8.16–8.41 м. д. (H<sup>4</sup>), дублет протона H<sup>7</sup> при ~5.5 м. д. (*J* = 1.2 Гц), а также наборы сигналов ароматических протонов заместителей в положении 3. В масс-спектрах высокого разрешения соединений **3a–д** присутствуют характерные молекулярные ионы [M + H]<sup>+</sup>.

Сцелью расширения набора люминесцирующих 2*H*-пирано[3,2-*g*]хинолин-2-онов вышеописанная методика была распространена на тетрагидрированный аналог – 7-гидрокси-1,2,2,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид **5**,

который был получен с выходом 67% формилированием 1,2,2,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-7-ола **4** комплексом Вильсмейера–Хаака (схема 3). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H альдегида **5** в ДМСО-*d*<sub>6</sub> наблюдаются сигналы ароматических протонов в виде синглета (5.95 м. д.) и дублета (7.25 м. д., *J* = 1.4 Гц); протон формильной группы проявляется при 9.62 м. д., протон группы OH – при 11.20 м. д.

Реакции Кнёвенагеля альдегида **5** в с β-кетоэфирами в присутствии каталитических количеств пиперидина приводила к образованию 3-ацил-6,8,8,9-тетраметил-6,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пирано[3,2-*g*]хинолин-2-онов **6a–e** с выходами 73–88%. Строение соединений **6a–e** доказано спектральными методами. В масс-спектрах (ВЭЖХ-МС) присутствуют пики молекулярных ионов [M + H]<sup>+</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **6a–e** в отличие от спектра исходного альдегида **5** отсутствует сигнал протона формильной группы,

Схема 3.



R = 4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6a**), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6b**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6c**), бифенил-4-ил (**6d**), нафталин-2-ил (**6e**), Me (**6f**).

а сигналы ароматических протонов находятся в областях 6.45–6.50 (H<sup>10</sup>), 7.46–7.52 (H<sup>5</sup>), 8.17–8.50 м. д. (H<sup>4</sup>). Сигналы протонов группы CH<sub>2</sub> тетрагидропиридинового цикла наблюдаются в виде триплета при ~1.42 м. д. ( $J = 13.2$  Гц) и дублета дублетов при 1.89 м. д. ( $J = 13.2$  и 4.0 Гц).

Соединения **3a–d** и **6a–e** – ярко-желтые вещества, обладающие в растворах интенсивной флуоресценцией, соответствующие спектрально-люминесцентные характеристики представлены в таблице.

Максимумы спектров поглощения соединений **3a–d** находятся в пределах 430–450 нм, соединений **6a–e** – в пределах 431–441 нм; значения коэффициентов молярной экстинкции составляют около  $(3–4) \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Отмечена закономерная трансформация спектров поглощения красителей **3a–d** относительно спектра исходного дигидрохинолина **1**. Две полосы с максимумами при 280 и 340 нм в спектре соединения **1** обусловлены переходами, характерными для пиридинового и фенольного фрагментов. Введение формильной группы приводит к длинноволновому сдвигу полосы π–π\*-переходов от 340 к 372 нм. Полоса σ–σ\*-переходов для пиридинового фрагмента осталась при 280 нм. Введение заместителей, обладающих донорными свойствами различной

степени (метил, фенил, нафтил, метоксигруппа), приводит во всех случаях к батохромному сдвигу полосы поглощения к 430–450 нм. Эта закономерность связана с формированием кумаринового фрагмента и с существенным удлинением цепи π-сопряжения. Значительная локализация π-электрона, участвующего в переходах 430–450 нм в 2*H*-пиранохинолин-2-оне, обуславливает слабую чувствительность полос поглощения к заместителям в пирановом цикле.

Изменение кратности связей в молекулах производных тетрагидрохинолина **4–6** по сравнению с производными дигидрохинолина **1–3** приводит к синему сдвигу полос поглощения. Молярный коэффициент поглощения в спектрах ряда соединений **1–3** уменьшается до 2500 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, в спектрах соединений **4–6** – увеличивается до 25500 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Как и в случае дигидрохинолина **1**, введение альдегидной группы в положение 3 молекулы тетрагидрохинолина приводит к длинноволновому сдвигу полосы π–π\*-переходов от 305 к 355 нм. Полоса σ–σ\*-переходов для дигидрохинолинового фрагмента при 264 нм смещается к 268 нм. Введение заместителей R приводит в спектрах соединений **6a–e** к батохромному сдвигу полосы поглощения в область 428–441 нм. Влияние заместителей

Спектральные данные производных дигидрохинолина **1–6**

№	λ <sub>max</sub> , нм	λ <sub>em</sub> , (I <sub>отн</sub> )	Стоксов сдвиг, нм	№	λ <sub>max</sub> , нм	λ <sub>em</sub> , (I <sub>отн</sub> )	Стоксов сдвиг, нм
<b>1</b>	280, 340	520 (о. о. сл), 390 (о. сл)	50	<b>5</b>			
<b>2</b>	280, 372	424 (ср)	52	<b>6a</b>	268, 355	396 (с)	41
<b>3a</b>	430	511 (с)	81	<b>6b</b>	431	489 (с)	68
<b>3b</b>	450	531 (с)	81	<b>6c</b>	431	507 (о. с)	76
<b>3в</b>	446	512 (с)	66	<b>6d</b>	439	510 (с)	71
<b>3г</b>	450	524 (с)	74	<b>6e</b>	441	508 (ср)	67
<b>3д</b>	450	535 (ср)	85		439	510 (ср)	71
<b>4</b>	264, 305	346 (с)	41		439	512 (с)	73

на положение максимума полосы поглощения за счет удлинения цепи  $\pi$ -сопряжения проявляется заметно слабее.

Для растворов исследуемых соединений в диметилформамиде наблюдали заметные сигналы люминесценции (см. таблицу). Максимумы спектров люминесценции образцов соединений **3а–д** располагались в пределах 511–535 нм, а соединений **6а–е** – в пределах 489–512 нм. Изменения положений максимумов спектров люминесценции при изменении заместителей симбатны изменениям спектров поглощения. Для всех исследуемых красителей величина стоксова сдвига максимума люминесценции не превышает 85 нм, что не позволяет отнести рассматриваемые красители к соединениям с аномально большим стоксовым сдвигом, обусловленным исключительно безызлучательными потерями при изомерных трансформациях хромофоров. Величина стоксова сдвига наиболее чувствительна к строению заместителей. Наименьшим стоксовым сдвигом (66 нм) обладают красители с 4-хлорфенильной группой (**3в**, **6в**), наибольшим – красители с 2-нафтил- (**3д** и **6д**) и 4-метоксифенильными (**3а** и **6а**) заместителями, обладающими в существенной степени донорными свойствами.

Таким образом, нами получены новые перспективные красители на основе 2*H*-пирано[3,2-*g*]хинолин-2-она, содержащие в своем составе люминофорный кумариновый фрагмент.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц) в  $\text{DMSO-}d_6$ , внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический анализ проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с масс-детектированием (времяпролетный детектор масс высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS, ионизация электрораспылением; колонка Gemini C18,  $4.6 \times 50$  мм, диаметр частиц сорбента 5 мкм, линейное градиентное элюирование, элюент А –  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ , 2.5:97.5, 0.1%  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , элюент Б –  $\text{MeCN}$ , 0.1%  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , скорость потока подвижной фазы 3.75 мл/мин; температура колонки 40°C, объем введения 1.5 мкл). Температуры плавления определяли на аппарате Stuart SMP30. Контроль индивидуальности реагентов и полученных соедине-

ний, качественный анализ реакционных смесей проводили методом ТСХ на пластинах Merck TLC Silica gel 60  $F_{254}$ ; элюент – метанол–хлороформ, 1:20. Проявление хроматограмм проводили в УФ свете и парах иода. Спектры оптического поглощения и люминесценции записывали с помощью волоконного спектрометра USB2000+ (Ocean optics, США). Источником непрерывного излучения для записи спектров поглощения служил USB DT (Ocean Optics, США). Для возбуждения спектров люминесценции использовали дуговую ртутную лампу ДРШ-250 (250 Вт) совместно с дифракционным монохроматором МДР-41 (ЛОМО, Россия) для выделения линий ртути 313 и 365 нм.

7-Гидрокси-1,2,2,4-тетраметил-1,2-дигидрохинолин-6-карбальдегид **2** получали по методике [21], 1,2,2,4-тетраметил-1,2-ди- и 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-7-олы **1** и **4** – коммерческие продукты (Alinda Chemical Ltd).

**7-Гидрокси-1,2,2,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-6-карбальдегид (5)**. К раствору 0.03 моль 1,2,2,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-7-ола **4** в 15 мл безводного ДМФА при 0°C по каплям прибавляли при перемешивании 0.042 моль  $\text{POCl}_3$ . Смесь нагревали до 80°C до завершения реакции (~ 0.5 ч). После охлаждения реакционную массу выливали в 200 г льда, нейтрализовали 2 М. раствором гидроксида натрия до  $\text{pH} = 6$ . Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 4.68 г (67%), т. пл. 101–103°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.22 с (3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.27 д (3H, 4- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.6$  Гц), 1.29 с (3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.37 т (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 13.1$  Гц), 1.83 д. д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 13.1$ , 4.0 Гц), 2.67–2.72 м (1H, CH), 2.85 с (3H,  $\text{NCH}_3$ ), 5.95 с (1H,  $\text{H}^8$ ), 7.25 д (1H,  $\text{H}^5$ ,  $J = 1.4$  Гц), 9.62 с (1H, CHO), 11.20 уш. с (1H, OH). Масс-спектр,  $m/z$ : 234.1484 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ : 234.1490).

**3-Ацил-6,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро-2*H*-пирано[3,2-*g*]хинолин-2-оны (3а–д) и 3-ацил-6,8,8,9-тетраметил-6,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пирано[3,2-*g*]хинолин-2-оны (6а–е)**. Смесь 0.002 моль 7-гидрокси-1,2,2,4-тетраметил-1,2-ди(1,2,3,4-тетра)гидрохинолин-6-карбальдегида **2 (5)**, 0.002 моль  $\beta$ -кетозэфира и несколько капель пиперидина в 5 мл этилового спирта кипятили до окончания реакции (2–4 ч), после чего

реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 15 мл охлажденной воды. Образующийся осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из этилового спирта.

**3-(4-Метоксибензоил)-6,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (3а).** Выход 0.63 г (81%), т. пл. 164–166°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.37 с [6H, 8-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.94 д (3H, 6-CH<sub>3</sub>,  $J = 1.1$  Гц), 2.92 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 3.85 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.50 д (1H, H<sup>7</sup>,  $J = 1.1$  Гц), 6.44 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.02–7.05 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.38 с (1H, H<sup>5</sup>), 7.77–7.80 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.16 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 390.1702 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>: 390.1701).

**6,8,8,9-Тетраметил-3-(4-фторбензоил)-8,9-дигидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (3б).** Выход 0.52 г (69%), т. пл. 160–162°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.38 с [6 H, 8-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.94 д (3H, 6-CH<sub>3</sub>,  $J = 1.2$  Гц), 2.93 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 5.50 д (1H, H<sup>7</sup>,  $J = 1.2$  Гц), 6.44 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.30–7.34 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.40 с (1H, H<sup>5</sup>), 7.84–7.87 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.25 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 378.1501 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>FNO<sub>3</sub>: 378.1501).

**6,8,8,9-Тетраметил-3-(4-хлорбензоил)-8,9-дигидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (3в).** Выход 0.58 г (74%), т. пл. 199–201°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.38 с [6 H, 8-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.94 д (3H, 6-CH<sub>3</sub>,  $J = 1.2$  Гц), 2.93 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 5.51 д (1H, H<sup>7</sup>,  $J = 1.2$  Гц), 6.44 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.41 с (1H, H<sup>5</sup>), 7.54–7.57 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.76–7.79 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.28 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 394.1203 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>3</sub>: 394.1206).

**3-(Бифенил-4-илкарбонил)-6,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (3г).** Выход 0.70 г (80%), т. пл. 207–209°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.38 с [6 H, 8-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.95 д (3H, 6-CH<sub>3</sub>,  $J = 1.2$  Гц), 2.93 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 5.51 д (1H, H<sup>7</sup>,  $J = 1.2$  Гц), 6.46 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.42–7.45 м (H<sub>Ar</sub> + H<sup>5</sup>), 7.50–7.53 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.74–7.77 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.79–7.82 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.85–7.87 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.28 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 436.1904 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>: 436.1909).

**6,8,8,9-Тетраметил-3-(нафталин-2-илкарбонил)-8,9-дигидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (3д).** Выход 0.73 г (89%), т. пл. 181–183°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.38 с [6 H, 8-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.94 д (3H, 6-CH<sub>3</sub>,  $J = 1.2$  Гц), 2.94 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 5.51 д (1H, H<sup>7</sup>,  $J = 1.2$  Гц), 6.47 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.41 с (1H, H<sup>5</sup>),

7.59–7.62 м (H<sub>Ar</sub>), 7.65–7.68 м (H<sub>Ar</sub>), 7.85 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.6, 1.8$  Гц), 8.00–8.03 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.09 д (1H<sub>Ar</sub>,  $J = 1.4$  Гц), 8.41 д (1H<sub>Ar</sub>,  $J = 1.4$  Гц), 8.41 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 410.1754 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>: 410.1752).

**3-(4-Метоксибензоил)-6,8,8,9-тетраметил-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (6а).** Выход 0.57 г (73%), т. пл. 177–179°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.26 с (3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.30–1.33 м (6H, 8-CH<sub>3</sub> + 6-CH<sub>3</sub>), 1.42 т (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$  Гц), 1.89 д. д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2, 4.0$  Гц), 2.77–2.82 м (1H, CH), 2.92 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 3.85 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 6.47 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.03 д (2H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.8$  Гц), 7.46 с (1H, H<sup>5</sup>), 7.77 д (2H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.8$  Гц), 8.17 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 392.1855 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>: 392.1858).

**6,8,8,9-Тетраметил-3-(4-фторбензоил)-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (6б).** Выход 0.64 г (84%), т. пл. 157–159°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.27 с (3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.30–1.33 м (6H, 8-CH<sub>3</sub> + 6-CH<sub>3</sub>), 1.42 т (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$  Гц), 1.90 д. д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2, 4.0$  Гц), 2.77–2.82 м (1H, CH), 2.93 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 6.48 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.30–7.34 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.49 с (1H, H<sup>5</sup>), 7.83–7.87 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.23 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 380.1657 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>FNO<sub>3</sub>: 380.1658).

**6,8,8,9-Тетраметил-3-(4-хлорбензоил)-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (6в).** Выход 0.70 г (88%), т. пл. 188–190°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.27 с (3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.31–1.34 м (6H, 8-CH<sub>3</sub> + 6-CH<sub>3</sub>), 1.42 т (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$  Гц), 1.90 д. д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2, 4.0$  Гц), 2.77–2.82 м (1H, CH), 2.94 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 6.48 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.50 д (1H, H<sup>5</sup>,  $J = 1.5$  Гц), 7.34–7.37 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.75–7.78 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.30 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 396.1363 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>3</sub>: 396.1362).

**3-(Бифенил-4-илкарбонил)-6,8,8,9-тетраметил-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (6г).** Выход 0.74 г (85%), т. пл. 188–190°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.27 с (3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.31–1.34 м (6H, 8-CH<sub>3</sub> + 6-CH<sub>3</sub>), 1.42 т (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$  Гц), 1.90 д. д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2, 4.0$  Гц), 2.77–2.83 м (1H, CH), 2.94 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 6.49 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.41–7.43 м (1H<sub>Ar</sub>), 7.49–7.53 м (3H, H<sup>5</sup> + 2H<sub>Ar</sub>), 7.74–7.77 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.78–7.81 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.84–7.86 м (2H<sub>Ar</sub>), 8.30 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-

спектр,  $m/z$ : 438.2060  $[M + H]^+$  (вычислено для  $C_{29}H_{27}NO_3$ : 438.2065).

**6,8,8,9-Тетраметил-3-(нафталин-2-илкарбонил)-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[3,2-g]-хинолин-2-он (6д).** Выход 0.66 г (80%), т. пл. 175–177°C. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.27 с (3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.31–1.34 м (6H, 8-CH<sub>3</sub> + 6-CH<sub>3</sub>), 1.42 т (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$  Гц), 1.90 д. д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$ , 4.0 Гц), 2.77–2.82 м (1H, CH), 2.94 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 6.50 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.50 д (1H, H<sup>5</sup>,  $J = 1.5$  Гц), 7.58–7.62 м (1H<sub>Ar</sub>), 7.65–7.68 м (1H<sub>Ar</sub>), 7.85 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.5$ , 1.7 Гц), 7.99–8.03 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.85 д (1H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.1$  Гц), 8.32 с (1H, H<sup>4</sup>), 8.39 д (1H<sub>Ar</sub>,  $J = 1.2$  Гц). Масс-спектр,  $m/z$ : 412.1908  $[M + H]^+$  (вычислено для  $C_{27}H_{25}NO_3$ : 412.1909).

**3-Ацетил-6,8,8,9-тетраметил-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[3,2-g]хинолин-2-он (6е).** Выход 0.60 г (80%), т. пл. 193–195°C. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.37 с (3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.31–1.33 м (6H, 8-CH<sub>3</sub> + 6-CH<sub>3</sub>), 1.41 т (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$  Гц), 1.89 д. д (1H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.2$ , 4.0 Гц), 1.51 с (3H, CH<sub>3</sub>CO + ДМСО), 2.76–2.80 м (1H, CH), 2.93 с (3H, NCH<sub>3</sub>), 6.45 с (1H, H<sup>10</sup>), 7.52 д (1H, H<sup>5</sup>,  $J = 1.5$  Гц), 8.50 с (1H, H<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$ : 300.1597  $[M + H]^+$  (вычислено для  $C_{18}H_{21}NO_3$ : 300.1595).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-74-10097).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li C. // Nature Materials. 2014. Vol. 13. P. 110. doi 10.1038/nmat3877
- Kooreman N.G., Ransohoff J.D., Wu J.C. // Nature Materials. 2014. Vol. 13. P. 106. doi 10.1038/nmat3868
- Reynolds G.A., Drexhage K.-H. // Opt. Commun. 1975. Vol. 13. P. 222. doi 10.1016/0030-4018(75)90085-1
- Jones G. II, Jackson W.R., Halpern A.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. Vol. 72. P. 391. doi 10.1016/0009-2614(80)80314-9
- Corrie J.E.T., Munasinghe V.R.N., Rettig W. // J. Heterocycl. Chem. 2000. Vol. 37. P. 1447. doi 10.1002/jhet.5570370608
- Murata C., Masuda T., Kamochi Y., Todoroki K., Yoshida H., Nohta H., Yamaguchi M., Takadate A. // Chem. Pharm. Bull. 2005. Vol. 53. P. 750. doi 10.1248/cpb.53.750
- Zhang X., Zhang J.-J., Xia Y.-Y. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2008. Vol. 194. P. 167. doi 10.1016/j.jphotochem.2007.08.004
- Lin Q., Bao C., Fan G., Cheng S., Liu H., Liu Z., Zhu L. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 6680. doi 10.1039/c2jm33364c
- Ni X., Guo Y., Bu H., An J., En D. // J. Chin. Chem. Soc. 2012. Vol. 59. P. 1439. doi 10.1002/jccs.201200010
- Schiedel M.-S., Briehn C.A., Bauerle P. // Angew. Chem. 2001. Bd 113. S. 4813. doi 10.1002/1521-3757(20011217)113:24<4813:AID-ANGE4813>3.0.CO;2-T
- Nagy K., Orban E., Bzsze S., Kele P. // Chem. Asian J. 2010. Vol. 5. P. 773. doi 10.1002/asia.200900477
- Sun Y.-Q., Liu J., Zhang J., Yang T., Guo W. // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 2637. doi 10.1039/C3CC39161B
- Richard J.-A., Massonneau M., Renard P.-Y., Romieu A. // Org. Lett. 2008. Vol. 10. P. 4175. doi 10.1021/ol801582w
- Huang H.-C., Wang K.-L., Huang S.-T., Lin H.-Y., Lin C.-M. // Biosens. Bioelectron. 2011. Vol. 26. P. 3511. doi 10.1016/j.bios.2011.01.036
- Cao X., Lin W., Yu Q., Wang J. // Org. Lett. 2011. Vol. 13. P. 6098. doi 10.1021/ol202595t
- Hara K., Sato T., Katoh R., Furube A., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Sugihara H., Arakawa H. // J. Phys. Chem. (B). 2003. Vol. 107. P. 597. doi 10.1021/jp026963x
- Hara K., Dan-oh Y., Kasada C., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Arakawa H. // Langmuir 2004. Vol. 20. P. 4205. doi 10.1021/la0357615
- Wang Z.-S., Cui Y., Dan-oh Y., Kasada C., Shinpo A., Hara K. // J. Phys. Chem. (C). 2007. Vol. 111. P. 7224. doi org/10.1021/jp067872t
- Wang Z.-S., Dan-oh Y.C.Y., Kasada C., Shinpo A., Hara K. // J. Phys. Chem. (C). 2008. Vol. 112. P. 17011. doi 10.1021/jp067872t
- Nizamov S., Willig K.I., Sednev M.V., Belov V.N., Hell S.W. // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 16339. doi 10.1002/chem.201202382
- Schill H., Nizamov S., Bottonelli F., Bierwagen J., Belov V.N., Hell S.W. // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. P. 16556. doi 10.1002/chem.201302037
- Манахелохе Г.М., Потапов А.Ю., Шухалиев Х.С. //

- Изв. А.Н. Сер. хим. 2016. № 4. С. 1145; *Manahe-lohe G.M., Potapov A.Yu., Shikhaliev Kh.S.* // Russ. Chem. Bull. 2016. N 4. P. 1145. doi 10.1007/s11172-016-1427-7
23. *Danish Kh., Sayeed M., Meshari A.A., Mohammed I.A.* // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. P. 3183. doi 10.1016/j.tetlet.2017.07.018
24. *Ranjith Ch., Paul N., Vijayan.* // Asian J. Chem. 2011. Vol. 23. P. 235.
25. *Verdia P., Santamarta F., Tojo E.* // Molecules. 2011. Vol. 16. P. 4379. doi 10.3390/molecules16064379
26. *He X., Shang Y., Zhou Y., Yu Zh., Han G., Jin W., Chen J.* // Tetrahedron. 2015. Vol. 71. P. 863. doi 10.1016/j.tet.2014.12.042

## Synthesis and Luminescent Properties of 3-Acyl-6,8,8,9-tetramethyl-2*H*-pyrano[3,2-*g*]hydroquinolin-2-ones

A. Yu. Potapov, D. Yu. Vandyshev, Y. Refki, I. V. Ledenyova, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, and Kh. S. Shikhaliev

Voronezh State University, Voronezh, 394006 Russia  
\*e-mail: [pistones@mail.ru](mailto:pistones@mail.ru)

Received March 3, 2020; revised March 3, 2020; accepted March 10, 2020

A series of 3-*R*-6,8,8,9-tetramethyl-2*H*-pyrano[3,2-*g*]quinolin-2-ones was obtained by condensation of 7-hydroxy-1,2,2,4-tetramethylhydroquinoline-6-carbaldehydes with aroyl acetic acid esters. The dependence of UV and photoluminescence spectra on the structure of the obtained compounds was revealed.

**Keywords:** luminescence, Knoevenagel condensation, 7-hydroxy-1,2,2,4-tetramethylhydroquinolines, 3-*R*-6,8,8,9-tetramethyl-2*H*-pyrano[3,2-*g*]quinolin-2-ones