

И. Е. Михайлов^{1,2*}, А. А. Колодина¹, Г. А. Душенко^{1,3},
Ю. М. Аргюшкина², В. В. Ткачев⁴, С. М. Алдошин⁴,
Ю. А. Саяпин¹, В. И. Минкин³

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОЙ ПОЛИДЕНТАТНОЙ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВОЙ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ С 1,3-ТРОПОЛОНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ В ПОЛОЖЕНИИ 2 ХИНОЛИНОВОГО КОЛЬЦА

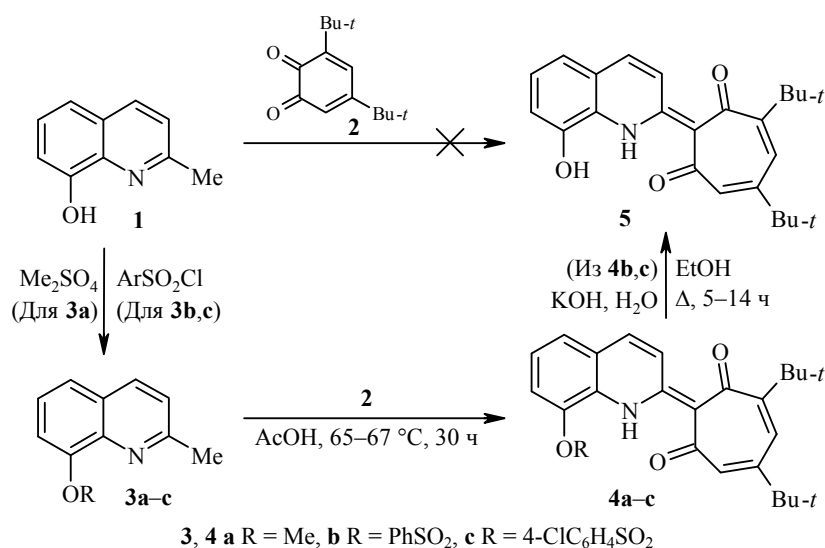
Разработан оригинальный трёхстадийный метод синтеза новой полидентатной лигандной системы на основе 8-гидроксихинолина с 1,3-трополоновым фрагментом в положении 2 хинолинового кольца. Методами РСА, спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и квантовой химии установлено, что данный лиганд находится в NH-таутомерной форме с фенольным гидроксилом в *экзо*-положении хинолинового кольца.

Ключевые слова: 1,2-бензохинон, 8-гидрокси-2-метилхинолин, 1,3-трополон, внутримолекулярная водородная связь, реакция расширения цикла.

В последнее время гетероциклические лигандные системы с хелатирующим фрагментом, содержащим атом азота и фенольный кислород, стали привлекать пристальное внимание в связи с их широким использованием при получении излучающих в голубой области спектра органических [1, 2] и металлокомплексных [3, 4] люминофоров, а также электронно-транспортных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) [5]. Среди гетероциклических лигандов особое место занимают 8-гидроксихинолин и его производные, применяющиеся в качестве хелатирующих лигандных систем для получения разнообразных фото- и электролюминесцентных металлокомплексов [5–7], высокоселективных флуоресцентных хемосенсоров [8], а также проявляющие высокую биологическую активность [9]. В частности, 8-гидроксихинолинат алюминия, благодаря своим хорошим электропроводящим свойствам и интенсивной люминесценции, широко используется в OLEDs [10], а его химическая модификация позволяет осуществлять тонкое регулирование оптических параметров, а также электронных и дырочных транспортных свойств соответствующих органических и металлокомплексных полупроводников [11]. Введение заместителей в 8-гидроксихинолиновый лиганд часто приводит к увеличению термической стабильности его металлокомплексов и повышению их растворимости в органических средах [12]. Это имеет большое значение при производстве OLEDs, так как позволяет заменить жёсткий метод вакуумного напыления на технологии покрытия методом центрифугирования (*spin-coating*) или струйной печати (*ink-jet printing*) [13], требующие растворимых в органических средах металлокомплексных люминофоров.

В настоящей работе с целью получения новой полидентатной лигандной системы мы ввели по ранее обнаруженной нами реакции 2-метилхинолинов с 1,2-бензохинонами [14] 1,3-трополоновый фрагмент в положение 2 8-гидроксихинолина. Данные гетероциклические лиганды важны не только

как прекурсоры новых металлокомплексных люминофоров для OLEDs [5–7], но и могут представлять интерес при получении препаратов с высокой биологической активностью, широким спектром которой обладают как трополон и его ближайшие структурные аналоги [15], так и 8-гидроксихинолиновые соединения [9, 16]. Нами обнаружено, что в то время как 2-метил-8-метоксихинолин (**3a**) взаимодействует с 3,5-ди-*tert*-бутил-1,2-бензохиноном (**2**) с образованием метоксихинолинтрополона **4a**, эта же кислотно-катализируемая реакция с 8-гидрокси-2-метилхинолином (**1**) приводит лишь к осмолению исходных реагентов. Получить целевой гидроксихинолинтрополон **5** удастся при защите гидроксила исходного метилхинолина **1** арилсульфонильной группой и её последующем удалении щелочным гидролизом из хинолинтрополонов **4b,c**, образующихся в реакции расширения о-хинонового цикла с хинолинами **3b,c**. Низкие выходы соединений **4a–c** (12–26%) обусловлены сложным механизмом реакции 2-метилхинолинов с 1,2-бензохинонами, что обсуждалось в работах [14, 17].



Строение гидроксихинолинтрополона **5** было установлено методом РСА, а его метильного (соединение **4a**) и сульфонильных (соединения **4b,c**) эфиров – спектроскопией ЯМР ¹H, ¹³C, ИК и масс-спектрометрией. Как следует из данных РСА (рис. 1), соединение **5** существует в виде *E*-изомера по отношению к связи C(2)–C(8), что обеспечивает образование исключительно устойчивой внутримолекулярной водородной связи (ВВС) N(1)–H(1)···O(2). Атом водорода в соединении **5** локализован на атоме азота N(1) (расстояние N(1)–H(1) 0.967(18) Å, H(1)···O(2) 1.644(19) Å, угол N(1)–H(1)–O(2) 158.5(1)°), при этом расстояние N(1)···O(2) (2.505(4) Å) более чем на 0.5 Å короче соответствующего вандерваальсова контакта и является наиболее коротким для всех известных систем с ВВС данного типа. Протоны N–H, образующие ВВС в соединениях **4a–c**, **5**, сильно дезэкранированы и проявляются в спектрах ЯМР ¹H (в CDCl₃) в чрезвычайно слабом поле – 18.30–19.32 м. д. Шестичленный цикл ВВС, хинолиновый фрагмент и атомы C(1)–C(4) трополонового кольца лежат в общей плоскости (с небольшим отклонением от неё атома C(4)), а трополоновое кольцо изогнуто по линии C(1)–C(4) (диэдральный угол между плоскостями C(1)–C(2)–C(3)–C(4) и C(4)–C(5)–C(6)–C(7)

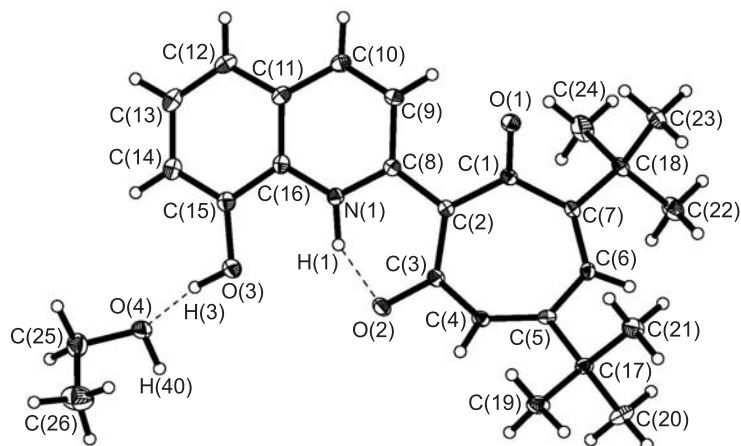


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Расстояние O(2)···N(1) 2.505(4) Å. Некоторые длины связей (Å): O(1)–C(1) 1.229(2), O(2)–C(3) 1.291(2), N(1)–H(1) 0.967(18), N(1)–C(8) 1.348(2), C(1)–C(2) 1.472(2), C(1)–C(7) 1.501(2), C(2)–C(3) 1.426(2), C(2)–C(8) 1.444(2), C(3)–C(4) 1.459(2), C(4)–C(5) 1.344(2), C(5)–C(6) 1.461(2), C(6)–C(7) 1.345(2), C(8)–C(9) 1.432(2). Некоторые валентные углы (°): C(3)–O(2)–H 101.51(15), C(8)–N(1)–H(1) 111.1(12), O(1)–C(1)–C(2) 122.07(14), C(3)–C(2)–C(1) 121.12(15), C(3)–C(2)–C(8) 120.07(15), O(2)–C(3)–C(2) 121.95(16), N(1)–C(8)–C(2) 118.31(13)

равен 36.5°). В кристаллической решётке соединения **5** присутствует молекула растворителя (этанола), которая стабилизирует *экзо*-конфигурацию фенольного гидроксила за счёт образования с ним прочной водородной связи O(3)–H(3)···O(4) (расстояние O(3)–H(3) 0.98(2) Å, H(3)···O(4) 1.675(2) Å, O(3)···O(4) 2.646(3) Å, угол O(3)–H(3)–O(4) 169.5(2)°), что сказывается на параметрах шестичленного цикла, образуемого ВВС. Так, в отличие от ранее определённой нами структуры (*2E*)-4,6-ди(*трет*-бутил)-2-(4-морфолино-8-метилхинолин-2(*1H*)-илиден)-1,3-трополон (**6**) (рис. 2) [14] с близким по строению с соединением **5** шестичленным хелатным узлом, в хинолинотрополоне **5** с группой OH в положении 8 возникает дополнительная слабая водородная связь между фенольным кислородом и протоном NH (O(3)···H(1)–N(1): O(3)···H(1) 2.376(8) Å, H(1)–N(1) 0.967(18) Å, O(3)···N(1) 2.662(9) Å, угол O(3)–H–N(1) 96.4(8)°), в то время как в соединении **6** группа CH₃ в положении 8 расположена дальше от хелатного узла (C(17)···H(1) 2.558(10) Å), чем группа OH в соединении **5** и не взаимодействует с ним. Косвенно такое взаимодействие подтверждается сравнением параметров хелатных узлов этих соединений: в структуре **5** расстояние O(2)···N(1), а также углы H(1)–N(1)–C(8) и H(1)–O(2)–C(3) больше чем в соединении **6** на 0.04 Å, 3.31° и 1.42° соответственно, а углы C(16)–N(1)–H(1) и N(1)–H(1)–O(2) – на 3.99° и 6.22° меньше. Существенное уменьшение угла N(1)–H(1)–O(2), а также характер изменения других параметров хелатного узла в соединении **5**, свидетельствуют о заметном ослаблении ВВС в нём, по сравнению с соединением **6**, в результате образования слабой ВВС O(3)···H(1)–N(1), которая "оттягивает" протон NH на себя, делая его более "кислым", а шестичленный хелатный узел более "рыхлым", что должно способствовать комплексообразованию. Сдвиг сигнала протона H-1 (δ 18.47 м. д.) в более сильное поле в спектрах ЯМР ¹H (в CDCl₃) лиганда **5**, по сравнению с хинолинотрополонами **4a** (19.32 м. д.) и **6** (19.15 м. д.),

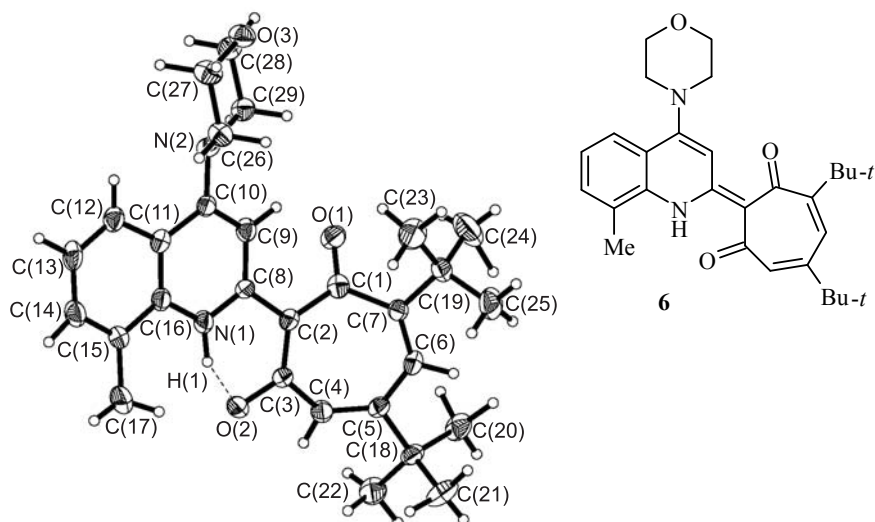


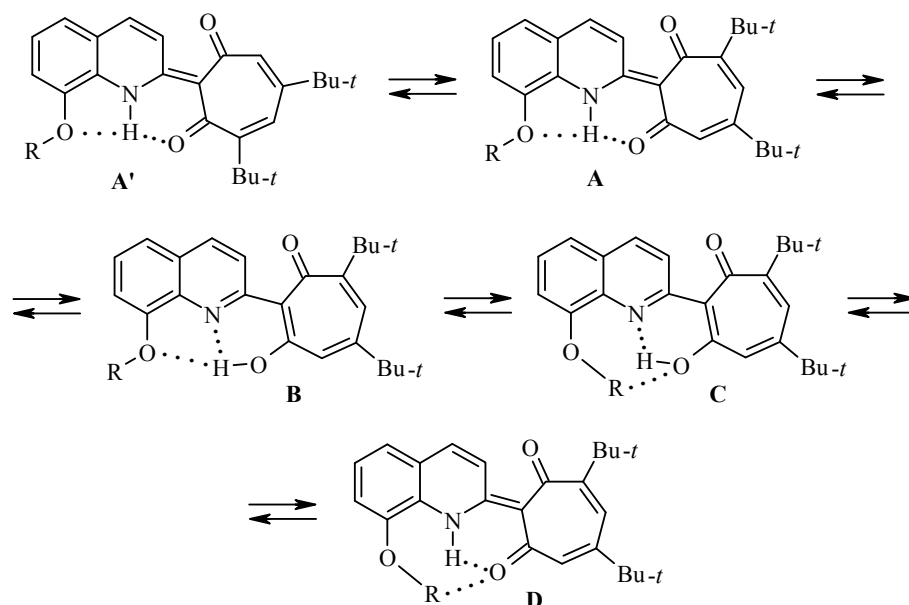
Рис. 2. Молекулярная структура соединения **6** [14] в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Расстояние O(2)···N(1) 2.446(6) Å. Отдельные длины связей (Å): O(1)–C(1) 1.231(4), O(2)–C(3) 1.305(4), N(1)–H 0.972(4), N(1)–C(8) 1.339(4), C(1)–C(2) 1.465(5), C(1)–C(7) 1.483(4), C(2)–C(3) 1.427(4), C(2)–C(8) 1.418(4), C(3)–C(4) 1.438(4), C(4)–C(5) 1.326(4), C(5)–C(6) 1.467(5), C(6)–C(7) 1.332(4), C(8)–C(9) 1.422(4). Отдельные валентные углы (°): C(3)–O(2)–H 100.29(2), C(8)–N(1)–H 107.76(2), O(1)–C(1)–C(2) 121.69(3), C(3)–C(2)–C(1) 119.56(3), C(3)–C(2)–C(8) 120.98(3), O(2)–C(3)–C(2) 120.37(3), N(1)–C(8)–C(2) 118.15(3)

также свидетельствует об ослаблении ВВС O(3)···H(1)–N(1) в нём по тем же причинам. Кроме того, сам фенольный гидроксил в соединении **5**, образуя с шестичленным хелатным узлом тридентатную лигандную систему, может участвовать в формировании металлоцентра с альтернативной или совместной координацией, что позволит получать на основе этого лиганда разнообразные металлокомплексы. Следует отметить, что предпринятые ранее попытки получения металлокомплексов на основе хинолинтрополонов без фенольного гидроксила [14, 17] не увенчались успехом, очевидно, из-за чрезвычайно прочной ВВС в их хелатном узле.

Поскольку в лиганде **5** присутствуют два конкурирующих между собой хелатных центра, координирующая способность которых сильно зависит от положения таутомерного и конформационного равновесий, выяснение более предпочтительной формы этого соединения в растворах является важной задачей, решение которой позволит целенаправленно получать его металлокомплексы заданного строения.

Для соединения **5** *эндо*-формы **C** и **D** менее вероятны, чем *экзо*-**A** и **B** из-за довольно большого расстояния O(2)···O(3) (3.453(5) Å) для образования стабилизирующей их ВВС O(3)–H(3)···O(2), а для соединения **4a** – из-за создаваемых *эндо*-метоксильной группой стерических затруднений в их хелатных центрах. Согласно квантово-химическим расчётам DFT B3LYP/6-311++G(d,p), в газовой фазе и в присутствии хлороформа (PCM) структура *экзо*-**A'**, а также *экзо*- и *эндо*-структуры **A–D** для молекулы **5** отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Для молекулы **4a** на ППЭ локализованы только *экзо*-структуры основного состояния **A'**, **A** и **B**. Структуры **A'** соединений **4a**, **5** энергетически менее выгодны по сравнению



с формами **A**. Структуры **A–D** для соединения **5** и **A, B** для соединения **4a** достаточно близки по устойчивости как в газовой фазе, так и в CHCl_3 . При этом в газовой фазе *эндо*-ОН-таутомерная форма **C** для соединения **5** и *экзо*-ОН форма **B** для соединения **4a** являются глобальными минимумами на соответствующих ППЭ. Напротив, в CHCl_3 *экзо*-NH-формы **A** как для соединения **5**, так и для соединения **4a** являются энергетически наиболее предпочтительными (табл. 1).

Для установления строения соединений **4a** и **5**, а также выявления преобладающих в растворе форм были записаны их спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и проведено полное отнесение сигналов на основании характеристических значений химических сдвигов и анализа кросс-пиков в двумерных спектрах ^1H – ^1H корреляций COSY и NOESY [18] (рис. 3).

Таблица 1

Полные (E_{tot}) и относительные (E_{ZPE}) энергии структур основного состояния **A', A–D** соединений **4a** и **5**, рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе и в присутствии хлороформа (PCM)

Структура	E_{tot} (газ), а. е.*	ΔE_{ZPE} (газ), ккал/моль**, $(\omega_1, \text{cm}^{-1})$ ***	E_{tot} (CHCl_3), а. е.*	ΔE_{ZPE} (CHCl_3), ккал/моль**, $(\omega_1, \text{cm}^{-1})$ ***
4a , <i>экзо</i> - A' (NH)	-1250.8667	1.8 (19)	-1250.8731	1.7 (17)
4a , <i>экзо</i> - A (NH)	-1250.8689	0.4 (19)	-1250.8758	0.0 (20)
4a , <i>экзо</i> - B (OH)	-1250.8695	0.0 (19)	-1250.8749	0.4 (17)
5 , <i>экзо</i> - A' (NH)	-1211.5562	3.8 (20)	-1211.5652	1.7 (18)
5 , <i>экзо</i> - A (NH)	-1211.5583	2.4 (22)	-1211.5678	0.0 (22)
5 , <i>экзо</i> - B (OH)	-1211.5596	1.6 (21)	-1211.5672	0.2 (19)
5 , <i>эндо</i> - C (OH)	-1211.5628	0.0 (16)	-1211.5672	0.5 (14)
5 , <i>эндо</i> - D (NH)	-1211.5587	1.6 (24)	-1211.5638	1.9 (25)

* 1 а. е. = 627.5095 ккал/моль.

** Относительная энергия с учётом энергии нулевых гармонических колебаний. $E_{\text{ZPE}} = -1211.1057$ (соединение **5**, **C**, газ); -1211.1116 (соединение **5**, **A**, CHCl_3); -1250.3848 (соединение **4a**, **B**, газ); -1250.3912 (соединение **4a**, **A**, CHCl_3) а. е.

*** Наименьшее значение гармонической колебательной частоты.

Координаты кросс-пиков в спектрах НМQC и НМBC соединений **4a** и **5** в CDCl₃ и отнесение химических сдвигов на основании ¹H-¹H (COSY, NOESY) и ¹H-¹³C (НМQC, НМBC) корреляций*

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д.	
		НМQC	НМBC
4a	19.32 (N-H...O)	–	114.5 (C-2)
	8.17 (H-3')	121.0 (C-3')	126.1 (C-4a'); 154.2 (C-2')
	8.01 (H-4')	138.0 (C-4')	119.2 (C-5'); 130.4 (C-8a'); 154.2 (C-2')
	7.38 (H-6')	126.2 (C-6')	109.9 (C-7'); 126.1 (C-4a'); 150.8 (C-8')
	7.29 (H-5')	119.2 (C5')	109.9 (C-7'); 126.2 (C-6'); 130.4 (C-8a'); 138.0 (C-4')
	7.07 (H-7')	109.9 (C-7')	119.2 (C-5'); 126.2 (C-6'); 130.4 (C-8a'); 150.8 (C-8')
	6.65 (H-5)	127.2 (C-5)	122.4 (C-7); 155.2 (C-4); 196.0 (1-CO); 38.6 (4-C(CH ₃) ₃)
	6.62 (H-7)	122.4 (C-5)	114.5 (C-2); 127.2 (C-5); 152.9 (C-6); 37.2 (6-C(CH ₃) ₃)
	4.10 (OCH ₃)	56.6 (OCH ₃)	150.8 (C-8')
	1.35 (4-C(CH ₃) ₃)	31.5 (4-C(CH ₃) ₃)	155.2 (C-4); 38.6 (4-C(CH ₃) ₃)
1.22 (6-C(CH ₃) ₃)	30.3 (6-C(CH ₃) ₃)	152.9 (C-6); 37.2 (6-C(CH ₃) ₃)	
5	18.45 (N-H...O)	–	114.3 (C-2)
	11.11 (OH)	–	–
	8.08 (H-3')	120.7 (C-3')	126.3 (C-4a'); 153.3 (C-2')
	8.02 (H-4')	138.9 (C-4')	118.1 (C-5'); 129.2 (C-8a'); 153.3 (C-2')
	7.24 (H-6')	126.3 (C-6')	115.0 (C-7'); 126.3 (C-4a'); 148.2 (C-8')
	7.18 (H-5')	118.1 (C-5')	115.0 (C-7'); 126.3 (C-6'); 129.2 (C-8a'); 138.9 (C-4')
	7.16 (H-7')	115.0 (C-7')	118.1 (C-5'); 126.3 (C-6'); 129.2 (C-8a'); 148.2 (C-8')
	6.66 (H-5)	127.5 (C-5)	126.8 (C-7); 155.6 (C-4); 196.2 (3-CO); 38.6 (4-C(CH ₃) ₃)
	6.58 (H-7)	126.8 (C-7)	114.3 (C-2); 127.5 (C-5); 153.0 (C-6); 37.2 (6-C(CH ₃) ₃)
	1.34 (4-C(CH ₃) ₃)	31.5 (4-C(CH ₃) ₃)	155.6 (C-4); 38.6 (4-C(CH ₃) ₃)
1.20 (6-C(CH ₃) ₃)	30.3 (6-C(CH ₃) ₃)	153.0 (C-6); 37.2 (6-C(CH ₃) ₃)	

* Сигнал углерода 1-CO (176.6 и 180.2 м. д. для соединений **4a** и **5** соответственно) отнесён на основании характеристических значений химических сдвигов сигналов ¹³C, поскольку у него в спектрах НМQC и НМBC отсутствуют кросс-пики.

В спектрах НМBC соединений **4a**, **5** присутствуют кросс-пики между протоном NH и углеродом C-2, протоном H-4' и углеродом C-2', а сигналы трополонового протона H-5 коррелируют с атомами углерода C-3,4,7, что согласуется с их NH-(A)-формами. В 2D спектрах ЯМР ¹H и ¹³C альтернативных OH-(B)-форм соединений **4a** и **5** должны присутствовать кросс-пики между входящей в шестичленный хелатный узел группой OH и протоном H-7 (NOESY), углеродом C-1 (НМQC), а также углеродом C-7 (НМBC) соответственно, что экспериментально не наблюдается. Хотя хинолин-трополоны обычно находятся в NH-(A)-форме [14], 4,6-ди(*трет*-бутил)-2-(8-метил-4-хлорохинолин-2-ил)-1-гидрокситропон-3 по данным РСА существует в OH-форме типа **B** [17], что наряду с квантово-химическими расчётами указывает на небольшую разницу в энергиях и невысокий барьер взаимопревращения этих форм. Анализ мультиплетности сигналов атомов углерода (^{1,3}J_{13C1H} ≠ 0, а ^{2,4}J_{13C1H} = 0) [18], входящих в шестичленный хелатный

цикл (C-1,2,2'), и ближайших к нему атомов углерода (C-3,7,3'), обусловленной дальним спин-спиновым взаимодействием (ДССВ) между ядрами ^{13}C и ^1H в спектрах монорезонанса ^{13}C соединений **4a**, **5**, записанных до и после дейтерирования исследуемых образцов, также указывает на их существование в NH-(A)-форме. Так, из-за ДССВ атома углерода C-2 с протонами NH и H-7 и близких по значению КССВ этих протонов с ним, сигнал C-2 проявляется в виде триплета в результате наложения двух его центральных сигналов дублета дублетов. Сигнал атома C-2' проявляется в виде дублета, сигнал C-1 – в виде синглета, C-3 – дублета, а сигналы C-7 и C-3' – каждый в виде дублета дублетов. При дейтерировании соединений **4a**, **5** мультиплетность сигналов C-2,3' уменьшается в результате исчезновения КССВ 3J с протоном NH, и каждый из них превращается в дублет, что согласуется с их NH-строением. Для альтернативной OH-формы соединений **4a**, **5** в спектрах монорезонанса ^{13}C ожидается другая мультиплетность сигналов C-1,7,3', и её изменение при дейтерировании должно происходить только для сигналов C-1,7.

Таким образом, получена новая структурно и конформационно нежесткая тридентатная лигандная система с 1,3-трополоновым фрагментом в положении 2 8-гидроксихинолинового цикла. Показано, что в кристаллическом состоянии и в растворах предпочтительной для неё является NH-таутомерная форма с фенольным гидроксилом в экзо-положении, стабилизация которой осуществляется за счёт возникновения дополнительной внутримолекулярной водородной связи между фенольным кислородом и шестичленным хелатным узлом, образованным пиридиновым и трополоновым фрагментами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR в тонком слое. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker DPX-250 (250 и 63 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – сигналы растворителя (7.27 м. д. для ядер ^1H , 77.0 м. д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры записаны на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ проведён на CHN-анализаторе KOVO. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Хроматографирование проведено на колонках с Al_2O_3 (II–III степень активности по Брокману) или силикагелем 60 (0.063–0.200 меш).

В качестве исходных соединений использованы коммерчески доступные 8-гидрокси-2-метилхинолин (**1**) и 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинон (**2**) фирмы Aldrich. 2-Метил-8-метоксихинолин (**3a**) [19] и 2-метил-8-фенилсульфониллоксихинолин (**3b**) [20] получены по указанным методикам.

2-Метил-8-(4-хлорфенилсульфонилокси)хинолин (3c). К 20 мл бензольного раствора 2.39 г (15 ммоль) 8-гидрокси-2-метилхинолина (**1**) и 3.5 мл (25 ммоль) Et_3N по каплям при перемешивании в течение 10 мин добавляют раствор 1.9 мл (15 ммоль) 4-хлорбензолсульфохлаорида в 15 мл абс. PhH. Реакционную смесь выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре, затем кипятят на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 1.5 ч, после чего отгоняют весь растворитель. В охлаждённую колбу с маслообразным продуктом помещают ~50 г колотого льда, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают холодной водой (3 × 10 мл), высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 3.64 г (81%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 153–155 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1188 (SO_2), 1314, 1376 (SO_2), 1504, 1583, 1606, 1625, 1646 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.49 (3H, с, CH_3); 7.20 (1H, д, $J = 8.5$, H-7); 7.38 (2H, д, $J = 9.0$, H-3,5 Ar); 7.46 (1H, д, д, $J = 8.0$, $J = 7.7$, H-6); 7.63–7.70 (2H, м, H-4,5); 7.89 (2H, д, $J = 9.0$, H-2,6

Ar); 7.97 (1H, д, $J = 8.5$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.6 (CH_3); 123.1; 123.8; 125.6; 127.4; 128.3; 129.2 (2C); 130.8 (2C); 135.4; 136.2; 140.8; 141.1; 145.2; 160.1. Найдено, %: C 57.63; H 3.54; N 4.38. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 57.57; H 3.62; N 4.20.

(2E)-4,6-Ди(*трет*-бутил)-2-(8-метоксихинолин-2(1H)-илиден)циклогепта-4,6-диен-1,3-дион (4a). Смесь 0.87 г (5 ммоль) 2-метил-8-метоксихинолина (**3a**), 2.20 г (10 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона (**2**) в 5 мл AcOH выдерживают при 65–67 °C в течение 30 ч (контроль ТСХ). По окончании реакции охлаждённую реакционную смесь разбавляют 250 мл холодной воды и экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 30 мл). Органическую фракцию сушат над Na_2SO_4 и упаривают. Продукт выделяют колоночной хроматографией на колонке с Al_2O_3 (элюент гексан– CH_2Cl_2 , 1:1) и собирают жёлтую фракцию с R_f 0.50–0.65. После отгонки растворителя продукт перекристаллизовывают из 2-PrOH. Выход 0.23 г (12%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 176–177 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1391, 1442, 1459, 1475, 1509, 1568, 1607, 1617 (C=O), 1643 (C=O), 3015–3110 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.22 (9H, с, 6-C(CH_3)₃); 1.35 (9H, с, 4-C(CH_3)₃); 4.10 (3H, с, OCH₃); 6.62 (1H, д, $J = 3.1$, H-7); 6.65 (1H, д, $J = 3.1$, H-5); 7.07 (1H, д, $J = 0.8$, H-7'); 7.29–7.38 (2H, м, H-5',6'); 8.01 (1H, д, $J = 9.4$, H-4'); 8.17 (1H, д, $J = 8.7$, H-3'); 19.32 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C приведён в табл. 2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 391 [$\text{M}]^+$ (3), 373 [$\text{M}-\text{CO}]^+$ (25), 320 (15), 306 (11), 292 (5), 234 (4), 140 (6), 91 (16), 57 (72), 41 (100). Найдено, %: C 76.25; H 7.38; N 3.55. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 76.70; H 7.47; N 3.58.

(2E)-4,6-Ди(*трет*-бутил)-2-(8-фенилсульфонилоксихинолин-2(1H)-илиден)циклогепта-4,6-диен-1,3-дион (4b) получают из 2-метил-8-фенилсульфонилоксихинолина (**3b**) и 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона (**2**) аналогично методике получения хинолинтрополона **4a**. Выход 0.69 г (26%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 174–176 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1188 (SO_2), 1227, 1318, 1338, 1353 (SO_2), 1390, 1459, 1595, 1560, 1604, 1624 (C=O), 1642 (C=O), 3020–3115 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.26 (9H, с, 6-C(CH_3)₃); 1.36 (9H, с, 4-C(CH_3)₃); 6.74 (1H, д, $J = 1.7$, H-7); 6.78 (1H, д, $J = 1.7$, H-5); 7.18 (1H, д, $J = 8.5$, H-7'); 7.37–7.45 (3H, м, H Ph, H Het); 7.51–7.65 (3H, м, H Ph, H Het); 7.93–8.08 (3H, м, H Ph, H Het); 18.31 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.4 (3C, C(CH_3)₃); 31.6 (3C, C(CH_3)₃); 37.6 (C(CH_3)₃); 38.8 (C(CH_3)₃); 115.5 (C-2); 121.4; 123.6; 123.7; 125.1; 125.8; 126.7; 127.5; 129.2; 129.3; 129.4; 129.6; 134.8; 135.5; 135.6; 137.2; 142.2; 154.7; 155.7; 157.2; 173.2 (1-CO); 195.2 (3-CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 517 [$\text{M}]^+$ (2), 489 [$\text{M}-\text{CO}]^+$ (14), 474 (7), 318 (14), 292 (13), 236 (5), 186 (4), 91 (13), 77 (100), 57 (36), 41 (35). Найдено, %: C 70.02; H 5.98; N 2.69. $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 69.61; H 6.04; N 2.71.

(2E)-4,6-Ди(*трет*-бутил)-2-[8-(4-хлорфенилсульфонилокси)хинолин-2(1H)-илиден]циклогепта-4,6-диен-1,3-дион (4c) получают из 2-метил-8-(4-хлорфенилсульфонилокси)хинолина (**3c**) и 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона (**2**) аналогично методике получения хинолинтрополона **4a**. Выход 0.39 г (14%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 195–196 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1191 (SO_2), 1234, 1281, 1319, 1360 (SO_2), 1390, 1438, 1478, 1506, 1564, 1586, 1604, 1621 (C=O), 1638 (C=O), 3025–3120 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.26 (9H, с, 6-C(CH_3)₃); 1.37 (9H, с, 4-C(CH_3)₃); 6.65 (1H, д, $J = 1.9$, H-7); 6.76 (1H, д, $J = 1.9$, H-5); 7.37–7.42 (3H, м, H-3,5 Ar, H Het); 7.58 (1H, д, $J = 7.9$, H Het); 7.66 (1H, д, $J = 8.2$, H Het); 7.92 (2H, д, $J = 8.8$, H-2,6 Ar); 8.02 (1H, д, $J = 9.2$, H Het); 8.07 (1H, д, $J = 9.2$, H Het); 18.30 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.0 (3C, C(CH_3)₃); 31.6 (3C, C(CH_3)₃); 37.6 (C(CH_3)₃); 38.8 (C(CH_3)₃); 115.5 (C-2); 121.7; 123.6; 123.7; 124.8; 125.8; 126.8; 127.6; 129.7 (2C); 130.8 (2C); 134.2; 135.7; 137.2; 141.6; 142.1; 154.8; 155.8; 157.4; 172.8 (1-CO); 195.3 (3-CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 552 [$\text{M}]^+$ (5), 524 [$\text{M}-\text{CO}]^+$ (28), 508 (10), 376 (4), 332 (26), 292 (24), 248 (12), 111 (100), 91 (10), 75 (17), 57 (26). Найдено, %: C 65.48; H 5.41; N 2.51. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{ClNO}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 65.27; H 5.48; N 2.54.

(2E)-4,6-Ди(*трет*-бутил)-2-(8-гидроксихинолин-2(1H)-илиден)циклогепта-4,6-диен-1,3-дион (5). К раствору 0.5 г соединения **4b** или **4c** в 5 мл EtOH добавляют 2.8 мл 1 M раствора KOH и кипятят на водяной бане в колбе с обратным

холодильником в течение 14 или 5 ч (в случае соединения **4b** или **4c** соответственно). Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 30 мл H₂O, подкисляют до нейтральной реакции 0.1 М раствором HCl, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (3 × 30 мл) и перекристаллизовывают из PhMe. Выход 0.20 г (53%, из соединения **4b**) и 0.26 г (77%, из соединения **4c**). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 257–258 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1216, 1241, 1286, 1303, 1331, 1362, 1387, 1397, 1432, 1474, 1524, 1575, 1587, 1622 (C=O), 1635 (C=O), 3010–3160 (N–H), 3165–3205 (O–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.20 (9H, с, 6-C(CH₃)₃); 1.34 (9H, с, 4-C(CH₃)₃); 6.58 (1H, д, *J* = 1.7, H-7); 6.66 (1H, д, *J* = 1.7, H-5); 7.16–7.24 (3H, м, H-5',6',7'); 8.02 (1H, д, *J* = 9.4, H-4'); 8.08 (1H, д, *J* = 9.4, H-3'); 11.11 (1H, уш. с, OH); 18.45 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C приведен в табл. 2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 377 [M]⁺ (8), 349 [M–CO]⁺ (50), 318 (10), 306 (33), 278 (9), 234 (7), 186 (7), 91 (16), 57 (77), 41 (100). Найдено, %: С 76.83; Н 7.18; N 3.74. C₂₄H₂₇NO₃. Вычислено, %: С 76.36; Н 7.21; N 3.71. Подходящие для РСА кристаллы хинолинтрополона **5** удалось получить только при кристаллизации из EtOH. Жёлтые кристаллы. Т. пл. 264–265 °С. C₂₄H₂₇NO₃·C₂H₆O. Найдено, %: С 74.01; Н 7.58; N 3.44. C₂₄H₂₇NO₃·C₂H₆O. Вычислено, %: С 73.73; Н 7.85; N 3.31.

Рентгеноструктурное исследование соединения 5. Параметры элементарной ячейки кристалла и трёхмерный набор интенсивностей для соединения **5** получены на автодифрактометре Xcalibur Eos (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, 150 К). Жёлтые моноклинные кристаллы; брутто-формула C₂₄H₂₇NO₃·C₂H₆O; *M* 423.53; *a* 18.5951(5), *b* 7.30789(14), *c* 18.1514(4) Å; β 108.417(3)°; *V* 2340.29(10) Å³; *Z* 4; *d*_{выч} 1.202 г/см³, пространственная группа *P*2/*c*. Интенсивности 15232 рефлексов измерены в интервале углов ($2\theta \leq 60^\circ$) методом ω -сканирования. После усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных $F^2(hkl)$ и $\sigma(F^2)$ составил 7399 независимых рефлексов, из которых 4143 с $F^2 > 4\sigma(F^2)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК относительно F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (водородные атомы уточнены изотропно) с использованием программы SHELXTL [21]. Конечные параметры уточнения для соединения **5**: *R*₁ 0.061 по наблюдаемым рефлексам с $I \geq 2\sigma(I)$ и *R*₁ 0.111 по всем собранным рефлексам, *GOOF* 1.000.

Полные таблицы атомных координат, длин связей, углов связей и термические параметры соединения **5** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1002737).

Квантово-химические расчёты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с трёхпараметрическим потенциалом V3LYP в валентно-расщеплённом базисе V3LYP/6-311++G(d,p) [22] с использованием программного пакета Gaussian-03. Идентификация всех стационарных точек осуществлена путём расчета матрицы Гессе. Заряды на атомах рассчитаны по схеме Малликена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00179а), Программы отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-274.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Д. Белдовская, Г. А. Душенко, Н. И. Викрищук, Л. Д. Попов, Ю. В. Ревинский, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, *Журн. орган. химии*, **49**, 1876 (2013). [*Russ. J. Org. Chem.*, **49**, 1861 (2013).]
2. А. Д. Викрищук, Л. Д. Попов, Н. И. Викрищук, П. Г. Морозов, И. Е. Михайлов, *Журн. общ. химии*, **81**, 135 (2011). [*Russ. J. Gen. Chem.*, **81**, 132 (2011).]
3. А. Д. Белдовская, Г. А. Душенко, Н. И. Викрищук, Л. Д. Попов, Ю. В. Ревинский, И. Е. Михайлов, *Журн. общ. химии*, **83**, 1882 (2013). [*Russ. J. Gen. Chem.*, **83**, 2075 (2013).]

4. А. Д. Белдовская, Г. А. Душенко, Н. И. Викрищук, Л. Д. Попов, Ю. В. Ревинский, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, *Журн. общ. химии*, **84**, 164 (2014). [*Russ. J. Gen. Chem.*, **84**, 171 (2014).]
5. L. S. Hung, C. H. Chen, *Mater. Sci. Eng., R*, **R39**, 143 (2002).
6. R. Pohl, P. Anzenbacher, Jr., *Org. Lett.*, **5**, 2769 (2003).
7. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, Д. А. Стариков, О. И. Михайлова, В. И. Минкин, *Вестн. ЮНЦ РАН*, **6**, № 4, 32 (2010).
8. H. Zhang, Q.-L. Wang, Y.-B. Jiang, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3959 (2007).
9. T. J. Egan, R. Hunter, C. H. Kaschula, H. M. Marques, A. Mispion, J. Walden, *J. Med. Chem.*, **43**, 283 (2000).
10. M. Stobel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzendorf, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Synth. Met.*, **111–112**, 19 (2000).
11. О. В. Сердюк, И. В. Евсеенко, Г. А. Душенко, Ю. В. Ревинский, И. Е. Михайлов, *Журн. орган. химии*, **48**, 83 (2012). [*Russ. J. Org. Chem.*, **48**, 78 (2012).]
12. V. P. Barberis, J. A. Mikroyannidis, *Synth. Met.*, **156**, 865 (2006).
13. J. Xie, Z. Ning, H. Tian, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 8559 (2005).
14. В. И. Минкин, С. М. Алдошин, В. Н. Комиссаров, И. В. Дороган, Ю. А. Саяпин, В. В. Ткачев, А. Г. Стариков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1956 (2006). [*Russ. Chem. Bull.*, **55**, 2032 (2006).]
15. M. G. Banwell, *Aust. J. Chem.*, **44**, 1 (1991).
16. F. Zouhiri, J. F. Mouscadet, K. Mekouar, D. Desmaele, D. Savoure, H. Leh, F. Subra, M. Le Bret, C. Auclair, J. d'Angelo, *J. Med. Chem.*, **43**, 1533 (2000).
17. Y. A. Sayarin, B. N. Duong, V. N. Komissarov, I. V. Dorogan, N. I. Makarova, I. O. Bondareva, V. V. Tkachev, G. V. Shilov, S. M. Aldoshin, V. I. Minkin, *Tetrahedron*, **66**, 8763 (2010).
18. Ю. М. Воловенко, В. Г. Карцев, И. В. Комаров, А. В. Туров, В. П. Хиля, *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков*, МБФНП, Москва, 2011, 704 с.
19. C. M. Leir, *J. Org. Chem.*, **42**, 911 (1977).
20. G. K. Walkup, B. Imperiali, *J. Org. Chem.*, **63**, 6727 (1998).
21. G. M. Sheldrick. *SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, 2000.
22. J. V. Foresman, E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburg, 1996, 302 p.

¹ Южный научный центр РАН,
ул. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: mikhail@ipoc.rsu.ru

Поступило 19.04.2014

² Южный федеральный университет,
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия

³ НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: minkin@ipoc.rsu.ru

⁴ Институт проблем химической физики РАН,
пр. Академика Семенова, 1,
Черноголовка 142432, Россия
e-mail: sma@icp.ac.ru