

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ *орто*-СТИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ *N*-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

© 2020 г. А. Э. Сайфутярова^{а, б, *}, Е. Н. Гулакова^а, О. А. Федорова^{а, б}, Е. Ю. Черникова^а, А. Д. Шаповалов^а, Ю. В. Федоров^а

^а ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН), 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова 28

^б ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл. 9

*e-mail: baykova.alina@gmail.com

Поступила в редакцию 15 ноября 2019 г.

После доработки 14 февраля 2020 г.

Принята к публикации 14 февраля 2020 г.

Предложен дизайн и впервые синтезированы неизвестные ранее бисстириловые производные, в структуре которых 2 *орто*-стирилзамещенных *N*-гетероцикла связаны между собой алкильным спейсером. Спектральные и фотохимические исследования подтвердили высокую фотоактивность полученных соединений.

Ключевые слова: *N*-гетероциклы, стириловые производные, конденсация альдольного типа, синтез, *E-Z*-фотоизомеризация.

DOI: 10.31857/S0514749220040096

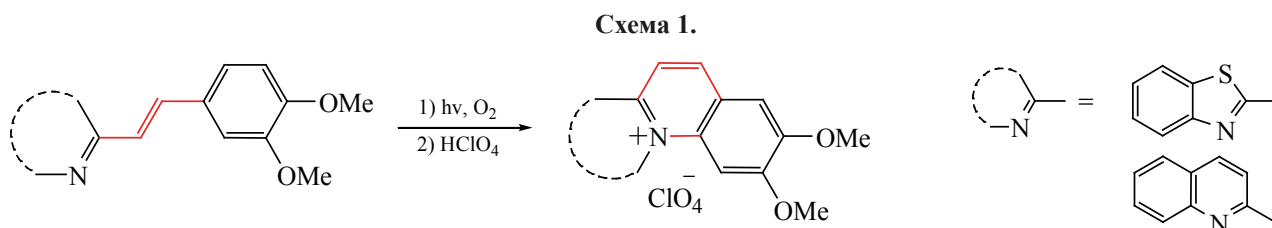
Интерес к стириловым производным азагетероциклов во многом обусловлен их биологической активностью и применением в медицине в качестве противовирусных, антибактериальных и антибластомных средств [1]. Благодаря способности связываться с ДНК, эти соединения способны ингибировать различные процессы, происходящие в живых клетках [2], а их спектральные характеристики позволяют применять данные соединения, например, в качестве флуоресцентных меток в биологических объектах [3].

На сегодняшний день в качестве флуоресцентных меток для обнаружения биомолекул широко используются красители, в молекуле которых 2 фрагмента стирилгетероциклов соединены спейсером [4–6]. Помимо визуализации ДНК методом флуоресцентной микроскопии [7], соединения данного класса используются в исследованиях микровязкости мицелл, микроэмульсий и липидных

мембран [8]. Особый интерес представляют соединения, которые не флуоресцируют в свободном состоянии, но многократно увеличивают интенсивность флуоресценции при связывании с биомолекулами. Также интересной представляется и обратная ситуация – снижение или полное тушение флуоресценции красителя при связывании с ДНК [9].

Ранее мы показали, что *орто*-стирилзамещенные *N*-гетероциклы, не вступающие во взаимодействие с ДНК, при облучении претерпевают внутримолекулярную фотоциклизацию (схема 1) [10]. Было установлено, что образующиеся при этом производные хинолизиния являются интеркаляторами ДНК.

Для дальнейшего развития работ по фотоуправляемой интеркаляции ДНК был предложен дизайн новых, неизвестных ранее фотоактивных соединений, в структуре которых находились бы 2 фраг-



мента *орто*-стирилзамещенного *N*-гетероцикла, связанных между собой алкильной цепочкой, достаточная длина которой должна минимизировать влияние 2 стириловых фрагментов друг на друга.

Универсальным методом получения стириловых производных является конденсация альдольного типа при произвольном сочетании карбонильного и метиленового компонентов. В качестве карбонильного компонента нами был синтезирован бисальдегид **3** из коммерчески доступного ванилина **1** (схема 2) [11].

В качестве метиленового компонента были использованы метилзамещенные бензаннелированные гетероциклические основания **4–6**, являющиеся коммерчески доступными.

Количественные показатели способности к депротонированию метильных производных ароматических гетероциклических соединений, как правило, невысоки (pK_a 28–35) и находятся между значениями pK_a кетонов ($pK_a \sim 19–20$ для α -депротонирования) и толуола ($pK_a \sim 40$). Поэтому для количественного превращения метилгетероциклов в соответствующие анионы в результате латерального депротонирования необходимы сильные основания. Карбанионы, образующиеся при депротонировании метильных групп, расположенных в α -положениях относительно фрагмента $C=N$ гетероцикла, в различной степени стабилизированы в результате взаимодействия с ароматическим циклом.

Реакцию проводили при комнатной температуре, при перемешивании реагентов в апротонном безводном растворителе ДМФА. В качестве основания, способствующего отрыву протона от метильной группы гетероциклического производного и образованию карбаниона, использовали КОН. Контроль за проведением реакции проводили методом ТСХ. По окончании реакции при разбавлении реакционной массы водой целевые продукты **7–9** выпадали в осадок, который отфильтровывали, промывали на фильтре, сушили и перекристаллизовывали из метанола (схема 3).

Все полученные в данной работе бисстириловые производные **7–9** были выделены в виде *E,E*-изомеров, что однозначно следует из констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов (около 16 Гц) в спектрах ЯМР (рис. 1).

Наличие в спектрах бисстириловых производных **7–9** набора сигналов только одного фрагмента стирилгетероцикла свидетельствует о высокой симметричности структур полученных целевых продуктов (рис. 1).

Необходимо отметить, что продуктов монозамещения ни в одной из 3 реакций выделено не было.

В рассматриваемых реакциях выходы продуктов хорошо коррелируют с кислотностью метильных групп, расположенных в α -положениях относительно фрагмента $C=N$ гетероцикла. Увеличение донорных свойств гетероатома пятичленного

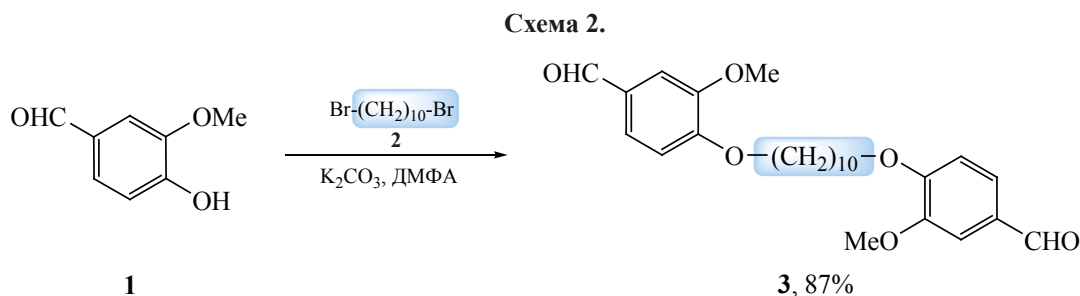
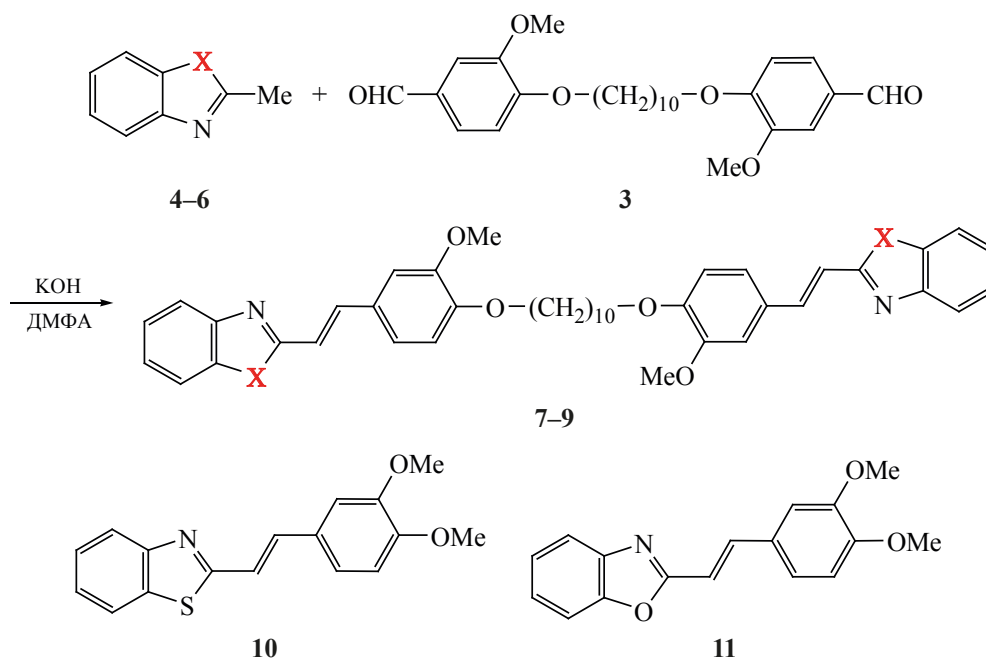


Схема 3.



4, X = S; 5, X = O; 6, X = CMe₂. 7, X = S (63%); 8, X = O (31%); 9, X = CMe₂ (15%).

гетероцикла в ряду сера < кислород < углерод приводит к понижению кислотности метильной группы, участвующей в реакции конденсации и, как следствие, к снижению выхода целевого продукта. Кроме того, можно предположить протекание побочного процесса – окислительно-восстановительной реакции диспропорционирования (Канниццаро), когда одна молекула альдегида при этом окисляется до кислоты, а другая восстанавливается до спирта, что может оказать заметное влияние на выход продукта.

Влияние природы гетероатома в гетероциклическом фрагменте заметно сказывается и на положении сигналов ароматических протонов и протонов двойной связи в ЯМР-спектрах (рис. 1). Известно, что одним из основных факторов, определяющих химический сдвиг магнитного ядра, является электронное влияние заместителей, состоящее в изменении электронной плотности возле магнитного ядра. Сдвиг сигналов протонов гетероароматического ядра и протонов двойной C=C связи в слабые поля увеличивается в ряду диметилиндола **9** < бензооксазол **8** < бензотиазол **7**, что связано с увеличением электроноакцептор-

ности иминной группы в этом ряду гетероциклов. Однако сдвиг сигнала олефинового протона H-b в молекуле **7**, напротив, происходит в сильные поля. Такое сильнополюсное смещение химического сдвига, как правило, наблюдается при возрастании электронной плотности возле ядра, либо влиянии π -орбиталей протяженной хромофорной системы, в которых возникают локальные электрические токи специфической формы, создающие сильно неоднородное магнитное поле. Можно предположить, что геометрия стириловых фрагментов в молекулах **7-9** неодинакова, и особенно она должна отличаться у стирилбензотиазола **7**, имеющего в гетероцикле большой атом – серы. Вероятно, олефиновый протон H-b попадает в данном случае в область экранирования кольцевыми токами бензольного ядра 3,4-диметоксифенильного фрагмента, что и приводит к наблюдаемому сдвигу сигнала этого протона в сильные поля.

Спектральные и фотохимические свойства орто-стирилзамещенных N-гетероциклов. На рис. 2 показан электронный спектр поглощения бисстирилового производного **7**, имеющего в своем составе 2 фрагмента бензотиазола. В спектре

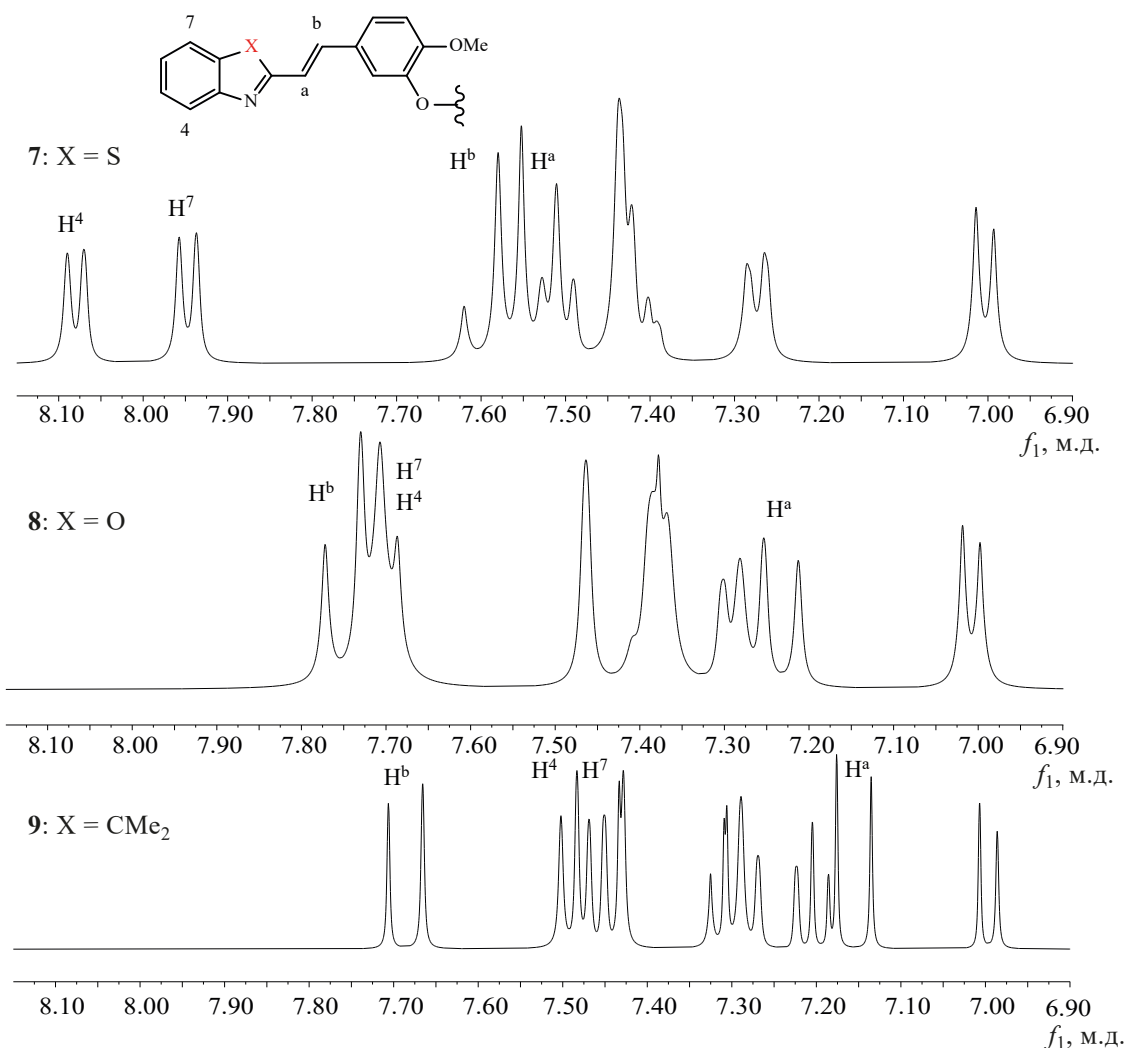


Рис. 1. Ароматические фрагменты спектров ЯМР ^1H соединений 7–9; ДМСО- d_6 (Bruker, 600 МГц).

присутствует длинноволновая полоса поглощения (ДПП) с максимумом 358 нм (ϵ 62510). Наилучшим образом для целей анализа спектральных свойств зарекомендовал себя подход, когда выводы делаются на основании аналогий с изученными ранее соединениями. Мы провели сравнение спектральных свойств соединения **7** и его моностирилового аналога **10**. В спектре поглощения 2-(3,4-диметоксистирил)бензотиазола (**10**) характерная ДПП, обусловленная переносом электронной плотности в молекуле соединения **10** с диметоксифенильного на бензотиазольный фрагмент, имеет максимум в области 357 нм (ϵ 38780) и практически совпадает с ДПП соединения **7**, что свидетельствует об эквивалентности хромофоров в соединениях **7** и **10** (рис. 2). По-видимому, из-за наличия в моле-

куле соединения **7** спейсера достаточно большой длины стирилбензотиазолиевые фрагменты пространственно разделены, практически не взаимодействуют между собой и по спектральным характеристикам не отличаются от аналогичного фрагмента в моностириловом производном **10**.

Проведенные полуэмпирические расчеты пограничных орбиталей – высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО), выполненные методом РМЗ, показали, что вид и локализация пограничных орбиталей в соединениях **7** и **10** идентичны (рис. 3), что согласуется со спектральными характеристиками соединений **7** и **10**.

Известно, что основной фотохимической реакцией гетероциклических аналогов стильбена

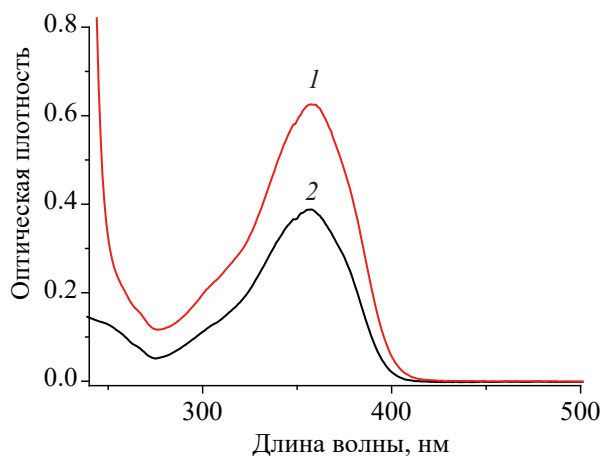


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединений 7 и 10 в ацетонитриле (c 0.00001 моль/л).

является *E-Z*-фотоизомеризация [12]. Поскольку фотохимические изменения производятся только поглощенным светом, то выбор источника света диктуется спектром поглощения исследуемого соединения. Нами были изучены свойства синтезированных бисстириловых производных 7, 8 и их моностириловых аналогов 10, 11 при облучении светом с длиной волны 365 нм, т.е. в области максимального поглощения исходных *E*-изомеров. В качестве примера на рис. 4 приведены изменения спектров поглощения бисстирилового производного 8 при облучении светом 365 нм в ацетонитриле.

С использованием метода Фишера [13] были рассчитаны составы фотостационарных смесей,

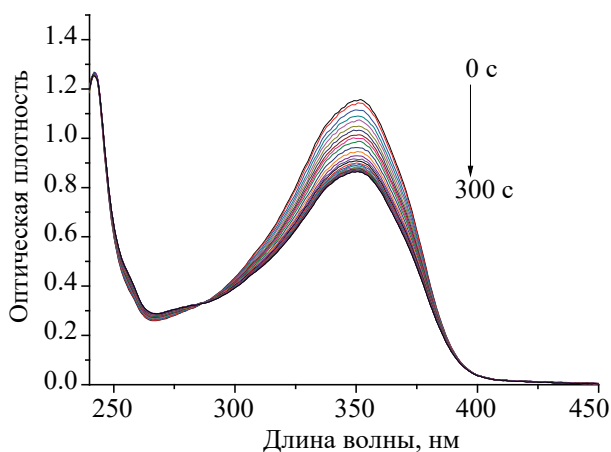


Рис. 4. Изменения спектров поглощения соединения 8 при облучении фильтрованным светом ртутной лампы с длиной волны 365 нм в ацетонитриле (c = 0.00002 моль/л).

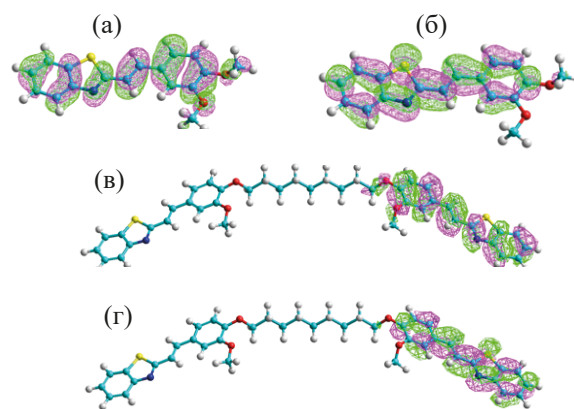


Рис. 3. Графическое изображение молекулярных орбиталей: ВЗМО соединения 10 (а), НСМО соединения 10 (б), ВЗМО соединения 9 (в), НСМО соединения 9 (г).

образующихся при фотооблучении, а также построены теоретические спектры поглощения *Z*-изомера 8 (рис. 5, см. таблицу).

Как видно из данных, приведенных в таблице, процесс фотоизомеризации *орто*-стирилзамещенных *N*-гетероциклов при облучении фильтрованным светом ртутной лампы с длиной волны 365 нм является очень эффективным, поскольку доля образующихся *Z*-изомеров велика. Облучение светом с длиной волны 313 нм приходится в область, где поглощение соединений 7, 8, 10, 11 малоинтенсивное (см., например, рис. 2). Это приводит к менее эффективному протеканию фотоизомеризации и образованию меньшего количества *Z*-изомера.

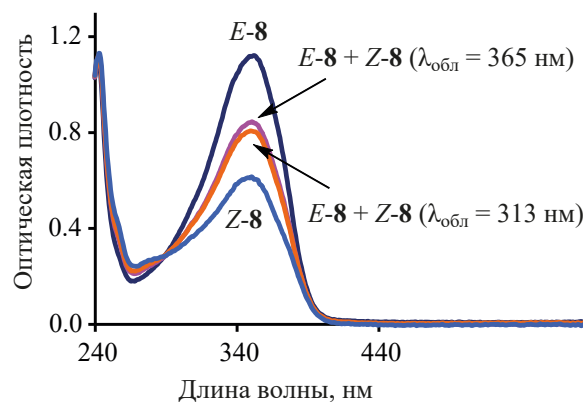


Рис. 5. Электронные спектры поглощения исходного изомера *E*-8 (c = 0.00002 моль/л в ацетонитриле), фотостационарных смесей (*E*-8 + *Z*-8) при облучении светом с длиной волны 365 и 313 нм, а также теоретически рассчитанный спектр *Z*-изомера 8.

Спектральные и фотохимические характеристики соединений **7**, **8**, **10**, **11** в ацетонитриле.

Соединение	<i>E</i> -изомер		<i>Z</i> -изомер	Доля <i>Z</i> -изомера при $\lambda_{\text{обл.}}$	
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	λ_{313}	λ_{365}
7	359	478	350	0.54	0.72
8	350	456	361	0.55	0.62
10	357	476	292	0.48	0.90
11	348	468	352	0.54	0.61

Доказательством образования *Z*-изомера являются данные ЯМР-спектроскопии, которые на примере 2-(3,4-диметоксистирил)бензоксазола (**11**) демонстрируют образование фотостационарной смеси *E*- и *Z*-изомеров при облучении светом с длиной волны 365 нм (рис. 6).

Таким образом, предложен удобный метод получения неописанных ранее бис(стирилзамещенных) производных бензотиазола, бензоксазола и диметилиндола – фотоактивных гетероциклических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на импульсном спектрометре Bruker Avance 400 МГц и Avance 600 МГц при постоянной температуре образца 298 К в растворителях CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$ и

ацетон- d_6 . Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C приведены в м.д. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовались двумерные методики gs-HMQC, gs-HMBC и gs-COSY с импульсными полевыми градиентами. Температуры плавления определялись в стеклянном капилляре на приборе Mel-temp II и не корректировались. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках DC- Fertigfolien ALUGRAM 60 UV₂₅₄ производства фирмы «Macherey-Nagel» и Aluminium oxide 60 F₂₅₄ neutral производства фирмы «Sigma-Aldrich».

Элементный анализ проводился в Лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН на анализаторе Carlo Erba 1108.

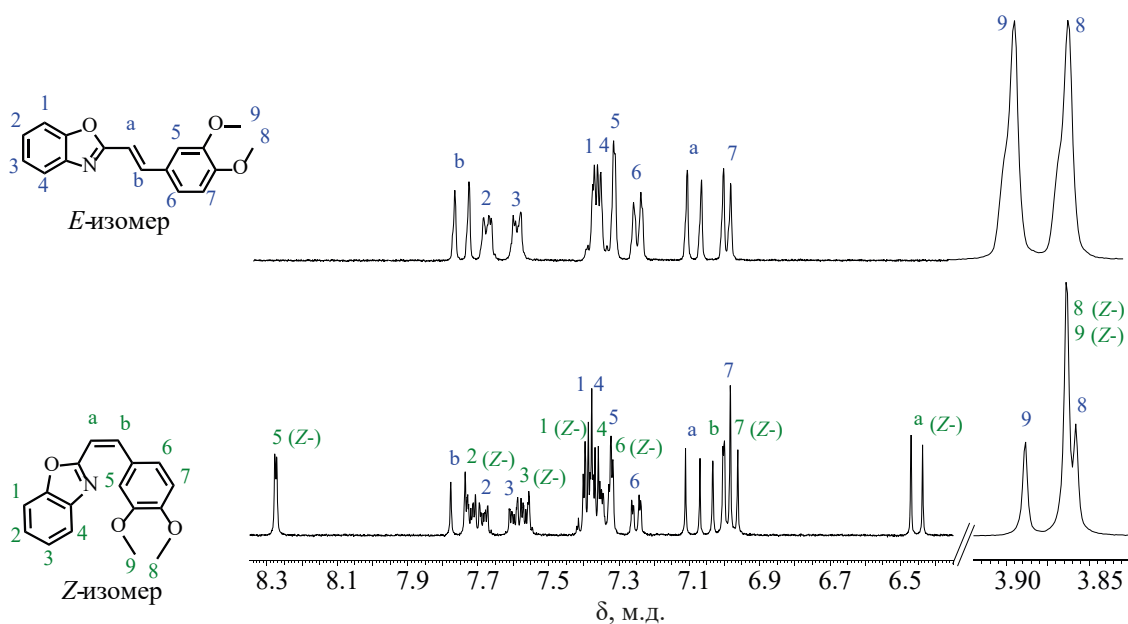


Рис. 6. Ароматические фрагменты спектров ЯМР ^1H соединения **11** до и после облучения светом; $\lambda_{\text{обл.}}$ 365 нм; $\text{DMSO-}d_6$ (Bruker, 600 МГц).

Для синтеза бисстириловых красителей **7–9** использовали коммерчески доступные гетероциклические основания 2-метилбензотиазол (**4**), 2-метилбензоксазол (**5**), 2,3,3-триметил-3*H*-индол (**6**).

Спектры поглощения были получены на спектрофотометре Varian-Cary 300. Фотохимические превращения были вызваны облучением ацетонитрильных растворов соединений **7**, **8**, **10**, **11** ртутной лампой высокого давления (ДРК-120, 120 Вт). Конкретные линии спектра ртутной лампы с λ 313, 365 и 405 нм были выделены с помощью стеклянных фильтров из стандартного набора цветных оптических стекол. Фотопроцессы изучали в кварцевой кювете (10 мм) при перемешивании. Спектры поглощения соответствующих *Z*-изомеров соединений **7**, **8**, **10**, **11** были предварительно получены по методу Фишера.

Соединения **10** и **11** получены по описанной методике [14, 15].

Общая методика получения соединений 7–9. Раствор бисальдегида **3** (0.45 ммоль), метильного производного гетероциклического основания **4–6** (0.90 ммоль) и гидроксида калия (1.80 ммоль) в 3 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре в течение 6 дней. Затем реакционную массу разбавляли водой и отфильтровывали выпадающий осадок, который промывали на фильтре водой, диэтиловым эфиром и сушили, после чего перекристаллизовывали из метанола.

1,10-Бис(4-{(E)-2-(ензо[d]тиазол-2-ил)винил}-2-метоксифенокси)декан (7). Выход 0.22 г (63%). Бежевые кристаллы, т.пл. 153–156°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.33 уш.с (8H, H $^\delta$, H $^\delta$, H $^\epsilon$, H $^\epsilon$), 1.44 т (4H, H $^\gamma$, H $^\gamma$), 1.74 т (4H, H $^\beta$, H $^\beta$), 3.86 с (6H, OCH $_3$), 4.02 т (4H, H $^\alpha$, H $^\alpha$), 7.00 д (2H, H 5 , H 5 , *J* 7.8 Гц), 7.26 д (2H, H 6 , H 6 , *J* 8.1 Гц), 7.41 с (2H, H 2 , H 2), 7.41 т (2H, H 13 , H 13), 7.47 д (2H, H a , H a , *J* 15.2 Гц), 7.50 т (2H, H 12 , H 12), 7.58 д (2H, H b , H b , *J* 15.8 Гц), 7.94 д (2H, H 11 , H 11 , *J* 8.1 Гц), 8.05 д (2H, H 14 , H 14 , *J* 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 25.9 (C $^\beta$, C $^\beta$), 29.2 (C $^\epsilon$, C $^\epsilon$, C $^\delta$, C $^\delta$), 29.3 (C $^\gamma$, C $^\gamma$), 56.2 (OCH $_3$), 69.0 (C $^\alpha$, C $^\alpha$), 111.5 (C 2 , C 2), 113.9 (C 5 , C 5), 120.2 (C a , C a), 122.3 (C 6 , C 6), 122.8 (C 14 , C 14 , C 11 , C 11), 125.6 (C 12 , C 12), 126.8 (C 13 , C 13), 128.7 (C 1 , C 1), 134.4 (C b , C b), 150.0 (C 3 , C 3), 150.4 (C 4 , C 4), 154.1 (C 15 , C 15), 167.2 (C 8 , C 8). Найдено, %: C 71.41; H 6.31; N 3.85.

C $_{42}$ H $_{44}$ N $_2$ O $_4$ S $_2$. Вычислено, %: C 71.56; H 6.29; N 3.97. *M* 704.94.

1,10-Бис(4-{(E)-2-(бензо[d]оксазол-2-ил)винил}-2-метоксифенокси)декан (8). Выход 0.07 г (31%). Бежевые кристаллы, т.пл. 125–128°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.30 уш.с (4H, H $^\epsilon$, H $^\epsilon$), 1.33 уш.с (4H, H $^\delta$, H $^\delta$), 1.41 уш.с (4H, H $^\gamma$, H $^\gamma$), 1.72 т (4H, H $^\beta$, H $^\beta$), 3.85 с (6H, OCH $_3$), 4.00 т (4H, H $^\alpha$, H $^\alpha$), 7.01 д (2H, H 5 , H 5 , *J* 8.1 Гц), 7.24 д (2H, H a , H a , *J* 16.0 Гц), 7.29 д (2H, H 6 , H 6 , *J* 8.1 Гц), 7.36–7.39 м (4H, H 12 , H 12 , H 13 , H 13), 7.46 с (2H, H 2 , H 2), 7.70 д (2H, H 14 , H 14 , *J* 7.8 Гц), 7.72 д (2H, H 11 , H 11 , *J* 8.1 Гц), 7.75 д (2H, H b , H b , *J* 16.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 25.9 (C $^\beta$, C $^\beta$), 29.1 (C $^\epsilon$, C $^\epsilon$), 29.2 (C $^\delta$, C $^\delta$), 29.4 (C $^\gamma$, C $^\gamma$), 56.2 (OCH $_3$), 68.6 (C $^\alpha$, C $^\alpha$), 110.6 (C 2 , C 2), 110.9 (C 11 , C 11), 111.7 (C a , C a), 113.0 (C 5 , C 5), 119.8 (C 14 , C 14), 122.9 (C 6 , C 6), 125.1 (C 12 , C 12), 125.6 (C 13 , C 13), 128.1 (C 1 , C 1), 140.2 (C b , C b), 142.3 (C 10 , C 10), 149.6 (C 3 , C 3), 150.2 (C 15 , C 15), 150.5 (C 4 , C 4), 163.4 (C 8 , C 8). Найдено, %: C 70.91; H 6.50; N 4.06. C $_{42}$ H $_{44}$ N $_2$ O $_6$. Вычислено, %: C 70.98; H 6.59; N 4.16. *M* 660.81.

1,10-Бис{4-[(E)-2-(3,3-Диметил-3*H*-индол-2-ил)винил]-2-метоксифенокси}декан (9). Выход 0.08 г (15%). Коричневый порошок, т.пл. 55–58°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.32 уш.с (8H, H $^\delta$, H $^\delta$, H $^\epsilon$, H $^\epsilon$), 1.42 уш.с (4H, H $^\gamma$, H $^\gamma$), 1.74 т (4H, H $^\beta$, H $^\beta$), 3.34 с (12H, CH $_3$), 3.86 с (6H, OCH $_3$), 4.00 т (4H, H $^\alpha$, H $^\alpha$), 7.00 д (2H, H 5 , H 5 , *J* 8.0 Гц), 7.16 д (2H, H a , H a , *J* 15.8 Гц), 7.21 д (2H, H 6 , H 6 , *J* 8.1 Гц), 7.26–7.30 м (4H, H 12 , H 12 , H 13 , H 13), 7.43 с (2H, H 2 , H 2), 7.46 д (2H, H 11 , H 11 , *J* 8.2 Гц), 7.49 д (2H, H 14 , H 14 , *J* 8.1 Гц), 7.69 д (2H, H b , H b , *J* 15.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 23.6 (C $^\delta$, C $^\delta$), 26.0 (C $^\gamma$, C $^\gamma$), 29.2 (C $^\beta$, C $^\beta$), 29.4 (C $^\epsilon$, C $^\epsilon$), 49.1 (CH $_3$), 56.2 (OCH $_3$), 68.6 (C $^\alpha$, C $^\alpha$), 110.8 (C 2 , C 2), 113.1 (C 5 , C 5), 118.0 (C a , C a), 120.2 (C 14 , C 14), 121.9 (C 11 , C 11), 122.4 (C 12 , C 12), 125.6 (C 6 , C 6), 128.0 (C 13 , C 13), 128.2 (C 10 , C 10), 129.2 (C 1 , C 1), 138.2 (C b , C b), 145.9 (C 8 , C 8), 146.3 (C 9 , C 9), 146.9 (C 4 , C 4), 149.6 (C 3 , C 3), 154.2 (C 15 , C 15). Найдено, %: C 79.71; H 7.69; N 3.90. C $_{42}$ H $_{44}$ N $_2$ O $_6$. Вычислено, %: C 79.52; H 7.79; N 3.86. *M* 712.98.

БЛАГОДАРНОСТИ

Регистрация спектров ЯМР, элементный анализ проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с ис-

пользованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-43-04127).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shindy H.A. *Rev. Roum. Chim.* **2014**, *59*, 117–123.
- Jaung J., Matsuoka M., Fukunishi K. *Dyes Pigm.* **1996**, *31*, 141–153. doi 10.1016/0143-7208(95)00096-8
- Deligeorgiev T., Kaloyanova S., Vasilev A. *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 170–176. doi 10.1016/j.dyepig.2010.10.012
- Mohamed S.F., Flefel E.M., Amr A., Abd El-Shafy D.N. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 1494–1501. doi 10.1016/j.ejmech.2009.12.057
- Tokar V.P., Losytsky M.Yu., Ohulchansky T.Y., Kryvorotenko D.V., Kovalska V.B., Balanda A.O., Dmytruk I.M., Prokopets V.M., Yarmoluk S.M., Yashchuk V.M. *J. Fluoresc.* **2010**, *20*, 865–872. doi 10.1007/s10895-010-0630-4
- Tokar V.P., Losytsky M.Yu., Kovalska V.B., Kryvorotenko D.V., Balanda A.O., Prokopets V.M., Galak M.P., Dmytruk I.M., Yashchuk V.M., Yarmoluk S.M. *J. Fluorescence.* **2006**, *16*, 783–791. doi 10.1007/s10895-006-0127-3
- Turro N.J., Grätzel M., Braun A.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 675–696. doi 10.1002/anie.198006751
- Haugland R.P. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*. 9th Edn. Eugene: Molecular Probes Inc. **2002**.
- Kovalska V.B., Kryvorotenko D.V., Balanda A.O., Losytsky M.Y., Tokar V.P., Yarmoluk S.M. *Dyes Pigm.* **2005**, *67*, 47–54. doi 10.1016/j.dyepig.2004.10.007
- Berdnikova D.V., Aliyeu T.M., Paululat T., Fedorov Y.V., Fedorov O.A., Ihmels H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4906–4909. doi 10.1039/c5cc01025j
- Berdnikova D.V., Sosnin N.I., Fedorova O.A., Ihmels H. *Org. Biomolec. Chem.* **2018**, *16*, 545–554. doi 10.1039/c7ob02736b
- Muszkat K.A. *Organic Chemistry Syntheses and Reactivity. Topics in Current Chemistry*. Berlin–Heidelberg: Springer, **1980**, *88*, 89–143. doi 10.1007/BFb0048505
- Fischer E. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3704–3706. doi 10.1021/j100870a063
- Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Andryukhina E.N., Gromov S.P., Alfimov M.V., Lapouyade R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4533–4535. doi 10.1021/ol034848e
- Fedorova O.A., Gulakova E.N., Fedorov Y.V., Lobazova I.E., Alfimov M.V., Jonusauskas G. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2008**, *196*, 239–245. doi 10.1016/j.jphotochem.2007.07.036

Synthesis, Spectral and Photochemical Properties New *ortho*-Styryl-Substituted *N*-Heterocycles

A. E. Saifutiarova^{a, b, *}, E. N. Gulakova^a, O. A. Fedorova^{a, b}, E. Yu. Chernikova^a,
A. D. Shapovalov^{a, b}, and Yu. V. Fedorov^a

^a A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
119991, Russia, Moscow, ul. Vavilova 28

^b Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Russia, Moscow, Miusskaya pl. 9
*e-mail: baykova.alina@gmail.com

Received November 15, 2019; revised February 14, 2020; accepted February 14, 2020

A design was proposed and synthesized for the first time previously unknown bis-styryl derivatives, in the structure of which two *ortho*-styryl-substituted *N*-heterocycles are linked together by an alkyl spacer. Spectral and photochemical studies confirmed the high photoactivity of the obtained compounds.

Keywords: *N*-heterocycles, styryl derivatives, aldol type condensation, synthesis, *E-Z* photoisomerization