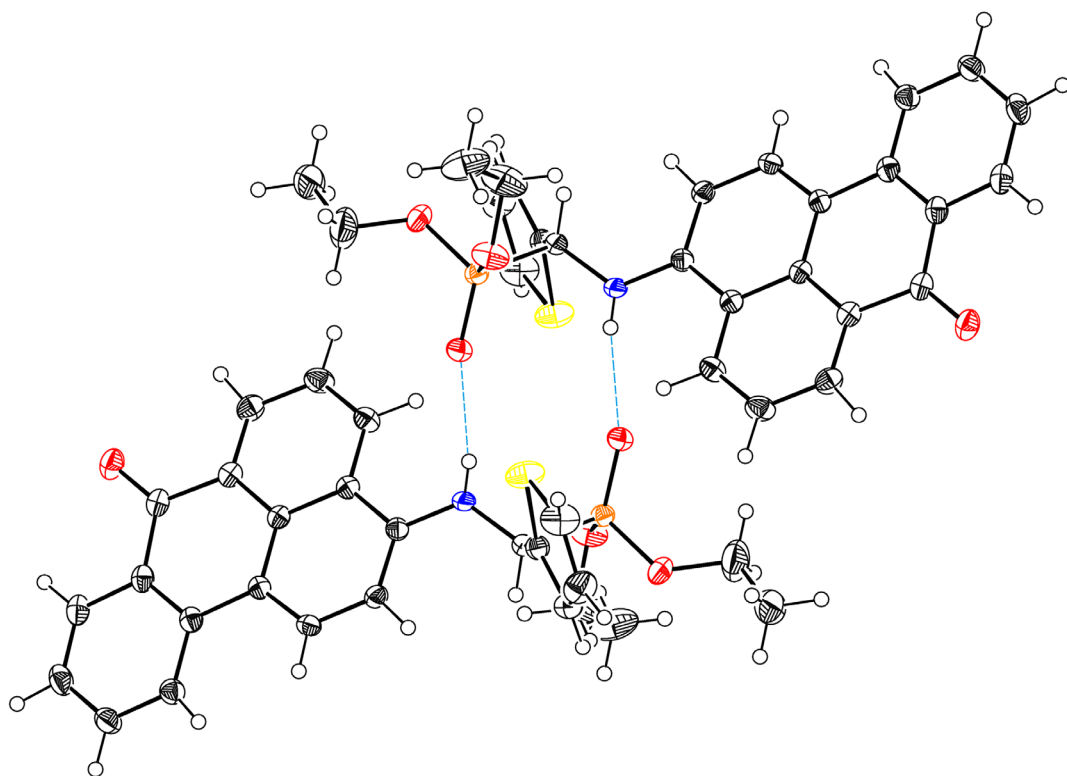


Armands Maļeckis

JAUNU ANTRONA FLUOROFORU SINTĒZE UN ĪPAŠĪBAS

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte
Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūts

Armands Maļeckis

Doktora studiju programmas “Ķīmija, materiālzinātne un tehnoloģijas” doktorants

JAUNU ANTRONA FLUOROFORU SINTĒZE UN ĪPAŠĪBAS

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskā vadītāja
docente, vadošā pētniece *Dr. chem.* JEĻENA KIRILOVA

Konsultants
profesors *Dr. chem.* MĀRIS TURKS

RTU Izdevniecība
Rīga 2025

Maļeckis A. Jaunu antrona fluoroforu sintēze un īpašības. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2025. – 39 lpp.

Publicēts saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-01” 2025. gada 13. februāra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/67.

Promocijas darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projektā Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās” un Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras grantu programmas atbalstu.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

Vāka attēla autors – Armands Maļeckis

<https://doi.org/10.7250/9789934371677>
ISBN 978-9934-37-167-7 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda ķīmijas nozares organiskās ķīmijas apakšnozarē iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2025. gada 17. jūnijā Rīgas Tehniskās universitātes Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultātē, Paula Valdena ielā 3, Rīgā, 272. auditorijā, ar attālinātās pieslēgšanās iespēju *Zoom*: <https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Vadošā pētniece *Dr. chem.* Aiva Plotniece,
Latvijas Organiskās sintēzes institūts, Latvija

Latvijas Zinātņu akadēmijas korespondētājlocekle *Dr. chem.* Māra Jure,
Latvijas Zinātņu akadēmija, Latvija

Asociētais profesors *Dr. chem.* Artis Kinēns,
Latvijas Universitāte, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Armands Maļeckis (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa ar kopsavilkumu latviešu un angļu valodā. Tas ietver sešus zinātniskos oriģinālrakstus. Publikācijas zinātniskajos žurnālos uzrakstītas angļu valodā, to kopējais apjoms, ieskaitot pielikumus, ir 328 lpp.

SATURS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	5
Tēmas aktualitāte.....	5
Pētījuma mērķis un uzdevumi	6
Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti	6
Darba struktūra un apjoms	6
Darba aprobācija un publikācijas	7
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	9
1. Aizvietotu 3-amino-9-nitrobenzantronu sintēze un īpašības.....	9
2. Benzantrona α -aminofosfonātu sintēze un īpašības.....	14
3. Antrahinona α -aminofosfonātu sintēze un īpašības.....	19
4. 3-Tiobenzantronu sintēze un īpašības	23
5. 3-Alkinilbenzantronu sintēze un īpašības	27
SECINĀJUMI	32
LITERATŪRAS SARAKSTS	34

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Fluorescence notiek, kad viela absorbē gaismu un gandrīz uzreiz to atkal izstaro pie garāka viļņa garuma, parasti dažu nanosekunžu laikā. Šī atkārtoti izstarotā gaisma ir ar mazāku enerģiju nekā absorbētā gaisma, kas izraisa pāreju uz garāku viļņa garumu. Izciliem fluorescējošajiem materiāliem raksturīgas unikālas optiskās īpašības, tiem ir augsti absorbcijas koeficienti efektīvai ierosināšanai, ievērojamas Stoksa nobīdes paaugstinātai jutībai, augsti kvantu iznākumi efektīvai gaismas izstarošanai un augsta fotostabilitāte ilgstošai darbībai, kas ir būtiski tādiem lietojumiem kā bioloģiskā attēlveidošana, diagnostikas testi un optiskie sensori, jo fotodegradācijas procesā veidojas nevēlami blakusprodukti, kas var radīt kļūdas mērījumos un samazināt rezultātu precizitāti un ticamību [1].

Starp daudziem poliaromātiskajiem savienojumiem benzantroni (7*H*-benzo[*de*]antracēn-7-oni) ieņem nozīmīgu vietu krāsvielu rūpniecībā, pateicoties to unikālajām īpašībām un daudzveidīgajām lietošanas iespējām. Šīs antrona krāsvielas izceļas ar efektīvu lādiņa pārnesei, ko veicina mijiedarbība starp elektrondonorajām grupām un elektronakceptoru karbonilgrupu aromātiskajā struktūrā. Pateicoties spēcīgajam slāpekļa elektrondonorajam efektam, šī mijiedarbība ir īpaši izteikta slāpekli saturošajos atvasinājumos. Tāpēc 3-amino aizvietotie benzantroni ir izpelnījušies ievērojamu uzmanību un ir plaši pētīti. Piemēram, nukleoofilās aizvietošanas reakcijās, kurās iesaistīti 3-nitrobenzantrons un 3-brombenzantrons ar pirmējiem un otrējiem alifātiskajiem amīniem, tiek iegūti aizvietoti 3-aminobenzantroni. Pētījumi liecina, ka šie savienojumi ir piemēroti polimēru masveida krāsošanai, šķīdros kristālu sistēmu ražošanai un uzrāda nelineārās optiskās (NLO) īpašības [2]–[5]. Papildus tam imīni, kas sintezēti 3-aminobenzantrona kondensācijas reakcijā ar piemērotiem aromātiskiem aldehīdiem, ir efektīvi dažādu metālu katjonu noteikšanai, tos var izmantot arī šķīdros kristālu sistēmās un polimēros kā fluorescējošas krāsvielas un spilgtinātājus [6]–[9]. Kad šie imīni tiek reducēti ar NaBH₄, veidojas amīni, kuriem ir vēl izteiktāka luminiscence nekā sākotnējiem imīniem [10], [11]. 3-Aminobenzantrona acilēšana ar hloroacetilhlorīdu, kam seko hlora atoma nukleoofilā aizvietošana ar amīniem, radot trešējos amīnus vai amonija savienojumus, kas ir ideāli piemēroti dažādiem sensoru lietojumiem [12]–[14]. Līdzīgi, amidinoatvasinājumi ir plaši pētīti un sintezēti, izmantojot Vilsmeijera-Häka tipa reakciju [15]. Šie solvatohromie savienojumi galvenokārt tiek izmantoti konfokālajā lāzera skenēšanas mikroskopijā (KLSM) bioloģiskiem paraugiem [16], [17]. Aromātiskās aizvietošanas reakcijās 3-brombenzantrons ar spirtiem rada fluorescējošus 3-oksibenzantronus, kas tāpat kā amīni un imīni ir piemēroti polimēru un šķīdros kristālu sistēmām [18]. 3-Brombenzantrona Bakvalda-Hartviga aminēšanas reakcijā ar aromātiskiem amīniem, piemēram, fenoksazīnu un fenotiazīnu, tika iegūti savienojumi ar emisiju dziļi sarkanajā/tuvā infrasarkanajā reģionā un termiski aktivētu aizkavēto fluorescenci, kas der izgatavošanai ierīcēm ar kvantitatīvām skābekļa noteikšanas spējām gaisā [19]. Karbazola atvasinājumi savukārt izceļas ar pašregulējošu mehanohromismu, kas palielina to daudzveidību dažādos modernajos lietojumos [20].

Kopumā plašā benzantronu un to atvasinājumu izpēte ne tikai attēlo to iespējamo lietojumu dažādās nozarēs, bet arī izgaismo ceļu, kā attīstīt fluorescences tehnoloģijas un tās daudzveidīgos lietojumus, sākot no materiālzinātnes līdz biomedicīnas pētījumiem.

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis bija jaunu benzantrona un antrahinona atvasinājumu sintēzes metožu izstrāde un to luminiscento īpašību un potenciālo lietojumu izpēte.

Tika definēti šādi uzdevumi:

- 1) izpētīt jaunu benzantrona un antrahinona atvasinājumu sintēzes metodes, izmantojot nukleofilo aromātisko aizvietošanu, Kabačnika-Fildsa un Sonogaširas reakcijas, paplašinot fluorescējošo savienojumu kopu;
- 2) iegūt absorbcijas un emisijas spektrus dažādos šķīdinātājos, izvērtēt molārās ekstinkcijas koeficientus, Stoksa nobīdes un fluorescences kvantu iznākumus iegūto krāsvielu fotofizikālo īpašību visaptverošai izpētei;
- 3) pamatojoties uz fotofizikālajiem parametriem, izvērtēt potenciālos lietojumus.

Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Iepriekšējie pētījumi par benzantrona savienojumiem lielākoties bija veltīti aizvietotu 3-aminobenzantrona atvasinājumu analīzei. Šajā darbā apskatīta citu heteroatomu papildu funkcionālo grupu ievades un konjugācijas virknes pagarināšanas ietekme uz šo savienojumu īpašībām, kas līdz šim nebija izpētīta.

Promocijas darbā, pirmkārt, tika ietverta aizvietotu 3-amino-9-nitrobenzantrona atvasinājumu sintēze; uzmanība tika pievērsta tam, kā papildu elektronakceptorā grupa ietekmē molekulu uzvedību gaismas absorbcijas un izstarošanas procesos. Papildus tika pētīta un salīdzināta jaunu α -amino fosfonātu, kas iegūti no 1-aminoantrahinona un 3-aminobenzantrona, sintēze un īpašības, izpētot to potenciālo bioloģisko aktivitāti un fotofizikālos parametrus. Turklāt pētījumā tika izstrādāta alkil- un aril-3-tiobenzantronu sintēzes metode un izpētīti iegūto savienojumu raksturlielumi, kas atspoguļo to luminiscentās īpašības un struktūras. Visbeidzot, tika pētīta 3-alkinilbenzantronu sintēze un īpašības, mērķējot uz to fluorescences īpašību uzlabošanu.

Kopumā pētījums veicina jaunu antronu atvasinājumu struktūras un īpašību attiecību izpratni un apskata to potenciālo lietojumu tādās jomās kā bioattēlveidošana, nelineārā optika un fluorescences tehnoloģijas.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs ir sagatavots kā tematiski saistītu zinātnisko publikāciju kopa, kas veltīta benzantronu un antrahinonu funkcionalizācijai un to fotofizikālo īpašību analīzei. Promocijas darbā apkopoti seši zinātniskie oriģinālraksti.

Darba aprobācija un publikācija

Promocijas darba galvenie rezultāti publicēti sešos zinātniskajos oriģinālrakstos. Pētījumu rezultāti prezentēti starptautiskajās konferencēs.

Zinātniskās publikācijas

1. **Maļeckis, A.**; Griškjāns, E.; Cvetinska, M.; Savicka, M.; Belyakov, S.; Kirilova, E. Synthesis, Characterization, Spectroscopic Studies and Evaluation of Toxicological Effect on Growth of Wheat Sprouts (*Triticum Aestivum*) of New Benzanthrone α -Aryl- α -Aminophosphonates. *J. Mol. Struct.* **2023**, 1277, 134838. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134838>.
2. **Maļeckis, A.**; Cvetinska, M.; Griškjāns, E.; Mežaraupe, L.; Kirjušina, M.; Pavlova, V.; Kirilova, E. Novel Anthraquinone α -Aryl- α -Aminophosphonates: Synthesis, Spectroscopy and Imaging by Confocal Laser Scanning Microscopy of Trematode *Opisthioglyphe Ranae*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2023**, 444, 114918. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114918>.
3. **Maļeckis, A.**; Cvetinska, M.; Puckins, A.; Osipovs, S.; Sirokova, J.; Belyakov, S.; Kirilova, E. Synthesis and Properties of New 3-Heterylamino-Substituted 9-Nitrobenzanthrone Derivatives. *Molecules* **2023**, 28 (13), 5171. <https://doi.org/10.3390/molecules28135171>.
4. **Maļeckis, A.**; Cvetinska, M.; Griškjāns, E.; Dmitrijevs, K.; Traskovskis, K.; Belyakov, S.; Kirilova, E. Benzanthrone Sulfides: Synthesis, Solvatochromism Characterization and Analysis of Experimental Photophysical Parameters and Theoretical Calculations. *Dyes and Pigments* **2023**, 219, 111599. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111599>.
5. **Maļeckis, A.**; Cvetinska, M.; Kirjušina, M.; Mežaraupe, L.; Kecko, S.; Gavarāne, I.; Kiyan, V.; Lider, L.; Pavlova, V.; Savicka, M.; Belyakov, S.; Kirilova, E. A Comparative Study of New Fluorescent Anthraquinone and Benzanthrone α -Aminophosphonates: Synthesis, Spectroscopy, Toxicology, X-Ray Crystallography, and Microscopy of *Opisthorchis Felineus*. *Molecules* **2024**, 29 (5), 1143. <https://doi.org/10.3390/molecules29051143>.
6. **Maļeckis, A.**; Cvetinska, M.; Griškjāns, E.; Kirilova, E. Exploring Dual Solvatochromic Traits in Novel Fluorescent Benzanthrone Ethynyl Derivatives. *J. Solution. Chem.* **2024**. <https://doi.org/10.1007/s10953-024-01363-x>.

Citas tēmai atbilstošas publikācijas, kas nav iekļautas promocijas darbā

1. **Maļeckis, A.**; Griškjāns, E.; Cvetinska, M.; Kirilova, E. 3-(Phenylethynyl)-7H-Benzo[de]Anthracen-7-One. *Molbank* **2022**, 2022 (3), M1442. <https://doi.org/10.3390/M1442>.
2. Olipova, M.; **Maleckis, A.**; Puckins, A.; Kirilova, A.; Romanovska, E.; Kirilova, E. Spectroscopic Investigation of New Benzanthrone Luminescent Dyes. *Bulgarian Chemical Communications* 2022, 54 (3), 253–257. <https://doi.org/10.34049/bcc.54.3.F006>.

Konferences, kurā prezentēti pētījumu rezultāti

1. Kirilova, J.; **Maleckis, A.**; Puckins, A.; Kirilova, A.; Grigorjeva, T. (2022). Spectroscopic Investigation of New Benzanthrone Luminescent Dyes. *8th International Conference on New Trends in Chemistry*, Istanbul, Turkey, p. 57. <https://icntcconference.com/wp-content/uploads/2024/06/ICNTC-2022-ABSTRACT-BOOK.pdf>.
2. Sirokova, J.; **Maleckis, A.**; Kirilova, J. (2023). Effect of the Nitro Group on Nucleophilic Substitution in Benzanthrone. *The 65th International Scientific Conference of Daugavpils University*, Daugavpils, Latvia, p. 21. https://dukonference.lv/files/Tezes_65.konf_publicesanai_gala_versija.pdf.
3. **Maļeckis, A.**; Griškjāns, E.; Cvetinska, M.; Kirilova, E. (2023). Synthesis and Examination of Photophysical Properties of Benzanthrone Ethynyl Derivatives. *The 65th International Scientific Conference of Daugavpils University*, Daugavpils, Latvia, p. 23. https://dukonference.lv/files/Tezes_65.konf_publicesanai_gala_versija.pdf.
4. Kirilova, J.; Savicka, M.; Kirilova, A.; **Maleckis, A.**; Grigorjeva, T. (2023). Study of the Toxicity of Benzanthrone Luminescent Dyes. *9th International Conference On New Trends in Chemistry*, Istanbul, Turkey, p. 43. <https://icntcconference.com/wp-content/uploads/2024/06/9th-ICNTC-BOOK-OF-ABSTRACTS.pdf>.
5. **Maļeckis, A.**; Kirilova, E. (2024). Advancements in Fluorescent α -aminophosphonates. *The 66th International Scientific Conference Of Daugavpils University*, Daugavpils, Latvia, p. 13. https://dukonference.lv/files/Tezes_66_konf_2024_gala.pdf.

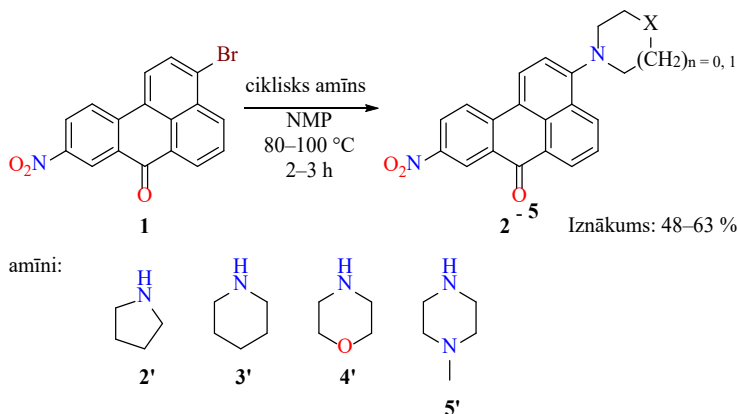
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

Antronu atvasinājumi ir kļuvuši ievērojami ar savām izcilajām luminiscentajām īpašībām un regulējamu fluorescences emisiju, kas ļauj tos izmantot dažādās jomās. Atzīstot to potenciālu, pēdējos gados ir pieaudzis pētījumu skaits, kas vērsti uz antronu atvasinājumu sintēzi un funkcionalizēšanu. Šī pieaugošā interese izriet no vajadzības izpētīt jaunas molekulārās struktūras ar uzlabotām optiskajām īpašībām specifiskiem nolūkiem, lai apmierinātu mainīgos tehnoloģiskos un zinātniskos izaicinājumus. Līdz ar to bija nepieciešami papildu pētījumi, lai noskaidrotu antrona atvasinājumu struktūru un īpašību sakarības un izstrādātu efektīvas sintētiskās stratēģijas, lai paplašinātu to lietojamību, atklātu pilnu antronu atvasinājumu potenciālu un veicinātu inovācijas fluorescences materiālzinātnē.

Promocijas darba galvenais mērķis ir jaunu benzantrona un antrahinona fluoroforu sintēze, papildināta ar plašiem fotofizikālo īpašību mērījumiem un to potenciālo lietojumu noteikšanu.

1. Aizvietotu 3-amino-9-nitrobenzantronu sintēze un īpašības

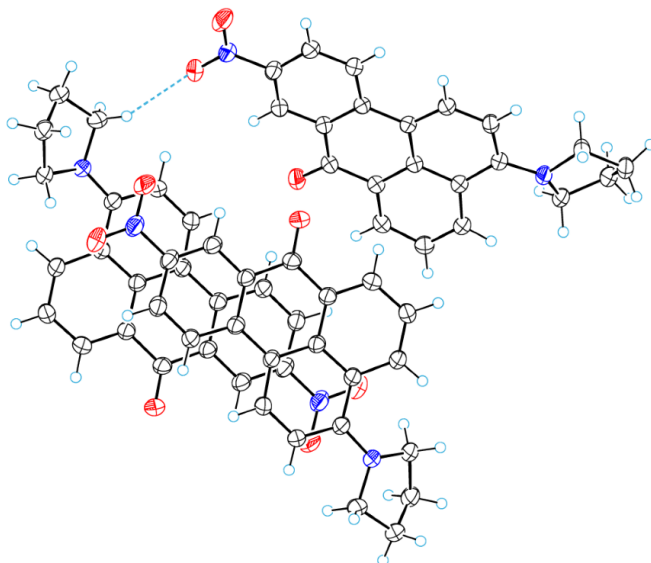
Benzantrona krāsvielām novērotā fluorescence galvenokārt rodas ierosinātā stāvoklī iekšmolekulārās lādiņa pārnese (ILP) dēļ. Tas notiek, pateicoties mijiedarbībai starp elektrondonorām grupām un elektronakceptoru karbonilgrupu benzantrona aromātiskajā sistēmā (D- π -A arhitektūras tips). Ievērtības cienīgi ir aizvietotie 3-aminobenzantrona atvasinājumi, kas demonstrē nelineārās optiskās īpašības [21]; ar nitrogrupas pievienošanu būtiski uzlabojot to nelineārās optiskās (NLO) īpašības [22]. Tādēļ bija interesanti izpētīt papildu elektronakceptoras grupas ietekmi uz aizvietoto 3-aminobenzantrona atvasinājumu fotofizikālajām īpašībām.



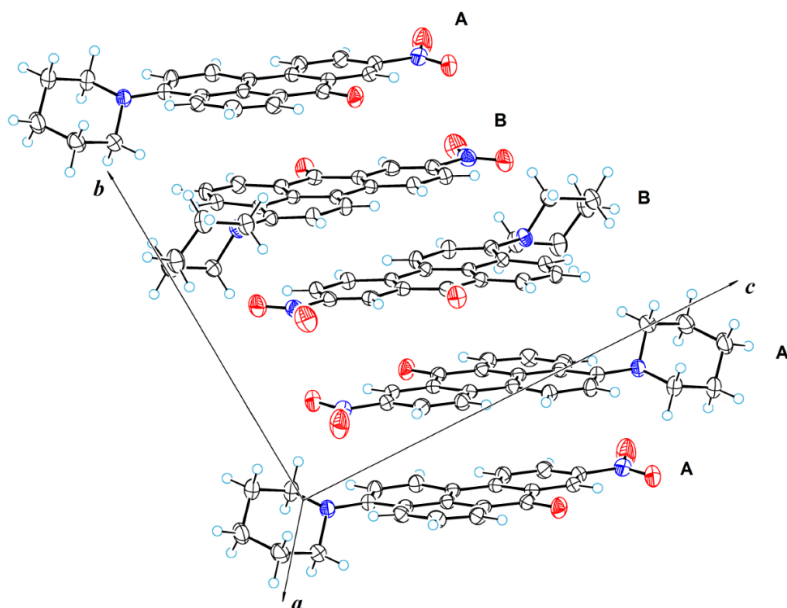
1. shēma. Aizvietotu 3-amino-9-nitrobenzantrona atvasinājumu 2–5 sintēze.

Šim mērķim komerciālais 3-brombenzantrons tika nitrēts ar nitrējošo maisījumu ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (4:1/ v:v)) ledus etiķskābē saskaņā ar iepriekš publicētu pētījumu, lai elektrofilās aizvietošanās reakcijā iegūtu savienojumu **1** [23], kas pēc tam stājās sekojošā nukleofilās aromātiskās aizvietošanas reakcijā ar cikliskiem amīniem 1-metilpirolidīn-2-onā (NMP), kā parādīts 1. shēmā. Salīdzinot ar atbilstošo aizvietošanas reakciju nenitrētam 3-brombenzantronam, kur reakcija norit amīnos bez papildu šķīdinātāja, broma atomu aizvietošana nitroatvasinājumā **1** notiek zemākā temperatūrā (80–100 °C pret 86–138 °C) un ātrāk (2–3 stundas pret 8 stundām). Paaugstinātā reaģētspēja izriet no spēcīgā elektronakceptorā nitrogrupas rakstura, kas ievērojami samazina elektronu blīvumu benzantrona C(3) atoma pozīcijā, veicinot nukleofīlo uzbrukumu. Tā rezultātā mērķproduktu **2–5** iznākumi bija vidēji par 10 % augstāki, salīdzinot ar analogiem savienojumiem bez nitrogrupas [2]. Šie iegūtie savienojumi cietā stāvoklī ir tumši sarkanā krāsā un izrāda intensīvu luminiscenci šķīdumos.

Šo savienojumu struktūras tika apstiprinātas un noraksturotas, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopiju (*FTIR*), ^1H , ^{13}C kodolu magnētiskās rezonanses (KMR) spektroskopiju, 2D-KMR (*COSY* un *HSQC*) spektroskopiju un augstas izšķirtspējas masas spektrometriju. Papildus tam, izmantojot lēnās iztvaicēšanas tehniku, tika iegūti savienojumu **2** un **3** kristāli. Rentgenstaru kristalogrāfiskās analīzes rezultātā tika novērota ūdeņraža saišu klātbūtne abos savienojumos un π - π mijiedarbības, kas noved pie molekulu pakošanas (1. un 2. attēls). Rentgenstaru kristalogrāfiskā analīze visiem šajā darbā minētajiem savienojumiem tika veikta sadarbībā ar *Dr. sc. phys.* Sergeju Beļakovu.



1. attēls. Savienojuma **2** molekulu pakojums kristālā ar N–O $\cdots$ H–C ūdeņraža saitēm.



2. attēls. Savienojuma **3** molekulārā sakārtojuma perspektīvais skats.

Iegūtajām krāsvielām ir izcilas luminiscences īpašības dažādos organiskajos šķīdinātājos. Saistībā ar faktu tika pētītas sintezēto atvasinājumu fotofizikālās īpašības, iegūstot absorbcijas un emisijas spektrus septiņos organiskajos šķīdinātājos (benzolā, etilacetātā (EtOAc), hlboroformā (CHCl_3), acetonā, etanolā (EtOH), *N,N*-dimetilformamīdā (DMF) un dimetilsulfoksīdā (DMSO)) ar plašu polaritāšu variāciju (1. tabula). Iegūtie spektrālie dati apkopoti 1. un 2. tabulā, 3. attēlā vizuāli parādīti savienojuma **3** UV–Vis absorbcijas un fluorescences emisijas spektri dažādos organiskajos šķīdinātājos.

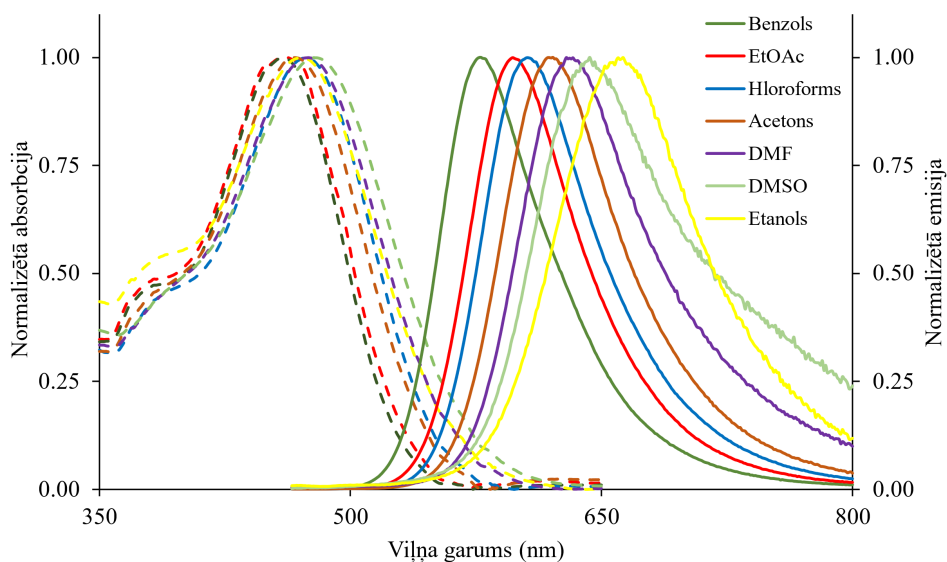
1. tabula

Izmantoto šķīdinātāju empīriskās polaritātes vērtības $E_T(30)$ [24]; savienojumu **2–5** absorbcijas maksimumi (nm) un molārās absorbcijas koeficientu logaritmiskās vērtības organiskajos šķīdinātājos (koncentrācija 10^{-5} M)

Šķīdinātājs	$E_T(30)$	Absorbcija λ_{abs} , nm; (lgε)			
		2	3	4	5
Benzols	34,3	498 (3,94)	460 (4,55)	447 (4,47)	453 (4,26)
EtOAc	38,1	493 (3,92)	459 (4,53)	447 (4,49)	454 (4,15)
Hloroforms	39,1	505 (4,01)	474 (4,62)	449 (4,56)	462 (4,26)
Acetons	42,2	512 (4,08)	467 (4,51)	448 (4,60)	462 (4,11)
Etanols	51,9	526 (3,97)	471 (4,50)	449 (4,49)	455 (3,99)
DMF	43,2	519 (4,18)	475 (4,50)	460 (4,54)	467 (4,17)
DMSO	45,1	531 (4,06)	478 (4,49)	466 (4,43)	472 (4,11)

Savienojumu **2–5** emisijas maksimumi (nm) un Stoksa nobīdes organiskajos šķīdinātājos
(koncentrācija 10^{-5} M)

Šķīdinātājs	Emisija λ_{em} , nm un Stoksa nobīdes, cm^{-1}							
	2		3		4		5	
Benzols	584	2957	578	4438	570	4564	574	4653
Hloroforms	613	3489	606	4596	592	4827	598	4923
EtOAc	598	3562	598	5064	592	5380	592	5135
Acetons	621	3428	620	5284	612	5479	612	5305
Etanols	661	3882	661	6103	652	5981	645	6474
DMF	630	3395	632	5230	624	6935	622	5336
DMSO	641	3231	643	5368	650	5713	634	5413



3. attēls. Savienojuma **3** normalizēti UV-Vis absorbcijas un fluorescences emisijas spektri dažādos organiskajos šķīdinātājos.

Atvasinājums **2** absorbē gaismu 498–531 nm diapazonā un parāda batohromo nobīdi par 33 nm, skatot no nepolārā benzola uz polāro DMSO, savukārt amīni **3** un **5** absorbē īsākā viļņu garuma diapazonā, precīzi, 453–478 nm, un parāda mazāku batohromo nobīdi, kas ir 18–19 nm.

Iepriekš iegūtais nenitrētais pirolidīna atvasinājums demonstrē absorbciju visplašākajā viļņu garuma spektrā (525–558 nm), salīdzinot ar visiem pārējiem pētītajiem savienojumiem [3]. Iepriekšējā gadījumā stiprāka mijiedarbība starp donoru un akceptoru grupām izraisa elektroniskās pārejas enerģijas pazemināšanos un lādiņa pārnesei palielināšanos pēc fotona absorbcijas. Savienojuma **2** absorbcijas joslas hipsohromā nobīde un absorbcijas maksimālās vērtības samazināta jutība pret šķīdinātāja polaritāti liecina par intramolekulārās lādiņa

pārneses (ILP) rakstura samazināšanos elektroniskajā pārejā. Tādējādi elektronegatīvās nitrogrupas iekļaušana molekulā rada konkurenci starp šo aizvietotāju un molekulas karbonilgrupu, kas rezultējās jaunā elektronu blīvuma sadalījumā pamata stāvoklī.

Salīdzinot ar nenitrētajiem amīniem, savienojumi **2–5** uzrāda stiprāku absorbciju; vidējais lge ir 4,30 savienojumiem **2–5**, savukārt nenitrētajiem analogiem tas ir ap 4,19. Sintezēto atvasinājumu luminiscences maksimālās vērtības batohromā nobīde (no benzola uz DMSO) ir līdzīga nenitrēto atvasinājumu batohromajai nobīdei – 60–85 nm.

Nitrētie savienojumi **2** un **3** parāda absorbcijas maksimālās vērtības nobīdi uz garākiem viļņu garumiem, kas ir no 15 nm līdz 35 nm, salīdzinot ar to nenitrētajiem analogiem, tomēr to emisijas maksimālās vērtības parāda nobīdi uz īsākiem viļņu garumiem, kas ir no 3 nm līdz 14 nm, salīdzinot ar monoaizvietoto atvasinājumu luminiscences spektriem. Rezultātā nitrēto atvasinājumu spektru Stoksa nobīdes ir samazinātas, salīdzinot ar nenitrēto atvasinājumu nobīdēm.

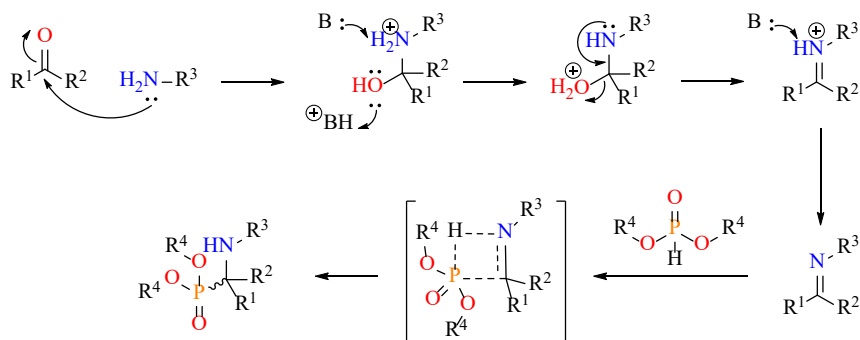
2. Benzantrona α -aminofosfonātu sintēze un īpašības

α -Aminofosfonāti ir analogi aminoskābēm ($\text{N-C-PO}_3\text{H}_2$ un $\text{N-C-CO}_2\text{H}$ strukturālie fragmenti attiecīgi) un tādējādi uzrāda dažādas bioloģiskās aktivitātes, jo spēj inhibēt fermentus, kas iesaistīti aminoskābju metabolismā, darbojoties kā antagonisti [25]. Tāpēc jauni α -aminofosfonāti tiek pētīti kā potenciālie antibiotiskie [26], pretsēnīšu [27] un ķīmijterapeitiskie līdzekļi [28], herbicīdi [29] un neiromodulatori [30]. Papildus tam šos savienojumus var potenciāli izmantot kā antioksidantus [31], sorbentus [32], [33], korozijas inhibitorus [34] un smērvielu piedevas [35].

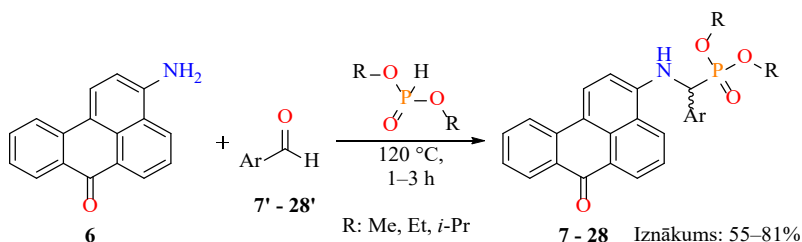
Lai gan α -aminofosfonātu atvasinājumiem ir plašas lietojuma iespējas, šādi fluorescējoši savienojumi ir maz pētīti, pētījumi ir veikti tikai ar benzola, naftalīna, antracēna un pirēna atvasinājumiem [36]–[40].

Nemot vērā iepriekš minēto, tika secināts, ka ir nepieciešams sintezēt un izpētīt 3-aminobenzantrona α -aril- α -aminofosfonātu atvasinājumu īpašības.

Sintētiski α -aminofosfonāti parasti tiek iegūti Kabačnika-Fīldsa reakcijā. Tā ir savienošanās reakcija starp karbonilsavienojumu – ketonu vai aldehīdu, amīnu un fosfonātu (saukts arī par fosfītu) (2. shēma). Kopš šīs sintētiskās pieejas atklāšanas ir ieviestas vairākas modifikācijas, kurās izmanto katalizatorus, dehidratējošos aģentus, jonu šķīdumus un mikroviļņu starojumu [41]. Vispirms sākotnējais savienojums **6** tika sintezēts, reducējot 3-nitrobenzantronu ar nātrija sulfīdu, kas savukārt tika iegūts, nitrējot komerciāli pieejamo benzantronu, kā aprakstīts iepriekšējos pētījumos [42]. Tad tika izvēlēta ērtākā un efektīvākā metode – vienpakāpes reakcija bez katalizatora un atsevišķa šķīdinātāja. Dialkilmfosfonāts tiek izmantots gan kā reaģents, gan kā šķīdinātājs. 120 °C temperatūrā reakcijas rezultātā tika iegūti oranžas – sarkanas krāsas savienojumi ar 55–81 % iznākumu (3. shēma). Tādējādi tika iegūti 22 savienojumi – neliela bibliotēka (3. tabula), rezultātā izpētot gan aromātiskā aizvietotāja rakstura (ar elektronakceptorām un elektrondonorām grupām dažādās pozīcijās benzola gredzenā un citas dabas aizvietotāju – 2-tienilatvasinājumus) pie alfa oglekļa, gan fosfonāta grupas aizvietotāju (metil-, etil- un izopropil-) ietekmi uz jauno benzantrona fluoroforu īpašībām.



2. shēma. Piedāvātais Kabačnika-Fīldsa reakcijas mehānisms [43].



3. shēma. Benzantrona α -amino fosfonātu **7 – 28** atvasinājumu sintēze.

3. tabula

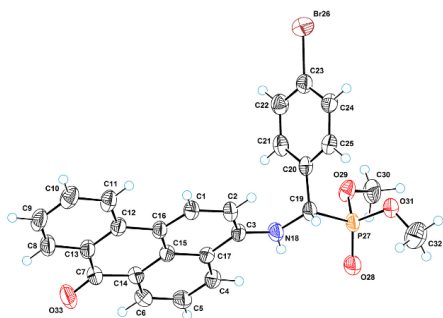
Iegūto savienojumu **7–28** struktūras.

R \ Ar	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₄ - (4-Me)	C ₆ H ₄ - (4-F)	C ₆ H ₄ - (4-Cl)	C ₆ H ₄ - (4-Br)	C ₆ H ₄ - (4-SMe)	C ₆ H ₄ - (4-OMe)	C ₆ H ₄ - (2-OMe)	C ₆ H ₃ - (3-CN-4-F)	2-tienil
Me	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Et	17	18	19	20	–	–	–	21	–	22
<i>i</i> -Pr	23	24	25	–	–	–	26	27	–	28

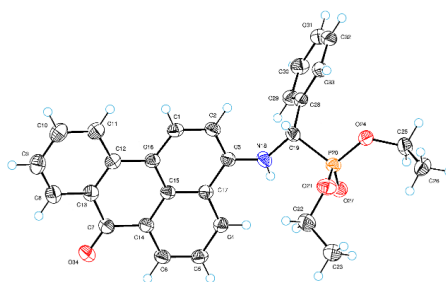
FTIR, ^1H -, ^{13}C - un ^{31}P -KMR spektri un masas spektrometriskā analīze apstiprina iegūto savienojumu struktūras. Benzantrona α -amino fosfonātu rentgenstaru kristalogrāfiskais pētījums papildus sniedza ieskatu šo savienojumu molekulārajā izkārtojumā un starpmolekulārajās mijiedarbībās kristāliskajā stāvoklī (4.–7. attēli). Visu molekulu struktūrās ir asimetrisks oglekļa atoms, tomēr to kristālstruktūrās ir ahirālas, tādēļ šie savienojumi ir īsti racemāti. Savienojuma **17** kristālstruktūrā starp benzantrona sistēmām pastāv spēcīgas π - π mijiedarbības. Savukārt savienojumu **22** un **23** kristālstruktūrās pastāv spēcīgas starpmolekulāras $\text{NH}\cdots\text{O}$ tipa saites. Savienojums **11** izceļas ar spēcīgu iekšmolekulāru $\text{NH}\cdots\text{O}$ ūdeņraža saiti starp aminogrupu un dimetilfosfonātu, kas veido papildu pieclocēkļu ciklu.

Savienojumu **7–17** un **23** absorbcijas un emisijas spektri tika iegūti šķīdinātajos ar dažādu polaritāti, lai izpētītu iegūto savienojumu fotofizikālās īpašības. Visas pārbaudītās krāsvielas uzrādīja fluorescenci un nozīmīgu solvatohromisko uzvedību, izstarojot gaismu no zaļas heksānā līdz sarkanai etanolā. Fenilgrupas aizvietotāji, aromātiskā aizvietotāja daba (fenil- vai tienil-) pie α -oglekļa, kā arī fosfonāta alkilgrupu veids (metil-, etil- vai izopropil-) kopumā neietekmē iegūto hromoforu fotofizikālās īpašības. Pirmais izņēmums ir savienojums **23** ar apjomīgām izopropilgrupām – tā nedaudz paaugstinātie molārie absorbcijas koeficienti (4,60 (benzolā) un 4,65 (DMSO), logaritmiskā vērtība), salīdzinot ar savienojumiem **7** (4,10 (benzolā), 4,08 (DMSO)), **17** (4,05 (benzolā) un 4,03 (DMSO)), liecina par izteiktāku elektromagnētiskā starojuma absorbciju. Otrs izņēmums ir savienojums **15** ar spēcīgām elektronakceptorām grupām pie benzola gredzena, kas samazina ekstinkcijas koeficientus un

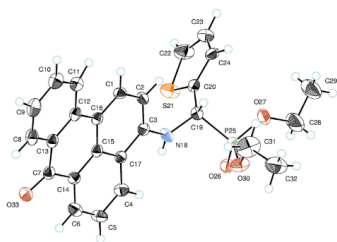
kvantu iznākumus. Kā piemēru izmantojot savienojumu **11**, ir novērots, ka benzantrona α -aminofosfonāti šķīdumos uzrāda plašas joslas absorbciju aptuveni starp 458 nm un 500 nm un emisiju no 534 nm (heksānā) līdz 636 nm (etanolā) (8. attēls), kas attiecīgi rezultējas 42 nm un 102 nm batohromiskās nobīdēs. Tas liecina, ka polaritātes efekts uz fluorescenci ir izteiktāks nekā uz absorbciju. Lielākā Stoksa nobīde 4963 cm^{-1} starp pārbaudītajām krāsvielām tika novērota savienojumam **16** etanolā. Iepriekš pētīti benzantrona amidīni absorbē diapazonā no 410 nm līdz 495 nm [15], [44], absorbējot īsāku viļņu garumu apgabalā. Savukārt 3-aizvietoto benzantrona aminoatvasinājumu absorbcija ir diapazonā no 430 nm līdz 520 nm [2], [10], absorbējot garāku viļņu garumu apgabalā. Tādējādi benzantrona aminogrupa, kurai pievienota fosforilgrupa (savienojumi **7–28**), izrāda nedaudz vājāku donorefektu nekā alkilaminogrupa, bet spēcīgāku nekā amidinogrupa.



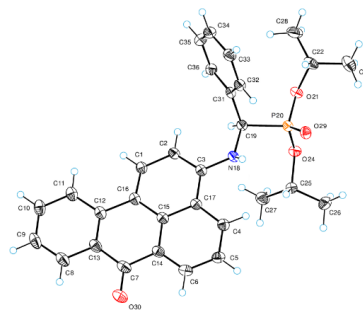
4. attēls. Savienojuma **11** ORTEP diagramma. Monoklīnā singonija.



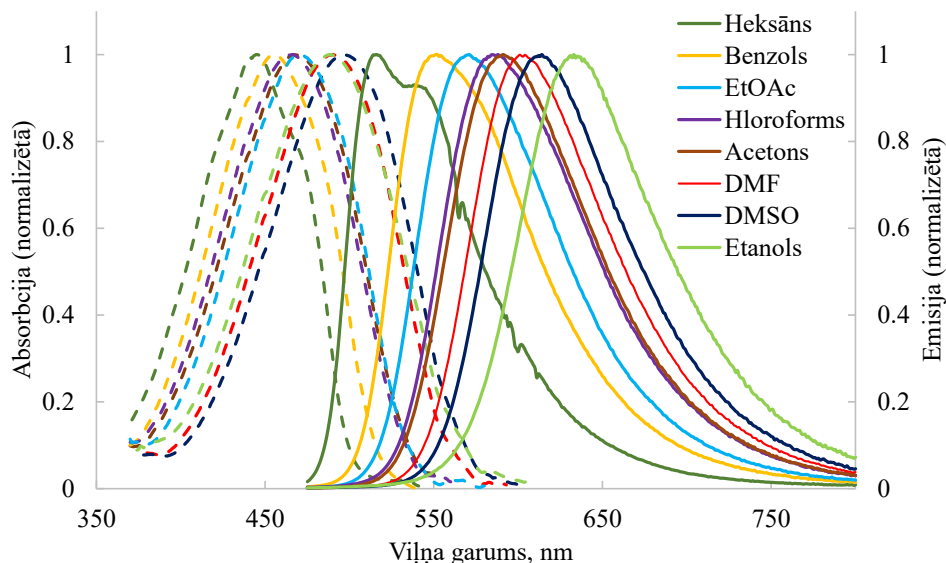
5. attēls. Savienojuma **17** ORTEP diagramma. Rombiskā singonija.



6. attēls. Savienojuma **22** ORTEP diagramma. Monoklīnā singonija.



7. attēls. Savienojuma **23** ORTEP diagramma. Triklīnā singonija.



8. attēls. Savienojuma **11** normalizēti UV-Vis absorbcijas un fluorescences emisijas spektri dažādos organiskajos šķīdinātājos.

Izmantojot luminiscējošas krāsvielas, kas jutīgas uz vides polaritāti, bioloģisko sugu iekrāsošana konfokālajā lāzera skenējošajā mikroskopijā kļūst arvien efektīvāka. Fosforilgrupas klātbūtne molekulā palielina savienojumu lipofilitāti, tādējādi uzlabojot to spēju saistīties ar audiem, tāpēc benzantrona krāsvielas **12** un **15** tika izmantotas trematodes *Opisthorchis felineus* parazitā bioattēlošanai (9. attēls). Šīs sugas parazitā izpēte un analīze ir svarīga, jo tie inficē dažādu zīdītāju, tostarp cilvēku, aknas [45].



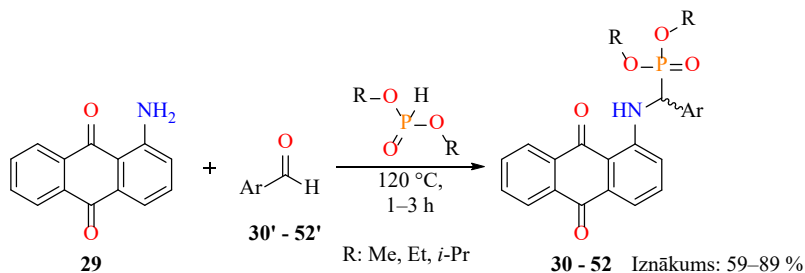
9. attēls. Pieaugušais *Opisthorchis felineus*, kas iekrāsots ar pētītajām krāsvielām: (A) – **12**; (B) – **15**.

Lai novērtētu iegūto savienojumu toksicitāti un aromātiskā aizvietotāja pie α -oglekļa atoma ietekmi, tika veikti kviešu dīgstu morfoloģijas, elektrolītu noplūdes, malondialdehīda un pigmentu kvantificēšanas eksperimenti. Tika izmantoti savienojumi ar vienādiem fosfonātgrupas aizvietotājiem ($R = Me$) un dažādām aromātiskajām grupām (Ar) – fenilgrupa bez aizvietotājiem (**7**), fenilgrupa ar halogēna atomu, bromu, para-pozīcijā (**11**) un tienilgrupu (**16**). Kopumā benzantrona α -aminofosfonāti uzrāda dažāda līmeņa toksisko efektu – fitotoksicitāte svārstās no 37 % (**7**) līdz 83 % (**16**) atkarībā no koncentrācijas un aromātiskā aizvietotāja pie α -oglekļa atoma. Parazītisko sugu iekrāsošana un toksikoloģija tika veikta sadarbībā ar Daugavpils Universitātes Dzīvības zinātņu un tehnoloģiju institūta pētniekiem.

Termiskā stabilitāte nosaka, vai savienojums var ilgtermiņā izturēt praktiskajā lietojumā nepieciešamos temperatūras apstākļus. Tā tika pārbaudīta, izmantojot savienojuma **17** piemēru, izmantojot diferenciālo termisko analīzi (DTA) un termogravimetrijas (TG) metodi. Saskaņā ar TG līkni termiskā degradācija notiek divos galvenajos posmos – starp 270–330 °C (rezultējoties aptuveni 20 % masas zudumā) un starp 630–950 °C (rezultējoties aptuveni 30 % masas zudumā). Kopumā analizējamais savienojums uzrāda termisko stabilitāti līdz aptuveni 270 °C, kad paraugs zaudē 5 % no sākotnējās masas un tā stabilitāte ir salīdzināma ar iepriekš pētītajiem benzantrona aminoatvasinājumiem. Lai izvērtētu aizvietotāju ietekmi uz savienojumu termisko stabilitāti, pētījumu būtu vērts turpināt.

3. Antrahinona α -aminofosfonātu sintēze un īpašības

Ņemot vērā ierobežoto pētījumu skaitu par fluorescentajiem α -aminofosfonātu atvasinājumiem, tika pieņemts lēmums spert soli tālāk un iegūt antrahinona savienojumus, lai tos salīdzinātu ar līdzīgiem benzantrona savienojumiem. Antrahinona atvasinājumi ir plaši pētīti kā fluorescenti sensori [46], emiteri un šūnu attēlveidošanas aģenti [47], [48]. Atsevišķiem antrahinona atvasinājumiem piemīt medicīniskas īpašības – antibiotiskās, antiparazitārās, insekticīdās, fungicīdās un pretvīrusu; tos var izmantot arī kā ķīmijterapijas līdzekļus [49], [50]. Antrahinona α -aminofosfonāti līdz šim nebija iegūti. Sintēze (4. shēma) tika veikta benzantroniem (2. nodaļa) identiskos apstākļos. Sintezēto savienojumu struktūras apkopotas 4. tabulā.



4. shēma. Antrahinona α -aminofosfonātu **30 – 52** atvasinājumu sintēze.

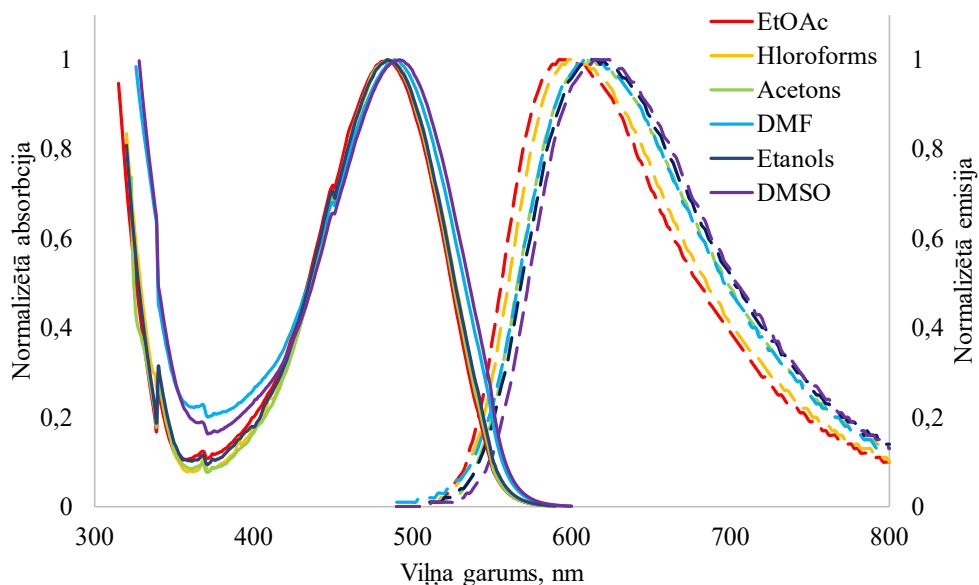
4. tabula

Iegūto savienojumu **30–52** struktūras

R \ Ar	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₄ - (4-Me)	C ₆ H ₄ - (4-F)	C ₆ H ₄ - (4-Cl)	C ₆ H ₄ - (4-Br)	C ₆ H ₄ - (4-SMe)	C ₆ H ₄ - (4-OMe)	C ₆ H ₄ - (2-OMe)	C ₆ H ₃ - (3-CN-4-F)	2-tienil
Me	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Et	40	41	42	43	–	–	44	45	–	–
<i>i</i> -Pr	46	47	48	49	–	–	50	51	–	52

Šķīdumos antrahinona α -aril- α -aminofosfonāti absorbē gaismu ar maksimumiem ap 465–488 nm ar nelielu batohromo nobīdi no benzola uz DMSO šķīdumu (5–8 nm) pretstatā neaizvietotajam savienojumam **29**, kuram absorbcijas maksimuma batohromā nobīde starp heksāna un etanola šķīdumiem ir 30 nm. Visi pētītie savienojumi fluorescē. Emisijas spektru maksimumi ir no 585 nm (EtOAc) līdz 628 nm (DMSO), sasniedzot fluorescences batohromo nobīdi līdz pat 30 nm. Šķīdinātāja polaritātes efekts uz fluorescenci ir daudz izteiktāks nekā uz absorbciju. Var secināt, ka šķīdinātāja polaritātes ietekme uz absorbcijas un emisijas viļņu garuma maksimumiem ir izteiktāka benzantrona savienojumiem **7–28**. Novērojams ir arī tas, ka fluorescences kvantu iznākumi ir augstāki analogiem benzantrona savienojumiem **11**, **12** un **15** (0,10–0,57) nekā antrahinona atvasinājumiem **34**, **35** un **38** (< 0,01–0,14).

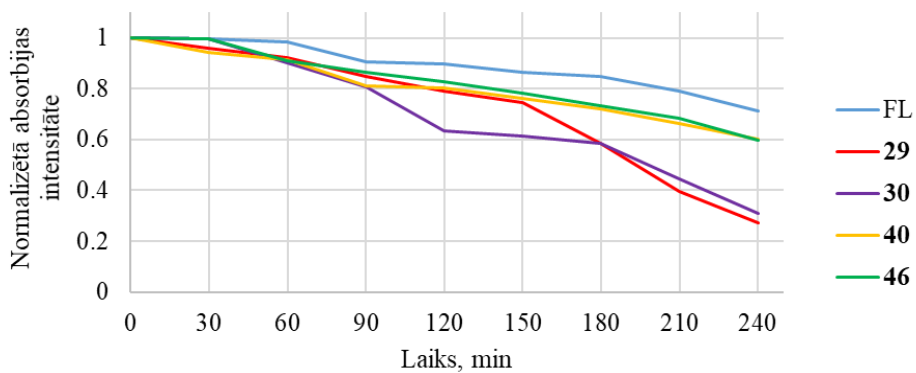
Lai iegūtu dziļāku izpratni par jauno krāsvielu fotostabilitāti, tika veikts fotoizbalēšanas tests vielas etanola šķīdumam (koncentrācija 10^{-4} M). Lai noskaidrotu fosfonātgrupas aizvietotāju R ietekmi uz savienojumu fotostabilitāti, eksperiments tika veikts savienojumiem ar metil- (**30**), etil- (**40**) un izopropilgrupām (**46**) un vienu un to pašu aromātisko aizvietotāju (fenilgrupu) pie α -oglekļa atoma. Rezultāti tika salīdzināti ar izejvielas, 1-aminoantrahinona (**29**) un plaši izmantotas testēšanas krāsvielas fluoresceīna (FL) fotostabilitātes datiem (11. attēls). Pēc četrus stundu apstarojuma fluoresceīns saglabāja 71 % no sākotnējās absorbcijas, savukārt savienojums **30** saglabāja tikai 27 %. Savienojumi ar etil- (**40**) un izopropilgrupām (**46**) uzrādīja visaugstāko fotostabilitāti ar absorbcijas samazinājumu par 40 %. Šie rezultāti liecina, ka sintezētās krāsvielas uzrāda lielāku fotostabilitāti, salīdzinot ar neaizvietotu amīnu **29**.



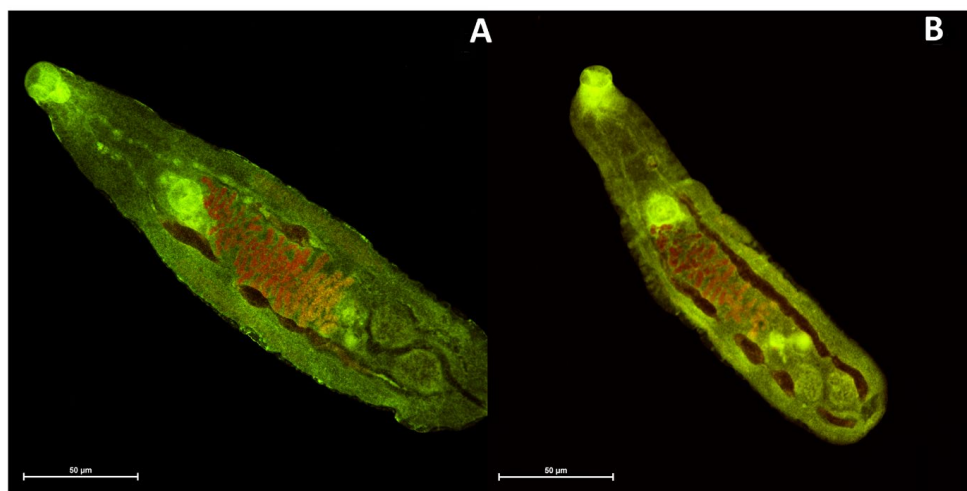
10. attēls. Savienojuma **49** normalizēti UV-Vis absorbcijas un fluorescences emisijas spektri dažādos organiskajos šķīdinātājos.

Antrahinona α -aril- α -amino-fosfonāti ar elektrondonoro grupu pie benzola gredzena (4-tiometil-) **35** un stiprām elektronakceptorām grupām (3-ciāno-4-fluor-) **38** tika lietoti parazīta *Opisthorchis felinus* iekrāsošanai (12. attēls). Pamatojoties uz sākotnējiem datiem, benzantrona krāsvielas **12** un **15** ar tiem pašiem aizvietotājiem attiecīgi nodrošināja nedaudz skaidrāku parazīta struktūras un muskulatūras vizualizāciju. Tādējādi var secināt, ka benzantrona krāsvielas **12** un **15** ir efektīvākas *Opisthorchis felinus* parazītu vizualizēšanai nekā antrahinona krāsvielas **35** un **38**. To var izskaidrot ar lipofīlāku benzantrona dabu, kas būtiski ietekmē šo bioloģisko objektu vizualizāciju. Krāsviela **49** tika izmantota arī tāpēc, lai iekrāsotu Eirāzijā izplatītu dzīvnieku parazītu – *Opisthioglyphe ranae* [51] (13. attēls). Kopumā

visas pārbaudītās krāsvielas – **12, 15, 35, 38** un **49** – uzrādīja labus sākotnējos rezultātus un ir piemērotas detalizētai un ātrai bioattēlu iegūšanai.



11. attēls. Normalizētas absorbcijas intensitātes atkarība no apstarošanas laika pie 365 nm fluoresceīnam (FL) un savienojumiem **29, 30, 40** un **46**.



12. attēls. Pieaugušais *Opisthorchis felineus*, kas iekrāsots ar krāsvielām: (A) – **35**; (B) – **38**.

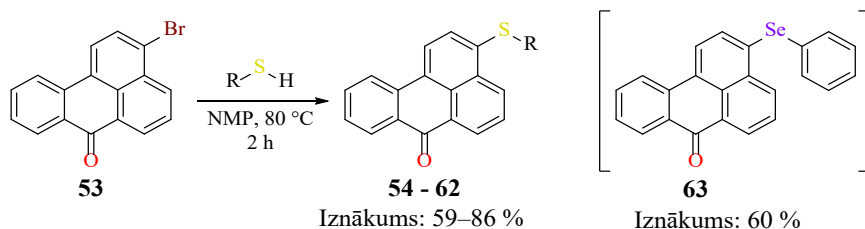


13. attēls. Pieaugušais *Opisthioglyphe ranae*, kas iekrāsots ar krāsvielu 49.

4. 3-Tiobenzantronu sintēze un īpašības

Lai sasniegtu darba mērķi, pēc slāpekli saturošo antrona atvasinājumu īpašību analīzes pētījumi tika turpināti ar citu heteroatomu ieviešanu benzantrona molekulā. Sēru saturošie savienojumi ir ieguvuši ievērojamu uzmanību zinātnieku aprindās. Nesenajos pētījumos īpaša uzmanība bija pievērsta pirēna sulfīdiem un sulfoksīdiem [52], savienojumiem ar ditiofulvēna grupām [53], 1,5-bis-(4-alkilfeniltio)antrahinona krāsvielām ar potenciālu lietojumu šķīdros kristālu sistēmās [54], [55], kā arī triarilciklopentadiēna savienojumiem, kas iekļauj tiofēna un dibenzotiofēna grupas [56]. Šo un līdzīgu sēru saturošu savienojumu sintēzes un lietojuma iespējas tika detalizēti apkopotas nesen publicētā rakstā [57]. Iepriekš iegūtie benzantrona savienojumi, kas satur sēru ir 3-merkaptobenzantrons [58], 14*H*-antra[2,1,9-*mna*]tioksantēn-14-ons ar pusvadītāja īpašībām [59] un fenotiazīnaizvietots benzantrona atvasinājums ar termiski aktivētu atliktu fluorescenci [19]. Slāpekli un skābekli saturoši benzantrona savienojumi ar elektrondonorām grupām ir plaši raksturoti un aprakstīti literatūrā, un ir pierādīts, ka tiem ir izcilas luminiscentās īpašības [18]. Savukārt, ņemot vērā ierobežoto pieejamo informāciju par benzantrona sēru un selēnu saturošiem savienojumiem, tika nolemts pievērsties benzantrona tioalkil-, tiofenil- un selanilfenilatvasinājumu sintēzei un analīzei.

Iepriekš daudzos apskatrakstos plaši tika apspriesta alifātisko un aromātisko sulfīdu sintēze un šīs nukleofilās aromātiskās aizvietošanas reakcijas mehānisms [60]–[62]. Šajā pētījumā tika ieviesta praktiska pieeja, lai sintezētu benzantronu sulfīdus **54–62** (5. tabula), izmantojot nukleofilo aromātisko aizvietošanas reakciju, kuras pamatā ir 3-brombenzantrons kā elektrofilā izejviela un alifātiskie dažāda telpiskā apjomīguma tioli un aromātiskie tioli ar elektrondonorām un elektronakceptorām grupām kā nukleofili.



5. shēma. Benzantrona tioatvasinājumu **54 – 62** sintēze un savienojuma **63** struktūra.

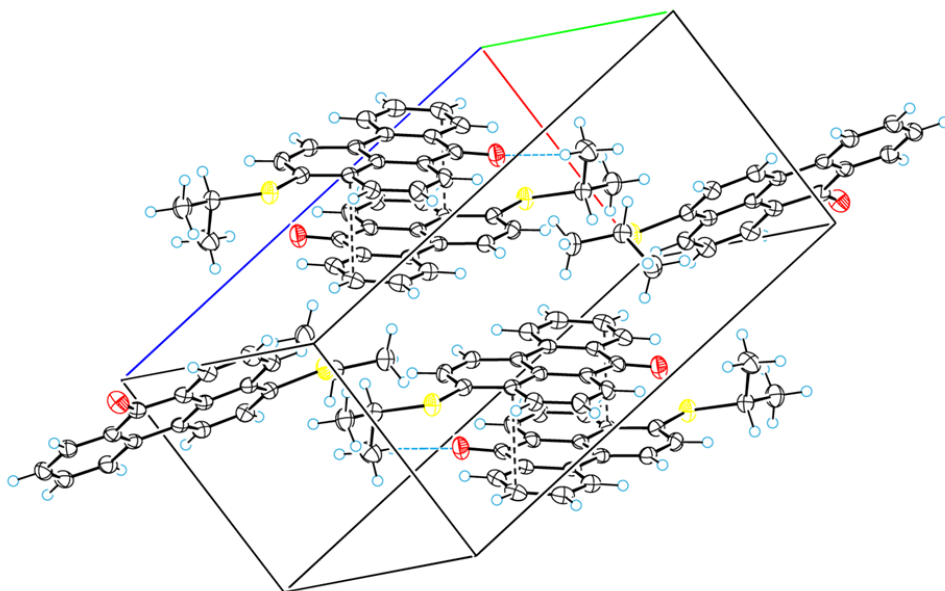
5. tabula

Iegūto savienojumu **54–62** struktūru kopsavilkums

R	Me	<i>i</i> -Pr	cikloheksil	<i>t</i> -Bu	-(CH ₂) ₂ -Ph	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₄ -(4-Me)	C ₆ H ₄ -(4-F)	C ₆ H ₄ -(4-OMe)
Nr.	54	55	56	57	58	59	60	61	62

Reakcijas tika veiktas bāziskos apstākļos (NaOH) *N*-metil-2-pirolidonā (NMP) (5. shēma). Papildus tam analogiski bez bāzes klātbūtnes tika iegūts 3-(fenilselanil)-7*H*-benzo[*de*]antracēn-7-ons (**63**), kā nukleofilu izmantojot nātrija benzoselenolātu. Teorētiski alifātiskie tioli ar lielāku telpisko apjomīgumu būtu mazāk reaģētspējīgi stērisku traucējumu dēļ; aromātisko tiolu gadījumā ar elektrondonorām grupām būtu sagaidāma lielāka reaģētspēja lielākas nukleofilitātes dēļ nekā ar elektronakceptorām [63], taču sakarība starp izejvielu struktūrām un to reaģētspēju netika novērota.

FTIR, ^1H - un ^{13}C -KMR spektri un augstas izšķirtspējas masas spektrometriskā analīze apstiprināja iegūto savienojumu ķīmiskās struktūras. Kā aizvietotu 3-aminobenzantronu kristālu struktūrās, arī savienojumā **55** starp benzantrona sistēmām ir π - π paketēšanas mijiedarbības un ūdeņraža saites (14. attēls).



14. attēls. Molekulu paketēšana savienojuma **55** elementāršūnā ar saīsinātu starpmolekulāro saskarsmi.

Tioatvasinājumu ar alifātisko aizvietotāju ($\text{R} = \text{Me}$) **54** un aromātisko aizvietotāju ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) **59**, kā arī 3-(fenilselanil)benzantrona **63** fotofizikālie parametri apkopoti 6. tabulā. Benzantrona alkil- un arilsulfīdi, kā arī 3-(fenilselanil)benzantrons šķīdumos uzrāda absorbcijas joslas ar maksimumiem no 403 nm līdz 448 nm un to garāko viļņu nobīdi no 10 nm līdz 20 nm starp maksimumiem benzolā un DMSO. Salīdzinot ar absorbciju, šķīdinātāju polaritātes ietekme uz vielu emisijas spektru maksimumiem ir izteiktāka. Gan alkil-, gan arilsulfīdi izstaro gaismu pēc ierosināšanas no aptuveni 507 nm benzolā līdz 591 nm etanolā (15. attēls). Sēra atomu aizstājot ar lielāku selēna atomu, novērojama neliela emisijas batohromā nobīde; nedaudz palielinās arī Stoksa nobīdes, savukārt ekstinkcijas koeficienti un absorbcijas maksimumi lielā mērā paliek nemainīgi. Visaugstākais fluorescences kvantu iznākums visiem

pētītajiem savienojumiem tika novērots hlороformā. Precīzi, 3-(metiltio)benzantrons uzrādīja visaugstāko emisijas iznākumu (0,31–0,52), tam seko 3-(feniltio)benzantrons ar nedaudz zemāku iznākumu (0,08–0,24), savukārt 3-(fenilselanil)benzantrons bija ar viszemāko emisijas iznākumu (0,001–0,07). Šī tendence, visticamāk, ir saistīta ar lādiņa pārnese efektivitātes samazināšanos dotajā secībā.

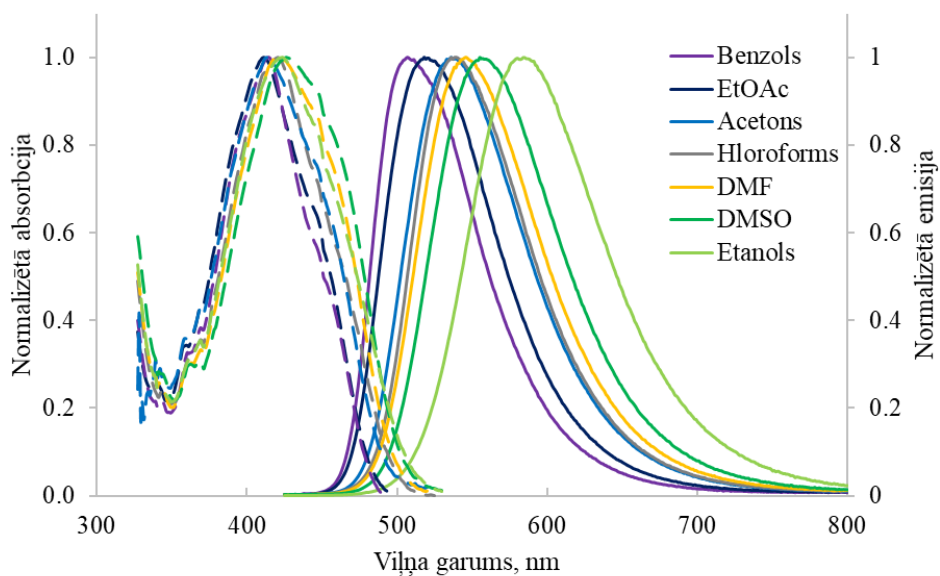
6. tabula

Savienojumu **54**, **59** un **63** (koncentrācija 10^{-5} M) absorbcijas spektru maksimumi un molārās absorbcijas koeficientu logaritmiskās vērtības, fluorescences spektru maksimumi, Stoksa nobīdes vērtības, fluorescences kvantu iznākumu vērtības (Φ_F) un fluorescences dzīves laika (τ) vērtības organiskajos šķīdinātājos

Nr.	Šķīdinātājs	Absorbcija λ_{abs} , nm; (lgε)	Emisija λ_{em} , nm	Stoksa nobīde, cm ⁻¹	Φ_F	τ , ns
54	Benzols	429 (4,18)	508	3625	0,31	3,5
	CHCl ₃	444 (4,16)	533	3761	0,52	10,0
	DMF	446 (4,06)	552	4306	0,40	10,7
	EtOH	448 (4,15)	587	5286	0,32	10,6
59	Benzols	413 (4,16)	504	4372	0,08	2,3
	CHCl ₃	421 (4,18)	538	5166	0,24	9,3
	DMF	417 (4,15)	541	5497	0,14	5,6
	EtOH	423 (4,09)	583	6488	0,11	7,1
63	Benzols	416 (4,14)	510	4431	0,05	1,0
	CHCl ₃	423 (4,14)	543	5224	0,07	3,7
	DMF	419 (4,11)	562	6073	0,001	— ^a
	EtOH	423 (4,04)	595	6834	0,001	— ^a

^a Vērtību nav iespējams noteikt zemas fluorescences intensitātes dēļ.

Iepriekš analizētie benzantrona amidīni absorbē pie 410–495 nm [15], [44], savukārt 3-aizvietoto benzantrona amīni absorbē pie 430–520 nm [2], [10]. Runājot par benzantrona 3-metoksi- un 3-fenoksiatvasinājumiem, to absorbcijas spektru maksimumi svārstās no 417 nm līdz 436 nm [18]. Kopumā sēra un selēna atvasinājumos gan emisijas, gan absorbcijas maksimumi ir nobīdīti uz īsāku viļņu pusi, kas liecina par nedaudz vājāku donora efektu, salīdzinot ar slāpekli un skābekli saturošiem savienojumiem, ko apstiprina arī Hammeta aizvietotāju konstantes, kas aminogrupai (-NH₂) ir -0,66, hidroksilgrupai (-OH) -0,37, tiolgrupai (-SH) -0,10 un selenolgrupai (-SeH) -0,05 [64]. Iegūto atvasinājumu fotofizikālās īpašības pārsvarā tomēr ir līdzīgas iepriekš pētītajiem benzantrona savienojumiem. Iegūto fluoroforu ILP raksturs un nanosekunžu mēroga gaismas izstarošanas process liecina par fluorescences emisijas mehānismu.



15. attēls. Savienojuma **59** normalizēti UV-Vis absorbcijas un fluorescences emisijas spektri dažādos organiskajos šķīdinātājos.

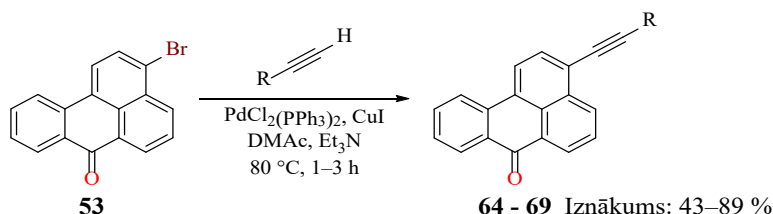
5. 3-Alkinilbenzantronu sintēze un īpašības

Vēl viens svarīgs paņēmieni fluoroformu modifikācijai papildus iepriekš aplūkotajām funkcionālo grupu un heteroatomu ieviešanas metodēm ir konjugētās sistēmas pagarināšana molekulā.

Vairāki teorētiskie un praktiskie pētījumi liecina, ka fenilacetilēngrupu tieša pievienošana luminiscentām molekulām maina to fotofizikālās īpašības un uzlabo fluorescences raksturlielumus. Kā piemēru var minēt pirēna [65], karbazola [66], antrahinona [67], naftalimīda [68] un hinolīniltiazola [69] atvasinājumus. Šāda veida savienojumus var lietot sensoru tehnoloģijās, organisko gaismu izstarojošo diožu ražošanā un fluorescentajai iezīmēšanai [70]–[72]. Turklāt pētījumi liecina, ka elektrondonoru vai elektronakceptoru grupu ievadīšana fenilacetilēna molekulā un π -konjugācijas garuma pielāgošana var mainīt fluorescences iznākumu, Stoksa nobīdes lielumu, kā arī absorbcijas un emisijas maksimumus [73], tāpēc tika nolemts veikt iepriekš neizpētītu benzantrona alkīnu sintēzi un analīzi.

Runājot par palādija katalizētajām reakcijām, patlaban vienīgās literatūrā aprakstītās metodes jaunu benzantrona atvasinājumu sintēzei ir arilcianēšana un Bakvalda-Hartviga aminēšanas reakcijas [19], [74]. Sonogaširas reakcija, kas pirmo reizi tika aprakstīta 1975. gadā, ir sametināšanas reakcija, ko izmanto alkīnu sintēzei. Reakcija norit vairākos posmos, sākot ar palādija katalizatora oksidatīvo pievienošanos aril- vai vinilhalogenīdam un beidzot ar vēlāmā alkīna produkta izdalīšanos reduktīvās eliminēšanās rezultātā. Vara(I) līdzkatalizators ir būtisks, lai veicinātu transmetalēšanās posmu [75], [76]. Šie apstākļi tika izmantoti, lai sintezētu savienojumus **64–68** (7. tabula) no 3-brombenzantrona (**53**) *N,N*-dimetilacetamīdā, kā bāzi lietojot trietilamīnu (6. shēma). Lai noskaidrotu aizvietotāju R rakstura ietekmi uz savienojumu īpašībām, sintēze tika veikta ar terminālajiem alkīniem, kas satur dažāda spēka elektrondonorās un elektronakceptorās grupas.

Sonogaširas reakcijā produkti rodas, izveidojoties jaunajai C-C saitei starp diviem kovalentajiem ligandiem reduktīvās eliminēšanās rezultātā. Ir zināms, ka reduktīvā eliminēšanās norit lēnāk elektronu bagātos kompleksos nekā elektronu nabadzīgos [77]. Tāpēc varēja sagaidīt augstākus reakciju iznākumus ar alkīniem, kas satur elektronakceptorās grupas, tomēr korelācija starp substrātu struktūrām un reakciju iznākumiem nepastāv.



6. shēma. Benzantrona alkinilatvasinājumu **64–69** sintēze.

Iegūto savienojumu **64–69** struktūras

R						
Nr.	64	65	66	67	68	69

8. tabula

Savienojumu **64–69** absorbcijas spektru maksimumi (nm) un molārās absorbcijas koeficientu
logaritmiskās vērtības organiskajos šķīdinātājos (koncentrācija 10^{-5} M)

Šķīdinātājs	Absorbcija λ_{abs} , nm; (lgε)				
	64	65	67	68	69
Benzols	416 (4,65)	423 (4,55)	427 (4,51)	432 (4,32)	423 (4,24)
EtOAc	412 (4,68)	416 (4,56)	425 (4,51)	437 (4,29)	419 (4,29)
CHCl ₃	420 (4,72)	425 (4,52)	436 (4,46)	438 (4,49)	427 (4,22)
Acetons	414 (4,65)	419 (4,55)	432 (4,49)	445 (4,41)	419 (4,27)
DMF	419 (4,71)	423 (4,58)	437 (4,48)	455 (4,54)	422 (4,25)
DMSO	422 (4,68)	435 (4,50)	440 (4,42)	462 (4,55)	424 (4,26)
Etanols	430 (4,25)	429 (4,57)	442 (4,45)	446 (4,36)	419 (4,19)

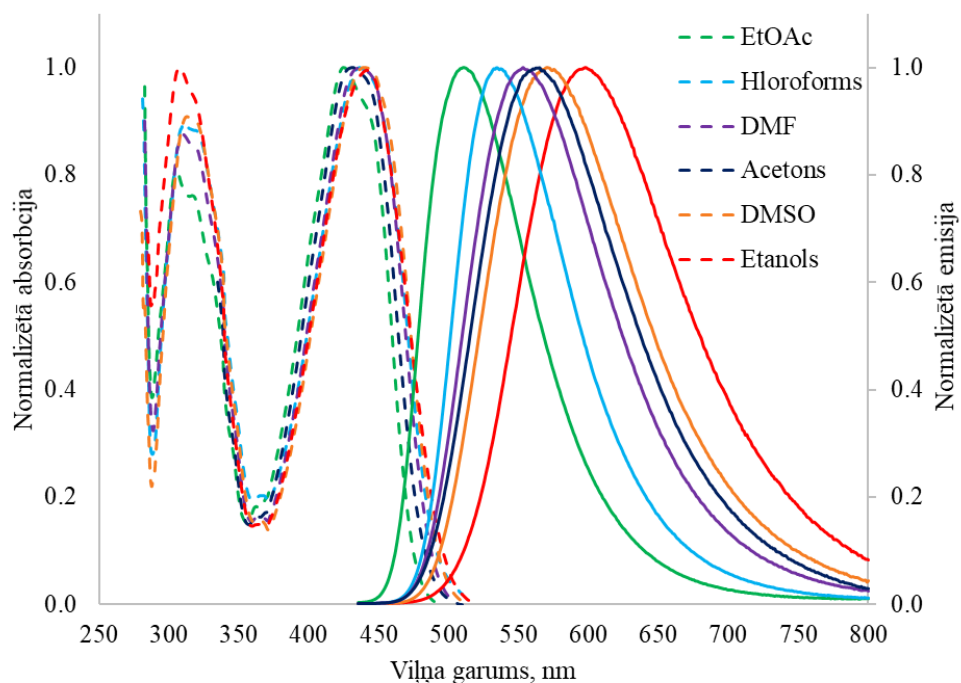
9. tabula

Savienojumu **64–69** emisijas spektru maksimumi (nm) un Stoksa nobīdes vērtības
organiskajos šķīdinātājos (koncentrācija 10^{-5} M)

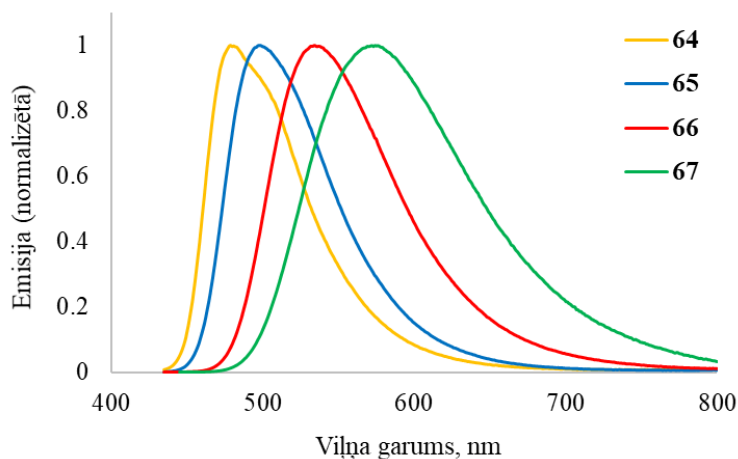
Šķīdinātājs	Emisija λ_{em} , nm un Stoksa nobīde, cm ⁻¹				
	64	65	67	68	69
Benzols	463 (2440)	466 (2181)	502 (3499)	530 (4280)	482 (2894)
CHCl ₃	462 (2627)	473 (2897)	510 (3922)	576 (5522)	479 (2990)
EtOAc	479 (2933)	498 (3449)	534 (4209)	574 (5409)	491 (3053)
Acetons	475 (3102)	492 (3541)	565 (5449)	641 (6871)	488 (3375)
DMF	481 (3076)	497 (3520)	553 (4800)	691 (7506)	495 (3495)
DMSO	489 (3247)	506 (3226)	570 (5183)	720 (7756)	494 (3342)
Etanols	515 (3838)	531 (4478)	598 (5902)	701 (8156)	495 (3664)

Visas pētītās krāsvielas ir fluorescentas un uzrāda ievērojamu solvatochromisko efektu (8. un 9. tabula). 16. attēlā redzami savienojuma **67** normalizēti UV–Vis absorbcijas un fluorescences emisijas spektri dažādos organiskos šķīdinātājos. Benzantrona alkīni šķīdumos uzrāda divas absorbcijas joslas ap 310–330 nm un 420–450 nm ar batohromo nobīdi 12–30 nm garo viļņu absorbcijas joslā starp maksimumiem benzolā un DMSO. Šķīdinātāju polaritātes ietekme uz fluorescenci ir izteiktāka nekā uz absorbciju. Sintezētie savienojumi ir fluorescējoši ar emisiju no 462 nm (**64**, EtOAc) līdz 701 nm (**68**, EtOH). Iegūtie savienojumi uzrāda divkārtu solvatochromismu – ne tikai katra atsevišķa savienojuma emisijas maksimums ir atkarīgs no šķīdinātāja polaritātes, bet pastāv arī ievērojama korelācija starp aizvietotāju elektronisko dabu

un fotofizikālajiem parametriem; elektronakceptorie aizvietotāji nobīda emisiju hipsohromi, bet spēcīgi elektrondonorie aizvietotāji – batohromi tajā pašā šķīdinātājā (17. attēls). Elektrondonoru un elektronakceptoru grupu daba ietekmē pētīto vielu emisijas efektivitāti. Atvasinājumiem ar elektronakceptorām grupām (**64** un **65**) etanolā ir augstāks fluorescences kvantu iznākums (0,67 un 0,74 attiecīgi), salīdzinot ar mazāk polāriem šķīdinātājiem (0,01–0,41). Pretstatā tam atvasinājumi ar donorām grupām intensīvāk luminiscē hlороformā nekā etanolā. Savukārt trimetilsililgrupas klātbūtne izraisa ievērojamu emisijas efektivitātes samazinājumu. Fotofizikālo parametru izmaiņas ietekmē arī Stoksa nobīdes vērtības. Stoksa nobīžu diapazons svārstās no 2181 cm^{-1} savienojumam **65** mazāk polārā šķīdinātājā (benzols) līdz 8156 cm^{-1} savienojumam **68** polārā etanolā. Tādējādi elektrondonorā aizvietotāja klātbūtne izraisa lielāku Stoksa nobīdi.

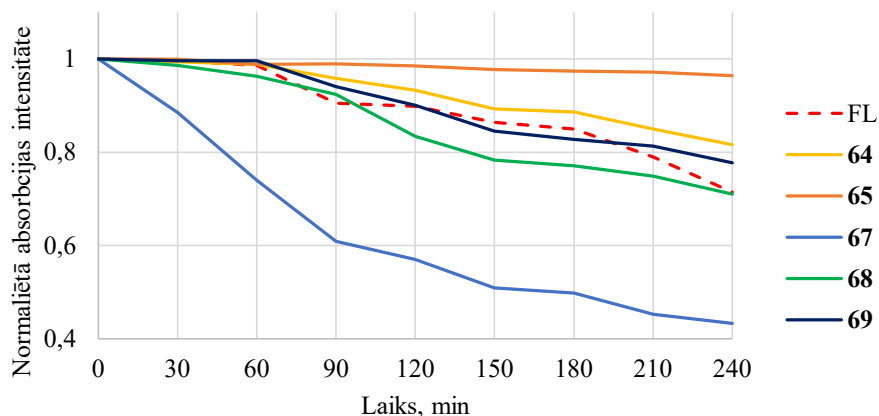


16. attēls. Savienojuma **67** normalizēti UV-Vis absorbcijas un fluorescences emisijas spektri dažādos organiskajos savienojumos.



17. attēls. Savienojumu **64–67** normalizēti fluorescences emisijas spektri hloroforma šķīdumā.

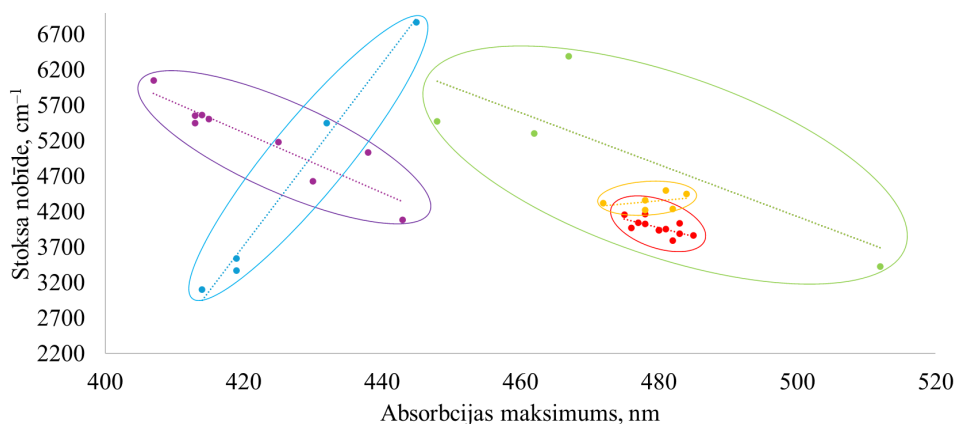
Lai novērtētu krāsvielu **64–69** fotostabilitāti, sintezēto atvasinājumu fotoizbalēšanās process tika veikts etanolā (koncentrācijā 10^{-4} M) un salīdzināts ar plaši izmantoto testa krāsvielu fluoresceīnu. Rezultāti apkopoti 18. attēlā. Pēc četrus stundu ilgas apstarošanas fluoresceīna absorbcija bija 71 % no sākotnējā līmeņa. Starp sintezētajiem savienojumiem visaugstāko fotostabilitāti uzrādīja atvasinājums **65**, saglabājot 96 % no sākotnējās absorbcijas. Tam sekoja savienojums **64** ar fotostabilitāti 82 %. Savukārt atvasinājums **67** parādīja viszemāko stabilitāti, zaudējot vairāk nekā pusi no savas absorbcijas intensitātes (57 %) eksperimenta beigās. Šie rezultāti liecina, ka trīs no sintezētajām vielām – **64**, **65** un **69** – uzrāda lielāku fotostabilitāti nekā fluoresceīns.



18. attēls. Fluoresceīna (FL) un savienojumu **64–69** normalizētās absorbcijas intensitātes atkarība no apstarošanas laika pie 365 nm viļņa garuma.

Nemot vērā dažu benzantronu pierādītās nelineārās optiskās īpašības un izpratni, ka π -konjugācijas pagarināšana var uzlabot šīs īpašības, nelineāro optisko īpašību noteikšanai patlaban tiek pētīti gan šie benzantrona alkīni, gan savienojumi, kas nav apskatīti šajā darbā; atvasinājumi, kas iegūti reakcijā ar 4-etinil-*N,N*-dimetilanilīnu, 1-etinil-4-(trifluormetil)benzolu, 3-etiniltiofēnu un metilpropiolātu.

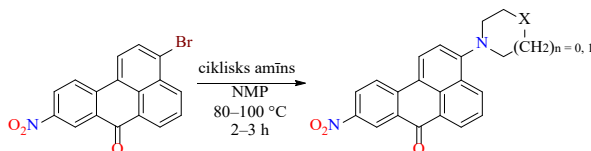
Darba rezultātā tika paplašināta benzantrona un antrahinona fluorescējošo savienojumu kopa. Stoksa nobīdes atkarība no absorbcijas maksimuma acetona darbā izpētītajiem savienojumiem redzama 19. attēlā. Benzantrona un antrahinona aminoatvasinājumiem raksturīga absorbcija un arī emisija pie garākiem viļņiem, kas ļauj tos lietot mikroskopijā bioloģisko objektu iekrāsošanai, jo tiek samazināta paraugu autofluorescence un panākts palielināts attēlu kontrasts. Tioalkil- un tiofenilaizvietotajiem ir vājāks elektrondonorais efekts, kas palielina nepieciešamo enerģiju benzantrona pārejai ierosinātā stāvoklī. Lai gan kopumā benzantrona tioatvasinājumiem ir lielākas Stoksa nobīdes (no 4089 cm^{-1} līdz 6052 cm^{-1}) nekā α -aminofosfonātiem (no 3798 cm^{-1} līdz 4170 cm^{-1}), to emisijas viļņu garums ir pārāk mazs, lai efektīvi lietotu konfokālajā lāzera skenējošajā mikroskopijā. Arī benzantrona alkinilatvasinājumiem absorbcijas un emisijas maksimumi palielinās, pastiprinoties aizvietotāju elektrondonorajam efektam, taču pretēji pārējiem savienojumiem, palielinoties absorbcijas maksimumam, palielinās arī Stoksa nobīde. Piemēram, savienojums **64** ar spēcīgu elektronakceptoru aizvietotāju absorbē gaismu ar absorbcijas maksimumu 414 nm, un tā Stoksa nobīde ir 3102 cm^{-1} . Savukārt savienojums **68** ar spēcīgu elektrondonoro aizvietotāju absorbē gaismu ar maksimumu 445 nm, un tā Stoksa nobīde ir 6871 cm^{-1} . Lai pamatoti pierādītu šīs sakarības dabu, būtu nepieciešams turpināt pētījumus.



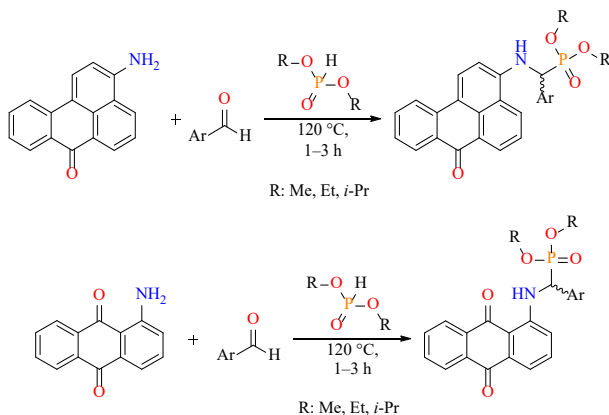
19. attēls. Darbā izpētīto savienojumu Stoksa nobīdes atkarība no absorbcijas maksimuma acetona. **Zaļā** krāsā: benzantrona 3-amino-9-nitroatvasinājumi; **sarkanā** krāsā: benzantrona α -amino fosfonāti; **oranžā** krāsā: antrahinona α -amino fosfonāti; **violetā** krāsā: benzantrona tioatvasinājumi; **zilā** krāsā: benzantrona alkinilatvasinājumi.

SECINĀJUMI

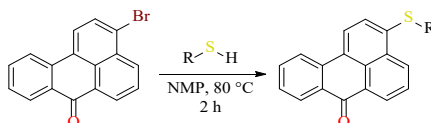
1. Darba rezultātā izdevās izpētīt jaunas benzantrona un antrahinona atvasinājumu sintēzes metodes. Fluorescējošo savienojumu klāsts tika paplašināts ar atvasinājumiem, kas iegūti nukleofilās aromātiskās aizvietošanas, Kabačnika-Fīldsa un Sonogaširas reakcijās. Iegūtajiem savienojumiem paveikta spektrālā analīze un to fotofizikālo īpašību izpēte. Tika nodemonstrēta jauno savienojumu ar uzlabotām īpašībām praktiskā lietojuma iespēja mikroskopijā.
2. 3-Brom-9-nitrobenzantrona nukleofilās aromātiskās aizvietošanas reakcijā ar iznākumu no 48 % līdz 63 % tika iegūti aizvietoti 3-amino-9-nitrobenzantroni, kas absorbē gaismu diapazonā no 447 nm līdz 531 nm un izstaro gaismu diapazonā no 570 nm līdz 650 nm. 3-Brom-9-nitrobenzantrona reakcijas spēja ir palielināta, salīdzinot ar nenitrētajiem analogiem, un augstāki molārie absorbcijas koeficienti padara tos par labākiem kandidātiem nelineārajai optikai.



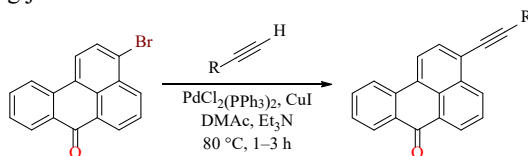
3. Kabačnika-Fīldsa reakcijas apstākļos tika iegūti fluorescenti 3-aminobenzantrona un 1-aminoantrahinona α -amīnofosfonāti ar iznākumu no 55 % līdz 89 %. Emisijas joslā novērojama batohromā nobīde, pārejot no heksāna uz DMSO; benzantrona atvasinājumiem tā sasniedz 100 nm, savukārt antrahinona atvasinājumiem tā ir tikai 40 nm. Benzantrona α -amīnofosfonātu fluorescences kvantu iznākumi ir līdz 10 reizēm augstāki, antrahinona atvasinājumiem no <0,01 līdz 0,17 un benzantrona atvasinājumiem no 0,10 līdz 0,57.



4. Gan benzantrona, gan antrahinona α -amino fosfonāti (savienojumi **12**, **15**, **35**, **38** un **49**) ir piemēroti bioloģisko paraugu, it īpaši parazitisko trematodu, iekrāsošanai un pētījumiem, izmantojot konfokālās lāzerskenēšanas mikroskopiju.
5. 3-Brombenzantrona aromātiskās aizvietošanās reakcijā ar tioliem tika iegūtas alkil- un arilaizvietotas 3-tiobenzantrona krāsvielas ar iznākumu no 59 % līdz 86 %. Pētītie savienojumi izrāda fluorescenci un solvatohromismu ar kvantu iznākumu līdz 52 %, absorbē gaismu diapazonā no 403 nm līdz 448 nm un izstaro gaismu diapazonā no 507 nm līdz 591 nm.



6. 3-Brombenzantrona Sonogaširas reakcijā ar terminālajiem alkīniem ar 43–89 % iznākumu tika iegūti aizvietoti 3-alkinilbenzantroni, kas absorbē gaismu diapazonā no 420 nm līdz 450 nm un izstaro gaismu no 462 nm līdz 701 nm. Elektrondonorās grupas alkīnu aromātiskajos gredzenos izraisa absorbcijas un emisijas maksimumu batohromo nobīdi, savukārt elektronakceptorās grupas – hipsohromo nobīdi. Augsta fotostabilitāte un pagarināta π -konjugācija padara šos savienojumus potenciāli lietojamus nelineārajās optiskajās tehnoloģijās.



LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Introduction to Fluorescence. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer US: Boston, MA, 2006; pp. 1–26.
2. Grabchev, I.; Bojinov, V.; Moneva, I. The Synthesis and Application of Fluorescent Dyes Based on 3-Amino Benzanthrone. *Dyes and Pigments* **2001**, *48*, 143–150, doi:10.1016/S0143-7208(00)00098-X.
3. Kirilova, E.M.; Meirovics, I.; Belyakov, S. V. Preparation and Properties of Nitrogen Derivatives of Benzanthrone with Heterocyclic Fragments. *Chem Heterocycl Compd (N Y)* **2002**, *38*, 789–792, doi:10.1023/A:1020621418164.
4. Siddlingeshwar, B.; Hanagodimath, S.M.; Kirilova, E.M.; Kirilov, G.K. Photophysical Characteristics of Three Novel Benzanthrone Derivatives: Experimental and Theoretical Estimation of Dipole Moments. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **2011**, *112*, 448–456, doi:10.1016/j.jqsrt.2010.09.001.
5. Thomas, A.; Kirilova, E. M.; Nagesh, B. V.; Manohara, S.R.; Siddlingeshwar, B.; Belyakov, S. V Synthesis, Solvatochromism and DFT Study of Pyridine Substituted Benzanthrone with ICT Characteristics. *J Mol Struct* **2022**, *1262*, 132971, doi:10.1016/j.molstruc.2022.132971.
6. Grabchev, I.; Moneva, I. Synthesis and Properties of Benzanthrone Derivatives as Luminophore Dyes for Liquid Crystals. *Dyes and Pigments* **1998**, *37*, 155–164, doi:10.1016/S0143-7208(97)00050-8.
7. Grabchev, I. K.; Bojinov, V. B.; Moneva, I. T. Functional Properties of Azomethine Substituted Benzanthrone Dyes for Use in Nematic Liquid Crystals. *J Mol Struct* **1998**, *471*, 19–25, doi:10.1016/S0022-2860(98)00400-1.
8. Grabchev, I.; Mykowska, E.; Moneva, I.; Bauman, D. Molecular Orientation of Some Fluorescent Dichroic Dyes in Nematic Liquid Crystal. *Zeitschrift für Naturforschung A* **2004**, *59*, 368–374, doi:10.1515/zna-2004-0610.
9. Almalki, A. S. A.; Alhadhrami, A.; Obaid, R. J.; Alsharif, M. A.; Adam, A. M. A.; Grabchev, I.; Refat, M. S. Preparation of Some Compounds and Study Their Thermal Stability for Use in Dye Sensitized Solar Cells. *J Mol Liq* **2018**, *261*, 565–582, doi:10.1016/j.molliq.2018.04.057.
10. Orlova, N.; Nikolajeva, I.; Pučkins, A.; Belyakov, S.; Kirilova, E. Heterocyclic Schiff Bases of 3-Aminobenzanthrone and Their Reduced Analogues: Synthesis, Properties and Spectroscopy. *Molecules* **2021**, *26*, 2570, doi:10.3390/molecules26092570.
11. Kirilova, A.; Pučkins, A.; Belyakov, S.; Kirilova, E. 3-[N-(4-Methoxybenzyl)Amino]Benzo[de]Anthracen-7-One. *Molbank* **2021**, *2021*, M1287, doi:10.3390/M1287.
12. Staneva, D.; Betcheva, R. Synthesis and Functional Properties of New Optical PH Sensor Based on Benzo[de]Anthracen-7-One Immobilized on the Viscose. *Dyes and Pigments* **2007**, *74*, 148–153, doi:10.1016/j.dyepig.2006.01.029.
13. Staneva, D.; Grabchev, I. Heterogeneous Sensors for Ammonia, Amines and Metal Ions Based on a Dendrimer Modified Fluorescent Viscose Fabric. *Dyes and Pigments* **2018**, *155*, 164–170, doi:10.1016/j.dyepig.2018.03.044.
14. Staneva, D.; Vasileva-Tonkova, E.; Makki, M. S. I.; Sobahi, T. R.; Abdel-Rahman, R. M.; Asiri, A.M.; Grabchev, I. Synthesis, Photophysical and Antimicrobial Activity of New Water Soluble Ammonium Quaternary Benzanthrone in Solution and

- in Polylactide Film. *J Photochem Photobiol B* **2015**, *143*, 44–51, doi:10.1016/j.jphotobiol.2014.12.024.
15. Gonta, S.; Utinans, M.; Kirilov, G.; Belyakov, S.; Ivanova, I.; Fleisher, M.; Savenkov, V.; Kirilova, E. Fluorescent Substituted Amidines of Benzanthrone: Synthesis, Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2013**, *101*, 325–334, doi:10.1016/j.saa.2012.09.104.
 16. Kirilova, E.; Kecko, S.; Mežaraupė, L.; Gavarāne, I.; Pučkins, A.; Mickeviča, I.; Rubeniņa, I.; Osipovs, S.; Bulanovs, A.; Pupiņš, M.; et al. Novel Luminescent Dyes for Confocal Laser Scanning Microscopy Used in Trematoda Parasite Diagnostics. *Acta Biochim Pol* **2018**, *65*, 449–454, doi:10.18388/abp.2018_2574.
 17. Rubenina, I.; Gavarane, I.; Kirilova, E.; Mezaraupė, L.; Kirjusina, M. Comparison of the Benzanthrone Luminophores: They Are Not Equal for Rapid Examination of Parafasciolopsis Fasciolaemorpha (Trematoda: Digenea). *Biomolecules* **2021**, *11*, 598, doi:10.3390/biom11040598.
 18. Grabchev, I.; Moneva, I.; Wolarz, E.; Bauman, D. Fluorescent 3-Oxy Benzanthrone Dyes in Liquid Crystalline Media. *Dyes and Pigments* **2003**, *58*, 1–6, doi:10.1016/S0143-7208(03)00033-0.
 19. Tsiko, U.; Bezvikonnyi, O.; Volyniuk, D.; Minaev, B. F.; Keruckas, J.; Cekaviciute, M.; Jatautienė, E.; Andrulėviciene, V.; Dabulienė, A.; Grazulevicius, J. V. TADF Quenching Properties of Phenothiazine or Phenoxazine-Substituted Benzantrones Emitting in Deep-Red/near-Infrared Region towards Oxygen Sensing. *Dyes and Pigments* **2022**, *197*, 109952, doi:10.1016/j.dyepig.2021.109952.
 20. Tsiko, U.; Sych, G.; Volyniuk, D.; Bezvikonnyi, O.; Keruckiene, R.; Lazauskas, A.; Grazulevicius, J. V. Self-Recovering Mechanochromic Luminescence of the Derivatives of Benzanthrone and Carbazole: Towards Damage-Resistive Information Recording and Security Probes. *Dyes and Pigments* **2022**, *199*, 110082, doi:10.1016/j.dyepig.2022.110082.
 21. Thomas, A.; Patil, P. S.; Siddlingeshwar, B.; Manohara, S. R.; Gummagol, N. B.; Krishna Chaitanya, G.; M.Kirilova, E. Nonlinear Optical Properties of Benzanthrone Derivatives with N'-Methylpiperazin-1-Yl and N'-Phenylpiperazin-1-Yl Substituents: Experimental and Quantum Chemical Study. *Opt Laser Technol* **2022**, *156*, 108616, doi:10.1016/j.optlastec.2022.108616.
 22. Thomas, A.; Kirilova, E. M.; Nagesh, B. V.; Krishna Chaitanya, G.; Philip, R.; Manohara, S. R.; Sudeeksha, H. C.; Siddlingeshwar, B. Influence of Nitro Group on Solvatochromism, Nonlinear Optical Properties of 3-Morpholinobenzanthrone: Experimental and Theoretical Study. *J Photochem Photobiol A Chem* **2023**, *437*, 114434, doi:10.1016/j.jphotochem.2022.114434.
 23. Day, F. H. Nitration of the 13-Halogenobenzanthrones. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1940**, 1474, doi:10.1039/jr9400001474.
 24. Cerón-Carrasco, J. P.; Jacquemin, D.; Laurence, C.; Planchat, A.; Reichardt, C.; Sraïdi, K. Solvent Polarity Scales: Determination of New ET(30) Values for 84 Organic Solvents. *J Phys Org Chem* **2014**, *27*, 512–518, doi:10.1002/poc.3293.
 25. Mucha, A.; Kafarski, P.; Berlicki, Ł. Remarkable Potential of the α -Aminophosphonate/Phosphinate Structural Motif in Medicinal Chemistry. *J Med Chem* **2011**, *54*, 5955–5980, doi:10.1021/jm200587f.
 26. Litim, B.; Djahoudi, A.; Meliani, S.; Boukhari, A. Synthesis and Potential Antimicrobial Activity of Novel α -Aminophosphonates Derivatives Bearing

- Substituted Quinoline or Quinolone and Thiazole Moieties. *Medicinal Chemistry Research* **2022**, *31*, 60–74, doi:10.1007/s00044-021-02815-5.
27. Rezaei, Z.; Khabnadideh, S.; Zomorodian, K.; Pakshir, K.; Nadali, S.; Mohtashami, N.; Faghih Mirzaei, E. Design, Synthesis, and Antifungal Activity of New α - Aminophosphonates. *Int J Med Chem* **2011**, *2011*, 1–11, doi:10.1155/2011/678101.
 28. Varga, P. R.; Szabó, R. O.; Dormán, G.; Bősze, S.; Keglevich, G. Cytotoxic Activity of α -Aminophosphonic Derivatives Coming from the Tandem Kabachnik-Fields Reaction and Acylation. *Pharmaceuticals* **2023**, *16*, 506, doi:10.3390/ph16040506.
 29. Grzyś, E.; Bielecki, K.; Sarapuk, J. Aminophosphonate-Induced Changes of Betacyanine and Ionic Efflux. *Zeitschrift für Naturforschung C* **2001**, *56*, 349–352, doi:10.1515/znc-2001-5-605.
 30. Kafarski, P.; Lejczak, B. Biological Activity of Aminophosphonic Acids. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* **1991**, *63*, 193–215, doi:10.1080/10426509108029443.
 31. Reddy, N. B.; Sundar, C. S.; Krishna, B. S.; Santhisudha, S.; Sreelakshmi, P.; Nayak, S. K.; Reddy, C. S. Cellulose-SO₃H Catalyzed Synthesis of Bis(α -Aminophosphonates) and Their Antioxidant Activity. *Organic Communications* **2017**, *10*, 46–55, doi:10.25135/acg.oc.8.16.06.422.
 32. Fouda, S. R.; El-Sayed, I. E.; Attia, N. F.; Abdeen, M. M.; Abdel Aleem, A. A. H.; Nassar, I. F.; Mira, H. I.; Gawad, E. A.; Kalam, A.; Al-Ghamdi, A. A.; et al. Mechanistic Study of Hg(II) Interaction with Three Different α -Aminophosphonate Adsorbents: Insights from Batch Experiments and Theoretical Calculations. *Chemosphere* **2022**, *304*, 135253, doi:10.1016/j.chemosphere.2022.135253.
 33. Imam, E. A.; Hashem, A. I.; Tolba, A. A.; Mahfouz, M. G.; El-Sayed, I. E.-T.; El-Tantawy, A. I.; Galhoum, A. A.; Guibal, E. Effect of Mono- vs. Bi-Functionality of Aminophosphonate Derivatives on the Enhancement of U(VI) Sorption: Physicochemical Properties and Sorption Performance. *J Environ Chem Eng* **2023**, *11*, 109951, doi:10.1016/j.jece.2023.109951.
 34. Moumeni, O.; Mehri, M.; Kerkour, R.; Boublia, A.; Mihoub, F.; Rebai, K.; Khan, A. A.; Erto, A.; Darwish, A. S.; Lemaoui, T.; et al. Experimental and Detailed DFT/MD Simulation of α -Aminophosphonates as Promising Corrosion Inhibitor for XC48 Carbon Steel in HCl Environment. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2023**, *147*, 104918, doi:10.1016/j.jtice.2023.104918.
 35. Li, S.; Liu, R.; Han, X.; Ge, C.; Zhang, X. Diethyl α -Aminophosphonate Containing Lubricating Additives Synthesized from (3-Aminophenyl)Boronic Acid Pinacol Ester. *Inorg Chem Commun* **2022**, *140*, 109477, doi:10.1016/j.inoche.2022.109477.
 36. Górny vel Górniak, M.; Kafarski, P. Preparation of the Library of Fluorescent Aromatic Aminophosphonate Phenyl and Benzyl Esters. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* **2016**, *191*, 511–519, doi:10.1080/10426507.2015.1094658.
 37. Kuśnierz, A.; Chmielewska, E. Synthesis of Fluorescent Aminophosphonates by Green Chemistry Procedures. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* **2017**, *192*, 700–705, doi:10.1080/10426507.2017.1308934.
 38. Wang, Q.-M.; Gao, W.; Song, J.-L.; Liu, Y.; Qi, H.; Tang, X.-H. Synthesis, X-Ray Crystallographic Analysis and BSA Interaction of a New α -Aminophosphonate. *J Appl Spectrosc* **2016**, *83*, 703–709, doi:10.1007/s10812-016-0351-9.
 39. Lewkowski, J.; Rodriguez Moya, M.; Wrona-Piotrowicz, A.; Zakrzewski, J.; Kontek, R.; Gajek, G. Synthesis, Fluorescence Properties and the Promising Cytotoxicity of

- Pyrene-Derived Aminophosphonates. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2016**, *12*, 1229–1235, doi:10.3762/bjoc.12.117.
40. Kraicheva, I.; Vodenicharova, E.; Tashev, E.; Tosheva, T.; Tsacheva, I.; Troev, K. Synthesis and NMR Characterization of Two Novel Anthracene-Derived BIS-Aminophosphonates. Basic Hydrolysis of Some Aminophosphonate Derivatives. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* **2012**, *187*, 660–667, doi:10.1080/10426507.2011.638349.
 41. Varga, P. R.; Keglevich, G. Synthesis of α -Aminophosphonates and Related Derivatives; The Last Decade of the Kabachnik–Fields Reaction. *Molecules* **2021**, *26*, 2511, doi:10.3390/molecules26092511.
 42. Lüttringhaus, A.; Neresheimer, H. Zur Kenntnis Des Benzanthrone. *Justus Liebigs Ann Chem* **1929**, *473*, 259–289, doi:10.1002/jlac.19294730115.
 43. Keglevich, G.; Bálint, E. The Kabachnik–Fields Reaction: Mechanism and Synthetic Use. *Molecules* **2012**, *17*, 12821–12835, doi:10.3390/molecules171112821.
 44. Kirilova, E. M.; Puckins, A. I.; Romanovska, E.; Fleisher, M.; Belyakov, S. V. Novel Amidine Derivatives of Benzanthrone: Effect of Bromine Atom on the Spectral Parameters. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2018**, *202*, 41–49, doi:10.1016/j.saa.2018.05.029.
 45. Armignacco, O.; Caterini, L.; Marucci, G.; Ferri, F.; Bernardini, G.; Raponi, G. N.; Ludovisi, A.; Bossù, T.; Morales, M. A. G.; Pozio, E. Human Illnesses Caused by *Opisthorchis Felinus* Flukes, Italy. *Emerg Infect Dis* **2008**, *14*, 1902–1905, doi:10.3201/eid1412.080782.
 46. Kaur, N.; Gauri Anthraquinone Appended Chemosensors for Fluorescence Monitoring of Anions and/or Metal Ions. *Inorganica Chim Acta* **2022**, *536*, 120917, doi:10.1016/j.ica.2022.120917.
 47. Bin Huang; Ji, Y.; Li, Z.; Zhou, N.; Jiang, W.; Feng, Y.; Lin, B.; Sun, Y. Simple Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Materials Based on Anthraquinone Derivatives for Highly Efficient Solution-Processed Red OLEDs. *J Lumin* **2017**, *187*, 414–420, doi:10.1016/j.jlumin.2017.03.038.
 48. Yang, L.; Fu, Z.; Niu, X.; Zhang, G.; Cui, F.; Zhou, C. Probing the Interaction of Anthraquinone with DNA by Spectroscopy, Molecular Modeling and Cancer Cell Imaging Technique. *Chem Biol Interact* **2015**, *233*, 65–70, doi:10.1016/j.cbi.2015.03.026.
 49. Malik, M. S.; Alsantali, R. I.; Jassas, R. S.; Alsimaree, A. A.; Syed, R.; Alsharif, M. A.; Kalpana, K.; Morad, M.; Althagafi, I. I.; Ahmed, S. A. Journey of Anthraquinones as Anticancer Agents – a Systematic Review of Recent Literature. *RSC Adv* **2021**, *11*, 35806–35827, doi:10.1039/D1RA05686G.
 50. Zhao, L.; Zheng, L. A Review on Bioactive Anthraquinone and Derivatives as the Regulators for ROS. *Molecules* **2023**, *28*, 8139, doi:10.3390/molecules28248139.
 51. Bespalaya, Y. V.; Kondakov, A. V.; Travina, O. V.; Khrebtova, I. S.; Kropotin, A. V.; Aksenova, O. V.; Gofarov, M. Yu.; Lyubas, A. A.; Tomilova, A. A.; Vikhrev, I. V. First Record of Metacercariae Trematodes *Opisthioglyphe Ranae* (Digenea: Telorchidae) and *Echinostoma Bolschewense* (Digenea: Echinostomatidae) in *Dreissena Polymorpha* (Bivalvia: Dreissenidae) from the Don and Volga River Basins, Russia. *Ecol Montenegrina* **2022**, *54*, 57–76, doi:10.37828/em.2022.54.8.
 52. Monçalves, M.; Zanotto, G. M.; Toldo, J. M.; Rampon, D. S.; Schneider, P. H.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S.; Silveira, C. C. Dipolar Vinyl Sulfur

- Fluorescent Dyes. Synthesis and Photophysics of Sulfide, Sulfoxide and Sulfone Based D- π -A Compounds. *RSC Adv* **2017**, 7, 8832–8842, doi:10.1039/C6RA27989A.
53. Rachi, Y.; Yamakado, R.; Okada, S. Synthesis of Dyes with a Sulfur-Containing Heterocyclic Donor and a Pyrroline-Type Acceptor. *Dyes and Pigments* **2018**, 159, 345–351, doi:10.1016/j.dyepig.2018.06.032.
 54. Sims, M. T.; Abbott, L. C.; Cowling, S. J.; Goodby, J. W.; Moore, J. N. Molecular Design Parameters of Anthraquinone Dyes for Guest-Host Liquid-Crystal Applications: Experimental and Computational Studies of Spectroscopy, Structure, and Stability. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 11151–11162, doi:10.1021/acs.jpcc.6b03607.
 55. Cowling, S. J.; Ellis, C.; Goodby, J. W. Anthraquinone Liquid Crystal Dichroic Dyes – a New Form of Chromonic Dye? *Liq Cryst* **2011**, 38, 1683–1698, doi:10.1080/02678292.2011.620181.
 56. Ye, J.; Gao, Y.; He, L.; Tan, T.; Chen, W.; Liu, Y.; Wang, Y.; Ning, G. Efficient Blue-Emitting Molecules by Incorporating Sulfur-Containing Moieties into Triarylcyclopentadiene: Synthesis, Crystal Structures and Photophysical Properties. *Dyes and Pigments* **2016**, 124, 145–155, doi:10.1016/j.dyepig.2015.09.018.
 57. Liu, Y.; Yu, Y.; Zhao, Q.; Tang, C.; Zhang, H.; Qin, Y.; Feng, X.; Zhang, J. Fluorescent Probes Based on Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions for Reactive Sulfur and Selenium Species: Recent Progress, Applications, and Design Strategies. *Coord Chem Rev* **2021**, 427, 213601, doi:10.1016/j.ccr.2020.213601.
 58. Vaidyanathan, T.; Seshadri, S. Nucleophilic Substitution Reactions on 3-Bromo- and 3-Nitrobenzantrones. *Dyes and Pigments* **1984**, 5, 431–436, doi:10.1016/0143-7208(84)80035-2.
 59. Melville, O. A.; Grant, T. M.; Rice, N. A.; Wang, B.; Josse, P.; Lessard, B. H. Functionalization of Commercial Pigment Hostasol Red GG for Incorporation into Organic Thin-Film Transistors. *New Journal of Chemistry* **2020**, 44, 845–851, doi:10.1039/C9NJ04851K.
 60. Montanari, S.; Paradisi, C.; Scorrano, G. Thiol Anions in Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions with Activated Aryl Halides. Attack on Carbon vs Attack on Halogen. *J Org Chem* **1993**, 58, 5628–5631, doi:10.1021/jo00073a020.
 61. Campodónico, P. R.; Alarcón-Espósito, J.; Olivares, B. Kinetics and Reaction Mechanism of Biothiols Involved in S_NAr Reactions: An Experimental Study. *Front Chem* **2022**, 10, doi:10.3389/fchem.2022.854918.
 62. Rohrbach, S.; Smith, A. J.; Pang, J. H.; Poole, D. L.; Tuttle, T.; Chiba, S.; Murphy, J. A. Concerted Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 16368–16388, doi:10.1002/anie.201902216.
 63. Kunda, G.; Akhmadullin, R. M.; Zakirov, R. K.; Akhmadullina, F. Y.; Giziyaulllov, R. N.; Madaminov, N. V.; Musin, L. I. Thiol Synthesis Methods: A Review. *Journal of Sulfur Chemistry* **2024**, 1–34, doi:10.1080/17415993.2024.2428607.
 64. Hansch, Corwin.; Leo, A.; Taft, R. W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem Rev* **1991**, 91, 165–195, doi:10.1021/cr00002a004.
 65. Maeda, H.; Maeda, T.; Mizuno, K.; Fujimoto, K.; Shimizu, H.; Inouye, M. Alkynylpyrenes as Improved Pyrene-Based Biomolecular Probes with the Advantages of High Fluorescence Quantum Yields and Long Absorption/Emission Wavelengths. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, 824–831, doi:10.1002/chem.200500638.

66. Chen, M.; Wei, J.; Zhang, Y.; Wu, L.; Tan, L.; Shi, S.; Shi, J.; Ji, L. 2,7-Carbazole Derived Organoboron Compounds: Synthesis and Molecular Fluorescence. *Front Chem* **2021**, *9*, doi:10.3389/fchem.2021.754298.
67. Yang, J.; Dass, A.; Rawashdeh, A.-M. M.; Sotiriou-Leventis, C.; Panzner, M. J.; Tyson, D. S.; Kinder, J. D.; Leventis, N. Arylethynyl Substituted 9,10-Anthraquinones: Tunable Stokes Shifts by Substitution and Solvent Polarity. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3457–3468, doi:10.1021/cm049590g.
68. Yang, J.-X.; Wang, X.-L.; Wang, X.-M.; Xu, L.-H. The Synthesis and Spectral Properties of Novel 4-Phenylacetylene-1,8-Naphthalimide Derivatives. *Dyes and Pigments* **2005**, *66*, 83–87, doi:10.1016/j.dyepig.2004.07.015.
69. Bai, J.-Y.; Xie, Y.-Z.; Wang, C.-J.; Fang, S.-Q.; Cao, L.-N.; Wang, L.-L.; Jin, J.-Y. A Quinolinylthiazole Derivatives as an ICT-Based Fluorescent Probe of Hg(II) and Its Application in Ratiometric Imaging in Live HeLa Cells. *J Fluoresc* **2018**, *28*, 795–800, doi:10.1007/s10895-018-2241-4.
70. Altınok, E.; Smith, Z. C.; Thomas, S. W. Two-Dimensional, Acene-Containing Conjugated Polymers That Show Ratiometric Fluorescent Response to Singlet Oxygen. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6825–6831, doi:10.1021/acs.macromol.5b01076.
71. Tlach, B. C.; Tomlinson, A. L.; Bhuwarka, A.; Jeffries-EL, M. Tuning the Optical and Electronic Properties of 4,8-Disubstituted Benzobisoxazoles via Alkyne Substitution. *J Org Chem* **2011**, *76*, 8670–8681, doi:10.1021/jo201078w.
72. Saeed, M. A.; Le, H. T. M.; Miljanić, O.Š. Benzobisoxazole Cruciforms as Fluorescent Sensors. *Acc Chem Res* **2014**, *47*, 2074–2083, doi:10.1021/ar500099z.
73. Yamaguchi, Y.; Matsubara, Y.; Ochi, T.; Wakamiya, T.; Yoshida, Z. How the π Conjugation Length Affects the Fluorescence Emission Efficiency. *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 13867–13869, doi:10.1021/ja8040493.
74. Maļeckis, A.; Avotiņa, L.; Kizāne, G.; Pučkins, A.; Osipovs, S.; Kirilova, E. New Fluorescent Heterocyclic Compounds Derived From 3-Cyanobenzanthrone. *Polycycl Aromat Compd* **2022**, *42*, 5508–5520, doi:10.1080/10406638.2021.1939068.
75. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett* **1975**, *16*, 4467–4470, doi:10.1016/S0040-4039(00)91094-3.
76. Kanwal, I.; Mujahid, A.; Rasool, N.; Rizwan, K.; Malik, A.; Ahmad, G.; Shah, S. A. A.; Rashid, U.; Nasir, N. M. Palladium and Copper Catalyzed Sonogashira Cross Coupling an Excellent Methodology for C-C Bond Formation over 17 Years: A Review. *Catalysts* **2020**, *10*, 443, doi:10.3390/catal10040443.
77. Hartwig, J. F. Electronic Effects on Reductive Elimination To Form Carbon-Carbon and Carbon-Heteroatom Bonds from Palladium(II) Complexes. *Inorg Chem* **2007**, *46*, 1936–1947, doi:10.1021/ic061926w.



Armands Maļeckis dzimis 1997. gadā Daugavpilī. Rīgas Tehniskajā universitātē ieguvis inženierzinātņu akadēmisko bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā (2019), Daugavpils Universitātē (DU) – dabaszinātņu maģistra grādu ķīmijā (2021). 10 oriģinālpublikāciju līdzautors, astoņām no tām – korespondējošais autors. Patlaban ir organisko vielu ķīmiķis uzņēmumā "*Enamine Ltd*" un pētnieks DU, kur turpina pētījumus fluorescento vielu ķīmijā.