

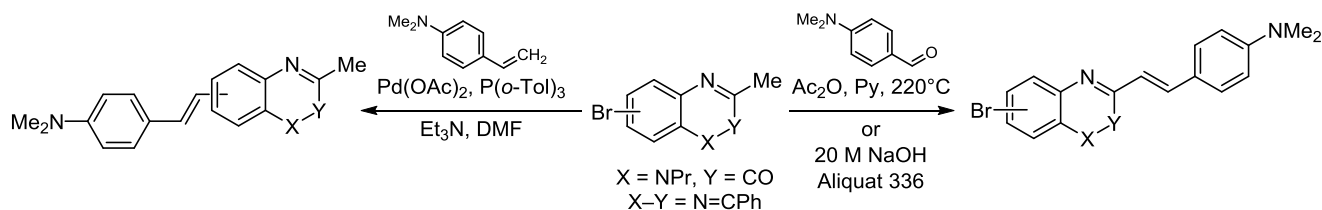
Синтез изомерных (*E*)-[4-(диметиламино)фенил]-винилхиноксалинов – предшественников нового класса нелинейно-оптических хромофоров

Сирина М. Шарипова¹, Алина А. Гильмутдинова¹, Дмитрий Б. Криволапов¹,
Зиля Р. Хисаметдинова², Ольга Н. Катаева¹, Алексей А. Калинин^{1*}

¹ Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Академика Арбузова, 8, Казань 420088, Россия; e-mail: kalinin@iorc.ru

² Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского федерального университета,
ул. Кремлевская, 18, Казань 420008, Россия; e-mail: zika0527@mail.ru

Поступило 27.12.2016
Принято 28.01.2017



Представлены методы получения изомерных (*E*)-3-, (*E*)-6-, (*E*)-7-[4-(диметиламино)фенилэтил]хиноксалин-2-онов и 2-фенилхиноксалинов – соединений типа "донор–π-мостик", являющихся предшественниками новых нелинейно-оптических хромофоров с потенциально высокими значениями первой гиперполяризуемости. Введение диметиланилиноэтильного фрагмента в положение 3 хиноксалиновой системы с хорошими выходами протекает в результате сплавления 3-метилпроизводных с 4-(диметиламино)бензальдегидом при 220 °C в присутствии каталитических количеств уксусного ангидрида и пиридина при синтезе 3-(диметиламинофенилэтил)хиноксалин-2-онов или в результате конденсации этих реагентов под действием 20 M раствора гидроксида натрия в присутствии аликвота 336 при синтезе 3-(диметиламинофенилэтил)-2-фенилхиноксалинов, а введение диметиланилиноэтильного фрагмента в положения 6 и 7 происходит в результате реакции Хека *para*-диметиламинovinилбензола с 6- или 7-бромхиноксалинами в присутствии ацетата палладия. Структуры изомерных 6-бром- и 7-бром-3-метилпроизводных хиноксалинов подтверждены методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: (*E*)-[4-(диметиламино)фенил]этилхиноксалины, нелинейно-оптические хромофоры, первая гиперполяризуемость, РСА.

Синтез новых хромофоров, обладающих высоким значением первой гиперполяризуемости – молекулярной характеристикой нелинейно-оптических (НЛО) хромофоров, является основой для создания НЛО материалов, находящих применение при создании устройств для хранения и высокоскоростной обработки информации.¹ Активное использование гетероциклических соединений для синтеза НЛО хромофоров началось в последнем десятилетии XX в., при этом гетероциклические фрагменты могут входить в состав одного, двух или всех трех составляющих таких хромофоров – донорного и акцепторного фрагментов и π-мостика. Основное внимание уделялось хромофорам с одним² или несколькими³ тиофеновыми циклами в π-мостике. Одним из новых направлений в этой области является синтез и исследование НЛО свойств хромофоров с конденсированными гетероцикличе-

скими фрагментами в составе π-мостика, например тиенотиофеновым,⁴ карбазольным⁵ и фенотиазиновым,⁵ а также в составе донорного⁶ и акцепторного⁷ фрагментов.

Недавно нами было теоретически предсказано,⁸ что замена тиофена в хромофоре FTC⁹ (один из лучших НЛО хромофоров, рис. 1) на хиноксалиновый фрагмент (соединения 1 и 2, рис. 2) приводит к росту значений первой гиперполяризуемости.

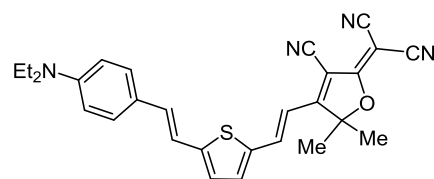
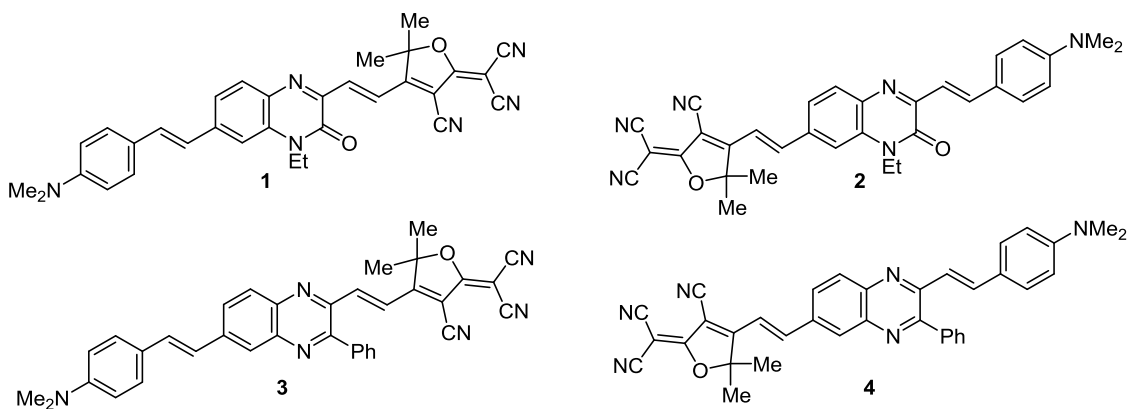


Рисунок 1. Структура хромофора FTC.

Рисунок 2. Хромофоры 1–4 с дивинилхиноксалиновым π -мостиком.

Хиноксалиновая система входит в состав соединений с ценными биологическими свойствами;¹⁰ ее производные^{11–14} являются исходными соединениями для получения других гетероциклов как содержащих хиноксалиновый фрагмент,¹² так и не содержащих¹³ его, а также в синтезе макроциклов,¹⁴ однако при синтезе эффективных НЛО хромофоров они до сих пор не использовались.

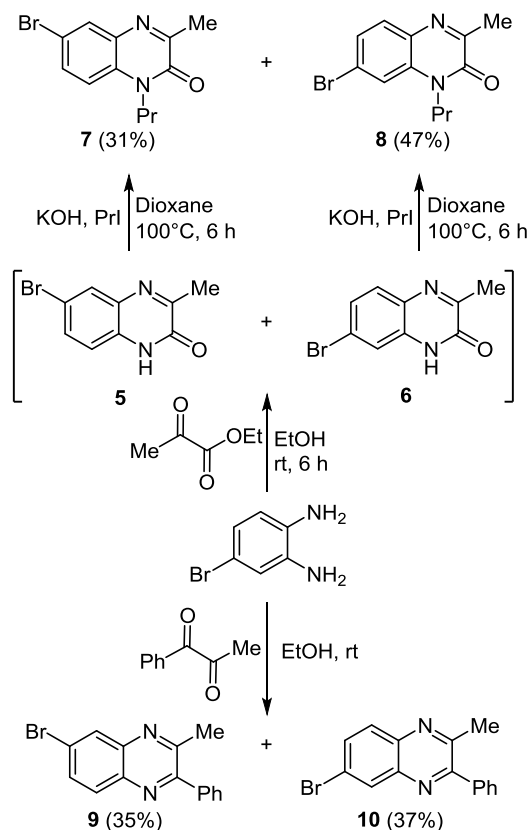
В настоящей работе представлен метод получения изомерных (*E*)-[4-(диметиламино)фенил]этилхиноксалинов, которые могут быть использованы для получения новых эффективных НЛО хромофоров с хиноксалиновыми (соединения 1, 2) и с 2-фенилхиноксалиновыми (соединения 3, 4) фрагментами в составе π -мостика (рис. 2). Несмотря на структурную близость соединений 1–4, соединения 3 и 4 отличаются от соединений 1 и 2 наличием объемного фенильного заместителя, который может выполнять функцию изолирующей группы, уменьшающей агрегацию хромофоров в материале,¹⁵ приводя к более высокой НЛО активности такого материала.

Важнейшей стратегией синтеза НЛО хромофоров является наращивание π -сопряженной системы в источнике донорного фрагмента путем соединения его с источником π -мостика, последующей модификацией и введением акцепторного фрагмента на последней стадии. Введение донорного диметиланилинового фрагмента в состав производных хиноксалинов, в зависимости от региоположения его присоединения, базировалось либо на реакции Хека – присоединении его через винильную группу к атому углерода в положении 6 или 7 хиноксалиновой системы, либо на конденсации Кнёвенагеля – присоединении его к атому углерода в положении 3. Для реализации этих подходов были получены производные 6- и 7-бром-3-метилхиноксалинов. Конденсацией этилпирувата с 3,4-диамино-1-бромбензолом синтезированы 6- и 7-бром-3-метилхиноксалин-2-оны 5 и 6, которые далее были подвергнуты алкилированию пропилиодидом в присутствии КОН для увеличения растворимости новых предшественников π -мостика – *N*-пропилпроизводных 7 и 8 (схема 1). Конденсацией 3,4-диамино-1-бромбензола с 1-фенилпропан-1,2-дионом были получены

фенилхиноксалины 9, 10. Соединения 7–10 хорошо растворимы в органических растворителях. Изомеры 7 и 8, в отличие от изомеров 9 и 10, имеют практически идентичный R_f , что делает затруднительным разделение их колоночной хроматографией. Тем не менее использование более длинной колонки позволяет выделить в конце хроматографирования изомер 7. Обогащенная соединением 8 изомерная смесь была разделена несколькими перекристаллизациями из гексана.

Спектры ЯМР ^1H позволяют сделать некоторые предположения об отнесении изомерных продуктов, образующихся в ходе этих реакций. На примере различных производных хиноксалинов известно,^{12,14b}

Схема 1



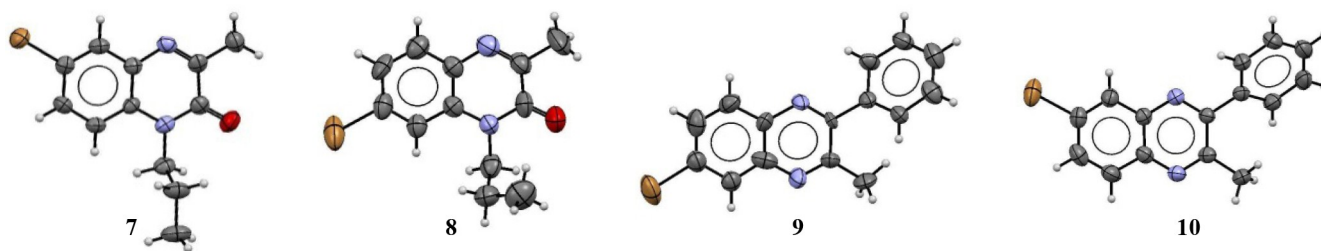


Рисунок 3. Молекулярное строение бромхиноксалинов 7–10 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

что для их спектров характерно проявление в слабом поле сигнала протона Н-5 хиноксалинового фрагмента, и тогда по значению КССВ из-за наличия заместителя в ароматическом фрагменте можно отнести эти изомеры. Так, изомер, в спектре ЯМР ^1H которого самый слабый сигнал – дублетный сигнал при 7.65 м. д с $J = 8.9$ Гц, представляет собой соединение **8**, тогда как изомер, в спектре ЯМР ^1H которого самый слабый сигнал – дублетный сигнал при 7.83 м. д с $J = 2.1$ Гц, представляет собой соединение **7**. Для другой изомерной пары **9** и **10** может быть верным следующее предположение: изомер, в котором сигнал *орто*-протонов фенильной группы проявляется в более слабом поле, а сигнал протонов метильной группы – в более сильном, соответствует соединению **10**. Тогда изомер, в котором сигнал *орто*-протонов фенильной группы проявляется в более сильном поле, а сигнал протонов метильной группы – в более слабом, соответствует изомеру **9**.

Структуры соединений **7–10** установлены методом РСА (рис. 3). В кристалле соединения **8** – три независимые молекулы в асимметричной части ячейки, которые различаются конформацией пропильных заместителей. Аналогично в кристалле соединения **9** две независимые молекулы различаются ориентацией фенильной группы. Наши предположения о структуре соединений, сделанные из данных спектров ЯМР ^1H , согласуются с данными РСА кристаллов. Образование изомеров **5** и **6**, **9** и **10** происходит примерно в равных соотношениях (по данным спектроскопии ЯМР ^1H) с небольшим (3–5%) избытком соединения **6** и **9**.

Метильная группа в π -дефицитных гетероциклах, соединенная с атомом углерода эндоциклической иминной группы, обладает повышенной активностью и легко вступает в конденсацию Кнёвенагеля с альдегидами. Для синтеза 3-стирилхиноксалин-2(1*H*)-онов использовались такие методы, как сплавление исходных реагентов или взаимодействие в уксусном ангидриде. Первый метод при проведении реакции при 180 °С обеспечивает выходы свыше 90% в случае бензальдегида и его галоген- и нитропроизводных,^{16a} в случае же 4-(диметиламино)бензальдегида при проведении реакции при 200 °С выход достигает 85%.^{16b} В то же время сплавление в присутствии пиперидина позволяет уменьшить температуру до 165 °С, что и приводит к целевому продукту с выходом 70%.^{16c} Применение в качестве растворителя уксусного ангидрида приводит к 46% выходу целевого продукта в

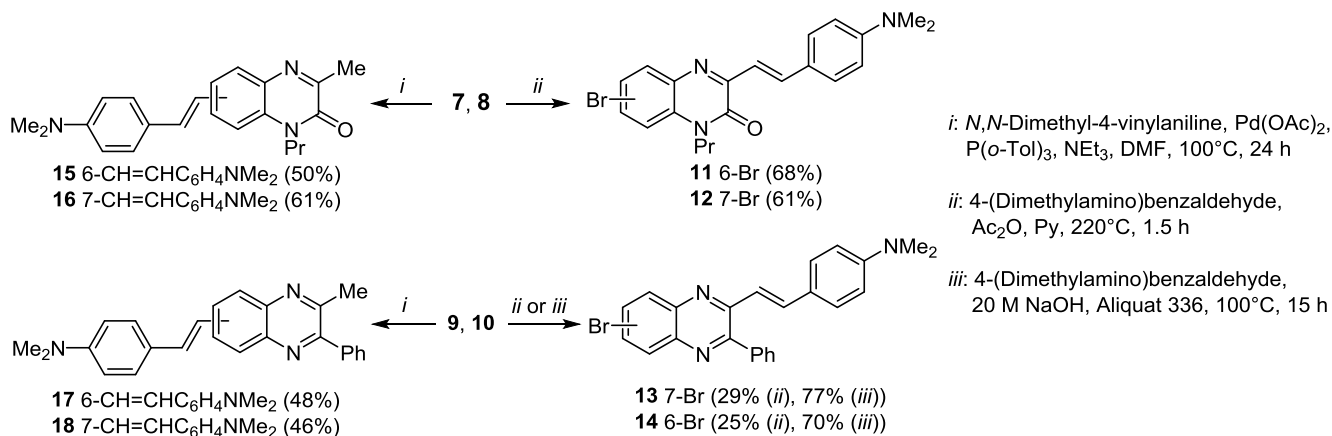
случае бензальдегида и лишь к 12% выходу в случае 4-(диметиламино)фенилбензальдегида.^{16d} Описано использование уксусного ангидрида с каталитическими количествами пиридина при синтезе *транс*-арилхиноксалиноилэтиленов, однако в качестве исходного альдегида применялись 2-нитробензальдегид и 2-нитро-5-хлорбензальдегид, а не 4-(диметиламино)бензальдегид.^{16e}

Как видно по литературным данным, замена бензальдегида или нитробензальдегида на менее активный 4-(диметиламино)бензальдегид приводит к уменьшению выхода целевого продукта. Вероятное уменьшение активности метильной группы в 6- и 7-бром-3-метил-1-пропилхиноксалин-2-онах, вследствие введения двух донорных заместителей, может привести к дальнейшему уменьшению выхода их реакций с 4-(диметиламино)бензальдегидом. И действительно, сплавление с ним соединения **8** при 200 и 165 °С в присутствии пиперидина не приводит к реакции вообще, а реакция по методу^{16e} – нагревание исходных соединений в уксусном ангидриде в присутствии пиридина, приводит к целевому продукту **12** с 15% выходом. Для того чтобы увеличить выходы соединений **11** и **12**, нами было проведено взаимодействие соединений **7** и **8** с 4-(диметиламино)бензальдегидом в следующих условиях: сплавление при температуре 225 °С в открытой пробирке в присутствии каталитических количеств уксусного ангидрида и пиридина (схема 2). Такие экспериментальные условия позволили повысить выходы соединений **11** и **12** до 60–70%.

Аналогичная экспериментальная методика оказалась неэффективной при синтезе хиноксалинов **13** и **14**. Их формирование протекает с гораздо меньшими выходами, дальнейшее же увеличение температуры реакции ведет к осмолению. Недавно авторы¹⁷ предложили проводить конденсацию метилазинов с альдегидами при нагревании в 20 М водном растворе NaOH в присутствии аликвота 336. Эта методика оказалась эффективна и для конденсации фенилхиноксалинов **9**, **10** с 4-(диметиламино)бензальдегидом, приведшая к формированию соединений **13** и **14** с 77 и 70% выходами соответственно (схема 2). Следует отметить, что, в свою очередь, приведенный выше метод малоэффективен для получения хиноксалинов **11** и **12** из-за осмоления и частичного гидролиза.

Введение 4-(диметиламино)фенилэтильного фрагмента в положение 6 или 7 хиноксалиновой системы достигалось реакцией Хека – взаимодействием соединений **7–10** с 4-(диметиламино)винилбензолом, полу-

Схема 2



ченным по реакции Виттига из 4-(диметиламино)фенилбензальдегида и бромида трифенилметилфосфония.¹⁸ Реакция Хека протекала в ДМФА в присутствии Pd(OAc)₂, три(*o*-толил)фосфина и NEt₃ (схема 2).

(Диметиламино)фенилэтинилхиноксалины **11–18** выделены в виде *транс*-изомеров, в пользу которых свидетельствует присутствие двух дублетных сигналов этиленовых протонов с КССВ ~16 Гц. При переходе от 3-диметиламинофенилвинильных производных **11–14** к 6- и 7-диметиламинофенилвинильным производным **15–18** происходит гипсохромный сдвиг максимума поглощения в УФ спектрах (экспериментальная часть); цвета соединений в кристаллическом состоянии изменяются от красного (соединения **11–14**) до оранжевого (соединения **16–18**) и желтого (соединения **15**).

Таким образом, предложены методы синтеза различных (*E*)-[4-(диметиламино)фенил]этинилхиноксалинов – предшественников новых нелинейно-оптических хромофоров, характеризующихся высокими значениями первой гиперполяризуемости.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Vector-22 (Bruker) в КВг. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединений **9**, **15–17** зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker Avance-600 (600 и 150 МГц соответственно). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C остальных соединений записаны на фурье-спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно). Химические сдвиги приведены в δ-шкале (экспериментально определены относительно соответствующих сигналов дейтерорастворителей). Растворители: ацетон-*d*₆ (2.05 и 29.8 м. д. соответственно, соединения **15**, **16**) и CDCl₃ (7.26 и 77.0 м. д. соответственно, остальные соединения). УФ спектры зарегистрированы на спектрометре LAMBDA-35 UV-VIS в растворе CH₂Cl₂. Масс-спектры (MALDI TOF) записаны на масс-спектрометре Bruker Ultraflex III с использованием *пара*-нитроанилина в качестве матрицы. Элементный анализ выполнен на EURO EA 3000 CHNS-анализаторе с определением галогена по методу Шенигера. Температуры плавления определены на столике Voetius. Контроль за ходом

реакций и чистотой полученных соединений проведен методом ТСХ на пластинах Sorbfil UV-254 с проявлением в УФ свете.

Получение 6-бром-3-метилхиноксалин-2(1H)-она (5) и 7-бром-3-метилхиноксалин-2(1H)-она (6). К раствору 5.0 г (27 ммоль) 4-бром-1,2-диаминобензола в 30 мл EtOH приливают раствор 3.1 г (27 ммоль) этилпирувата в 5 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивают в течение 6 ч (через 5 мин выпадает осадок) и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают EtOH. Получают 5.20 г смеси изомеров. Фильтрат упаривают, осадок промывают EtOH, получают 0.53 г смеси изомеров. Осадки объединяют, полученную смесь изомеров используют в дальнейшей реакции без разделения.

Получение 6-бром-3-метил-1-пропилхиноксалин-2(1H)-она (7) и 7-бром-3-метил-1-пропилхиноксалин-2(1H)-она (8). К 30 мл диоксана добавляют 5.4 г (23 ммоль) смеси соединений **5** и **6** и 2.5 г (45 ммоль) KOH. Реакционную смесь перемешивают при 100 °C в течение 5 мин, охлаждают, приливают раствор 4.6 г (27 ммоль) PrI в 5 мл диоксана, перемешивают в течение 6 ч при 100 °C, охлаждают, выливают в воду, экстрагируют CH₂Cl₂. Органический слой промывают водой, сушат над MgSO₄, CH₂Cl₂ удаляют при пониженном давлении. Остаток разделяют колоночной хроматографией (элюент градиент от петролейного эфира до петролейного эфира – EtOAc, 30:1) и перекристаллизацией из петролейного эфира. В начале хроматографирования выходит смесь соединений **7** и **8**, обогащенная изомером **8**, которую разделяют несколькими перекристаллизациями. В конце хроматографирования выделяют изомер **7**.

Изомер **7**. Выход 2.1 г (31%), белые кристаллы, т. пл. 102–104 °C. *R*_f 0.43 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3280, 3232, 3083, 2961, 2931, 2874, 1643, 1592, 1558, 1478, 1464, 1420, 1381, 1337, 1313, 1281, 1244, 1190, 1149, 1120, 1021, 897, 878, 815. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.98 (3H, т, *J* = 7.4, CH₃); 1.67–1.75 (2H, м, CH₂); 2.51 (3H, с, CH₃); 4.10 (2H, т, *J* = 7.8, NCH₂); 7.08 (1H, д, *J* = 8.9, H-8); 7.49 (1H, д, *J* = 2.1, *J* = 8.9, H-7); 7.83 (1H, д, *J* = 2.1, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 11.8; 20.6; 21.5; 43.8; 115.0;

115.6; 115.7; 132.0; 132.1; 133.7; 154.4; 159.8. Найдено, %: С 51.13; Н 4.53; N 9.99; Br 28.79. $C_{12}H_{13}BrN_2O$. Вычислено, %: С 51.26; Н 4.66; N 9.96; Br 28.42.

Изомер **8**. Выход 3.0 г (47%), белые кристаллы, т. пл. 96–98 °С. R_f 0.43 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3295, 3245, 3110, 3024, 2967, 2936, 2876, 1653, 1596, 1557, 1481, 1469, 1453, 1437, 1391, 1371, 1349, 1335, 1304, 1286, 1226, 1192, 1119, 1086, 1062, 1016, 986, 947. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.06 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3); 1.72–1.82 (2H, м, CH_2); 2.57 (3H, с, CH_3); 4.15 (2H, т, $J = 7.8$, NCH_2); 7.39–7.44 (2H, м, Н-6,8); 7.65 (1H, д, $J = 8.9$, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.3; 20.5; 21.5; 43.9; 116.6; 123.4; 126.6; 130.9; 131.7; 133.6; 154.5; 158.8. Найдено, %: С 51.17; Н 4.58; N 9.89; Br 28.61. $C_{12}H_{13}BrN_2O$. Вычислено, %: С 51.26; Н 4.66; N 9.96; Br 28.42.

Получение 6-бром-3-метил-2-фенилхиноксалина (9) и 6-бром-2-метил-3-фенилхиноксалина (10). К раствору 10.0 г (54 ммоль) 1,2-диамино-4-бромбензола в 10 мл EtOH приливают раствор 7.9 г (53 ммоль) 1-фенилпропан-1,2-диона, перемешивают в течение 6 ч (через 5 мин выпадает осадок) и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают EtOH. Получают 14.1 г смеси изомеров. Фильтрат упаривают, получают 1.3 г смеси изомеров. Осадки объединяют, изомеры разделяют колоночной хроматографией (элюент градиент от петролейного эфира до петролейного эфира – EtOAc, 30:1) и затем перекристаллизацией из петролейного эфира.

Изомер **9**. Выход 5.5 г (35%), белые кристаллы, т. пл. 93–95 °С (т. пл. 100–102 °С²⁴). R_f 0.65 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1).

Изомер **10**. Выход 5.9 г (37%), белые кристаллы, т. пл. 105–107 °С (т. пл. 100–102 °С²⁴). R_f 0.52.

Получение бром-3-[(E)-4-(диметиламино)фенил-этинил]хиноксалинов 11–14 (общая методика). Метод I. В открытой пробирке смешивают 1 ммоль метилхиноксалина **7–10** и 1 ммоль 4-(диметиламино)бензальдегида, добавляют 2 капли As_2O и 1 каплю пиридина. Реакционную смесь сплавляют при 220 °С в течение 1.5 ч, охлаждают и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 100:1 до 20:1).

Метод II. К смеси 1 ммоль метилхиноксалина **9, 10** и 1 ммоль 4-(диметиламино)бензальдегида, добавляют 15 мл 20 М NaOH и 1 каплю аликвота 336. Реакционную смесь нагревают при 100 °С в течение 15 ч, охлаждают, твердый осадок промывают водой, сушат и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 100:1 до 20:1).

6-Бром-3-[(E)-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-1-пропилхиноксалин-2(1H)-он (11) получают по методу I. Выход 0.28 г (68%), красные кристаллы, т. пл. 170–172 °С. R_f 0.44 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max} , нм: 464. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2928, 2799, 1652, 1598, 1565, 1514, 1475, 1429, 1359, 1312, 1248, 1223, 1179, 1165, 1113, 1094, 977, 943, 919, 866, 800, 782. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (3H, т, $J = 7.5$, CH_3); 1.77–

1.87 (2H, м, CH_2); 3.06 (6H, с, $2CH_3$); 4.23 (2H, т, $J = 7.7$, NCH_2); 6.73 (2H, д, $J = 8.8$, Н Ar); 7.14 (1H, д, $J = 8.9$, Н-8); 7.53 (1H, д, $J = 2.2$, $J = 8.9$, Н-7); 7.57 (1H, д, $J = 16.0$, $-CH=$); 7.61 (2H, д, $J = 8.8$, Н Ar); 8.00 (1H, д, $J = 2.2$, Н-5); 8.10 (1H, д, $J = 16.0$, $-CH=$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.4; 20.6; 40.2; 44.0; 112.0; 114.9; 116.0; 116.7; 124.5; 129.8; 131.0; 131.1; 131.9; 135.0; 139.7; 151.4; 154.1; 154.7. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 412 $[M(^{79}Br)+H]^+$, 414 $[M(^{81}Br)+H]^+$.

7-Бром-3-[(E)-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-1-пропилхиноксалин-2(1H)-он (12) получают по методу I. Выход 0.25 г (61%), красные кристаллы, т. пл. 176–177 °С. R_f 0.46 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max} , нм: 462. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2961, 2877, 2804, 1652, 1595, 1561, 1526, 1508, 1475, 1434, 1365, 1326, 1295, 1228, 1165, 1109, 1077, 1035, 1001, 979, 947, 817. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.07 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3); 1.75–1.85 (2H, м, CH_2); 3.02 (6H, с, $2CH_3$); 4.19 (2H, т, $J = 7.8$, NCH_2); 6.70 (2H, д, $J = 8.8$, Н Ar), 7.38 (1H, д, $J = 1.9$, Н-8); 7.39 (1H, д, $J = 8.3$, $J = 1.9$, Н-6); 7.53 (1H, д, $J = 16.0$, $-CH=$); 7.57 (2H, д, $J = 8.8$, Н Ar); 7.66 (1H, д, $J = 8.3$, Н-5); 8.07 (1H, д, $J = 16.0$, $-CH=$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.4; 20.6; 40.2; 44.0; 112.0; 116.4; 116.8; 122.4; 124.6; 126.7; 130.0; 130.8; 132.8; 132.9; 139.3; 151.3; 153.2; 154.7. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 412 $[M(^{79}Br)+H]^+$, 414 $[M(^{81}Br)+H]^+$.

6-Бром-3-[(E)-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-2-фенилхиноксалин (13). Выход 0.13 г (29%) (метод I), 0.33 г (77%) (метод II), красные кристаллы, т. пл. 165–167 °С. R_f 0.67 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max} , нм: 454. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2893, 2805, 1605, 1519, 1431, 1392, 1363, 1328, 1273, 1236, 1183, 1149, 1128, 1053, 1013, 974, 944, 873, 805, 697. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.00 (6H, с, $2CH_3$); 6.68 (2H, д, $J = 8.9$, Н Ar); 7.15 (1H, д, $J = 15.5$, $-CH=$); 7.42 (2H, д, $J = 8.8$, Н Ar); 7.52–7.58 (3H, м, Н Ph); 7.69–7.75 (2H, м, Н Ph, Н-7); 7.92 (1H, д, $J = 8.9$, Н-8); 8.01 (1H, д, $J = 15.5$, $-CH=$); 8.27 (1H, д, $J = 2.1$, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 40.2; 112.0; 119.1; 123.6; 124.5; 128.6; 129.1; 129.2; 129.6; 130.4; 130.9; 132.1; 138.0; 138.5; 139.6; 142.4; 150.6; 151.1; 154.5. Масс-спектр, m/z : 430 $[M(^{79}Br)+H]^+$, 432 $[M(^{81}Br)+H]^+$.

7-Бром-3-[(E)-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-2-фенилхиноксалин (14). Выход 25% (метод I), 70% (метод II), красные кристаллы, т. пл. 163–165 °С. R_f 0.70 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max} , нм: 456. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3059, 2888, 2797, 1600, 1520, 1433, 1391, 1361, 1330, 1303, 1234, 1185, 1149, 1121, 1051, 1014, 969, 946, 935, 878, 827, 788, 767. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.00 (6H, с, $2CH_3$); 6.68 (2H, д, $J = 8.8$, Н Ar); 7.15 (1H, д, $J = 15.5$, $-CH=$); 7.42 (2H, д, $J = 8.8$, Н Ar); 7.51–7.58 (3H, м, Н Ph); 7.71–7.75 (2H, м, Н Ph); 7.78 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 2.2$, Н-6); 7.94 (1H, д, $J = 8.9$, Н-5); 8.01 (1H, д, $J = 15.5$, $-CH=$); 8.24 (1H, д, $J = 2.2$, Н-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 40.2; 112.2; 119.3; 122.3; 124.6; 128.6; 129.1; 129.2; 129.6; 129.9; 131.4; 133.2; 137.6; 138.4; 140.6; 141.4; 150.2; 151.1; 154.9. Масс-спектр, m/z : 430 $[M(^{79}Br)+H]^+$, 432 $[M(^{81}Br)+H]^+$.

Получение (E)-[4-(диметиламино)фенил]этинил-3-метилхиноксалинов 15–18 (общая методика). Смесь 1 ммоль бромхиноксалина 7–10, 0.15 г (1 ммоль) *N,N*-диметил-4-виниланилина, 3 мг (0.01 ммоль) три-(*o*-толил)фосфина, 1 мг (0.005 ммоль) Pd(OAc)₂, 25 мг (0.25 ммоль) Et₃N и 1 мл сухого ДМФА перемешивают в течение 24 ч при 100 °С. Реакционную смесь охлаждают, выливают в воду и экстрагируют CH₂Cl₂. Органический слой отделяют, промывают водой, сушат над MgSO₄, отфильтровывают, растворитель удаляют при пониженном давлении и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 100:1 до 10:1).

6-{(E)-[4-(Диметиламино)фенил]этинил}-3-метил-1-пропилхиноксалин-2(1H)-он (15). Выход 0.17 г (50%), желтые кристаллы, т. пл. 160–162 °С. R_f 0.22 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max}, нм: 363. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2961, 2875, 2801, 1659, 1607, 1558, 1522, 1495, 1443, 1351, 1285, 1250, 1219, 1195, 1162, 1120, 1061, 1002, 964, 896, 854, 817. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.03 (3H, т, *J* = 7.4, CH₃); 1.57–1.63 (2H, м, CH₂); 2.48 (3H, с, CH₃); 3.00 (6H, с, 2CH₃); 4.23 (2H, т, *J* = 7.7, NCH₂); 6.76 (2H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.06 (1H, д, *J* = 16.2, –CH=); 7.20 (1H, д, *J* = 16.2, –CH=); 7.47 (2H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.48 (1H, д, *J* = 8.1, H-8); 7.74 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.4, H-7); 7.84 (1H, д, *J* = 1.4, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.5; 21.4; 21.6; 40.5; 44.1; 113.2; 115.2; 123.3; 126.4; 127.1; 128.0; 128.5; 130.0; 132.3; 134.0; 134.6; 151.4; 155.2; 159.1. Масс-спектр *m/z*: 348 [M+H]⁺.

7-{(E)-[4-(Диметиламино)фенил]этинил}-3-метил-1-пропилхиноксалин-2(1H)-он (16). Выход 0.21 г (61%), оранжевые кристаллы, т. пл. 164–165 °С. R_f 0.24 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max}, нм: 402. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3019, 2959, 2929, 2874, 2802, 1652, 1599, 1557, 1522, 1495, 1445, 1355, 1285, 1219, 1190, 1164, 1117, 1062, 1002, 962, 948, 892, 816. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.03 (3H, т, *J* = 7.5, CH₃); 1.76–1.82 (2H, м, CH₂); 2.44 (3H, с, CH₃); 2.99 (6H, с, 2CH₃); 4.29 (2H, т, *J* = 7.7, NCH₂); 6.75 (2H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.13 (1H, д, *J* = 16.3, –CH=); 7.30 (1H, д, *J* = 16.3, –CH=); 7.47 (2H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.55 (1H, д, д, *J* = 8.3, *J* = 1.4, H-6); 7.56 (1H, с, H-8); 7.66 (1H, д, *J* = 8.7, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 11.6; 21.4; 21.5; 40.4; 43.9; 112.3; 113.2; 121.2; 126.0; 126.9; 128.8; 130.4; 132.1; 132.7; 134.1; 140.9; 151.6; 155.6; 157.4. Масс-спектр, *m/z*: 348 [M+H]⁺.

6-{(E)-[4-(Диметиламино)фенил]этинил}-3-метил-2-фенилхиноксалин (17). Выход 0.18 г (48%), оранжевые кристаллы, т. пл. 155–157 °С. R_f 0.33 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max}, нм: 414. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3060, 3017, 2923, 2850, 2803, 1601, 1555, 1521, 1486, 1443, 1347, 1271, 1229, 1180, 1166, 1061, 1006, 995, 949, 911, 887, 826, 800. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.77 (3H, с, CH₃); 3.01 (6H, с, 2CH₃); 6.73 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.10 (1H, д, *J* = 16.1, –CH=); 7.27 (1H, д, *J* = 16.1, –CH=); 7.45–7.50 (3H, м, *o,p*-H Ph); 7.53 (2H, д, д, *J* = 7.4, *J* = 7.2, *m*-H Ph); 7.66 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.92 (1H, д, *J* = 8.7, H-7); 8.00 (1H, с, H-5); 8.03 (1H, д, *J* = 8.7, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 24.4; 40.4; 112.3;

123.2; 124.7; 125.2; 127.3; 128.1; 128.5; 128.9; 129.0; 129.2; 131.6; 139.3; 140.0; 140.5; 141.9; 150.6; 152.7; 153.7. Масс-спектр, *m/z*: 366 [M]⁺.

7-{(E)-[4-(Диметиламино)фенил]этинил}-3-метил-2-фенилхиноксалин (18). Выход 0.17 г (46%), оранжевые кристаллы, т. пл. 160–163 °С. R_f 0.41 (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). УФ спектр, λ_{max}, нм: 367, 407. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2929, 2874, 2802, 1601, 1554, 1522, 1488, 1443, 1425, 1348, 1224, 1188, 1168, 1132, 1062, 1005, 996, 958, 949, 826, 808. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.76 (3H, с, CH₃); 3.01 (6H, с, 2CH₃); 6.73 (2H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.09 (1H, д, *J* = 16.2, –CH=); 7.25 (1H, д, *J* = 16.2, –CH=); 7.47 (2H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.48–7.58 (3H, м, *m,p*-H Ph); 7.66 (2H, д, д, *J* = 1.5, *J* = 8.2, *o*-H Ph); 7.92–8.02 (2H, м, H-5,6); 8.07 (1H, д, *J* = 1.4, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 24.2; 40.4; 112.4; 123.2; 125.2; 125.6; 127.9; 128.0; 128.3; 128.5; 128.9; 129.0; 131.3; 139.3; 139.4; 140.7; 141.6; 150.5; 151.3; 155.1. Масс-спектр, *m/z*: 366 [M+H]⁺.

Рентгеноструктурный анализ соединений 7–10 проведен на дифрактометре Bruker AXS Smart APEXII с MoKα-излучением (λ 0.71073 Å) при комнатной температуре. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены перекристаллизацией соединений из гексана. Соединение 7: сингония ромбическая, пространственная группа *Pca2*. Соединение 8: сингония моноклинная, пространственная группа *P2₁/c*. Соединение 9: сингония моноклинная, пространственная группа *C2/c*. Соединение 10: сингония ромбическая, пространственная группа *Pbca*. Использованные программы: APEX2¹⁹ (сбор данных), SAINT²⁰ (обработка данных), SADABS версии 2.10²¹ (учет поглощения), SHELXS²² (расшифровка структуры), SHELXL²² (уточнение структуры МНК). Рисунки созданы с помощью программы Mercury 3.0.²³ Положения и температурные параметры неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник". Полный набор рентгеноструктурных данных соединений 7–10 депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1523877, CCDC 1523876, CCDC 1523879, CCDC 1523878 соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 16-13-10215).

Список литературы

- (a) Guenter, P. *Nonlinear Optical Effects and Materials*; Springer, 2002, p. 495. (b) Dalton, L. R.; Sullivan, P. A.; Bale, D. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25. (c) Sharipova, S. M.; Kalinin, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 36. [*Химия гетероцикл. соединений* **2017**, *53*, 36.]
- (a) Cheng, Y.-J.; Luo, J.; Hau, S.; Bale, D. H.; Kim, T.-D.; Shi, Z.; Lao, D. B.; Tucker, N. M.; Tian, Y.; Dalton, L. R.; Reid, P. J.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1154. (b) Quist, F.; Vande Velde, C. M. L.; Didier, D.; Teshome, A.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Sergeev, S. *Dyes Pigm.* **2009**, *81*, 203. (c) Yang, Y.; Liu, F.; Wang, H.; Zhang, M.; Xu, H.; Bo, S.; Liu, J.; Qiu, L.; Zhena, Z.; Liu, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20209. (d) Wu, J.; Peng, C.; Xiao, H.; Bo, S.; Qiu, L.; Zhen, Z.; Liu, X. *Dyes Pigm.* **2014**, *104*, 15.

- (e) Wang, H.; Liu, F.; Yang, Y.; Xu, H.; Peng, C.; Bo, S.; Zhen, Z.; Liu, X.; Qiu, L. *Dyes Pigm.* **2015**, 112, 42.
3. (a) Hammond, S. R.; Clot, O.; Firestone, K. A.; Bale, D. H.; Lao, D.; Haller, M.; Phelan, G. D.; Carlson, B.; Jen, A. K.-Y.; Reid, P. J.; Dalton, L. R. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3425. (b) Akelaitis, A. J. P.; Olbricht, B. C.; Sullivan, P. A.; Liao, Y.; Lee, S. K.; Bale, D. H.; Lao, D. B.; Kaminsky, W.; Eichinger, B. E.; Choi, D. H.; Reid, P. J.; Dalton, L. R. *Opt. Mater.* **2008**, 30, 1504. (c) Hammond, S. R.; Sinness, J.; Dubburly, S.; Firestone, K. A.; Benedict, J. B.; Wawrzak, Z.; Clot, O.; Reid, P. J.; Dalton, L. R. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 6752.
4. (a) Marco, A. B.; Andreu, R.; Franco, S.; Garin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Diosdado, B. E.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 6338. (b) Zhang, A.; Xiao, H.; Cong, S.; Zhang, M.; Zhang, H.; Bo, S.; Wang, Q.; Zhen, Z.; Liu, X. *J. Mater. Chem. C.* **2015**, 2, 370.
5. Cho, M. J.; Kim, J. Y.; Kim, J. H.; Lee, S. H.; Dalton, L. R.; Choi, D. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, 77.
6. (a) Ashraf, M.; Teshome, A.; Kay, A. J.; Gainsford, G. J.; Bhuiyan, M. D. H.; Asselberghs, I.; Clays, K. *Dyes Pigm.* **2013**, 98, 82. (b) Wu, J.; Bo, S.; Liu, J.; Zhou, T.; Xiao, H.; Qiu, L.; Zhen, Z.; Liu, X. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9637. (c) Levitskaya, A. I.; Kalinin, A. A.; Fominykh, O. D.; Vasilyev, I. V.; Balakina, M. Yu. *Comput. Theor. Chem.* **2016**, 1094, 17.
7. Goikhman, M. Ya.; Subbotina, L. I.; Martynenkov, A. A.; Smirnov, M. A.; Smyslov, R. Yu.; Popova, E. N.; Yakimanskii, A. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, 60, 295. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2011**, 288.]
8. Levitskaya, A. I.; Kalinin, A. A.; Fominykh, O. D.; Balakina, M. Yu. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, 1074, 91.
9. (a) Johnson, L. E.; Dalton, L. R.; Robinson, B. H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 3258. (b) Isborn, C. M.; Leclercq, A.; Vila, F. D.; Dalton, L. R.; Bredas, J. L.; Eichinger, B. E.; Robinson, B. H. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1319.
10. (a) Negwer, M.; Scharnow, H. G. *Organic Chemical Drugs and their Synonyms*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001. (b) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 820. [*Успехи химии* **2014**, 83, 820.]
11. (a) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, 46, 641. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 803.] (b) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A.; Zhukova, N. A.; Syakaev, V. V.; Rizvanov, I. Kh.; Latypov, S. K.; Sinyashin, O. G. *Tetrahedron* **2015**, 71, 147. (c) Kalinin, A. A.; Voloshina, A. D.; Kulik, N. V.; Zobov, V. V.; Mamedov, V. A. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 66, 345.
12. (a) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A.; Gubaidullin, A. T.; Litvinov, I. A.; Levin, Y. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 1504. [Химия гетероцикл. соединений **2002**, 1704.] (b) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A.; Gubaidullin, A. T.; Isaikina, O. G.; Litvinov, I. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 41, 599. [*Журн. орган. химии* **2005**, 41, 609.]
13. Mamedov, V. A.; Murtazina, A. M. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, 80, 397. [*Успехи химии* **2011**, 80, 419.]
14. (a) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Ed.; Academic Press, 2014, vol. 112, p. 51. (b) Kalinin, A. A.; Mamedov, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 195. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 219.] (c) Mamedov, V. A.; Kalinin, A. A.; Gubaidullin, A. T.; Katsuba, S. A.; Syakaev, V. V.; Rizvanov, I. K.; Latypov, Sh. K. *Tetrahedron.* **2013**, 69, 10675. (d) Singh, N. J.; Jun, E. J.; Chellappan, K.; Thangadurai, D.; Chandran, R. P.; Hwang, I. C.; Yoon, J.; Kim, K. S. *Org. Lett.* **2007**, 9, 485.
15. (a) Yang, Y.; Liu, J.; Xiao, H.; Zhen, Z.; Bo, S. *Dyes Pigm.* **2017**, 139, 239. (b) Piao, X.; Zhang, X.; Inoue, S.; Yokoyama, S.; Aoki, I.; Miki, H.; Otomo, A.; Tazawa, H. *Org. Electron.* **2011**, 12, 1093.
16. (a) Krishnan, V. S. H.; Chowdary, K. S.; Dubey, P. K.; Vijaya, S. *Indian J. Chem.* **2001**, 40B, 565. (b) Benzaid, H.; Mothes, E.; Essassi, El Mokhtar; Faller, P.; Prativiel, G. C. R. *Chimie.* **2012**, 15, 79. (c) Sain, D. Kr.; Thadhaney, B.; Joshi, A.; Hussain, N.; Talesara, G.L. *Indian J. Chem. B.* **2010**, 49, 818. (d) Cazaux, L.; Faher, M.; Picard, C.; Tisnès, P. *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 1236. (e) Mamedov, V. A.; Kadyrova, S. F.; Zhukova, N. A.; Galimullina, V. R.; Polyancev, F. M.; Latypov, Sh. K. *Tetrahedron* **2014**, 70, 5934.
17. Achelle, S.; Barsella, A.; Baudequin, C.; Caro, B.; Robin-le Guen, F. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 4087.
18. Cho, M. J.; Kim, J. Y.; Kim, J. H.; Lee, S. H.; Dalton, L. R.; Choi, D. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, 77.
19. Bruker. *APEX2 Software Suite for Crystallographic Programs*; Bruker AXS, Inc.: Madison, 2009.
20. Bruker. *Area detector control and integration software. Version 6.0.* In *SMART and SAINT*; Bruker Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, 2003.
21. Sheldrick, G. M. *SADABS. Program for absorption correction*; University of Göttingen, Institut für Anorganische Chemie: Göttingen, 1997.
22. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
23. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453.
24. Chen, Y.; Li, K.; Zhao, M.; Li, Y.; Chen, B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 1627.