

УДК 547.321+547.979+547.831

О.И.Чернега, А.Д.Качковский, Л.М.Ягупольский, Ю.Л.Ягупольский**СИНТЕЗ ХИНОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
С АТОМАМИ ФТОРА В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ**

По реакции Стилле взаимодействием 2-иодхинолина с трибутилтрифторвинил-, трибутилдифторхлорвинил- и трибутилперфторбутадиенилолом получены 2-трифторвинил-, 2-(2-хлордифторвинил)- и 2-перфторбутадиенилхинолины. Синтезирован первый представитель цианиновых красителей хинолинового ряда с полностью фторированной полиметиновой цепью, а также серия хинокарбо- и дикарбоцианинов с частично фторированной полиметиновой цепью. Исследовано влияние атомов фтора введенных в хромофор ряда карбо- и дикарбохиноцианинов. Показано, что атом фтора, несмотря на его высокую электроотрицательность, проявляет себя как сильный электронодонорный заместитель и сдвигает максимумы поглощения согласно правилу ФДН: в нечетных положениях цепи — в длинноволновую, а в четных — в коротковолновую область.

ВВЕДЕНИЕ. В ряду цианиновых красителей, модифицированных атомами и группами в полиметиновой цепи, особое место занимают фторсодержащие соединения [1]. Атом фтора, наиболее электроотрицательный элемент, находясь у sp^2 -гибридизованного атома углерода, проявляет выраженный донорный эффект сопряжения, что приводит к изменению полосы поглощения красителей в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта (ФДН) [2–4]. При изучении цианиновых красителей с фторированной цепью сопряжения ранее нами были получены бензотиакрбо- и дикарбоцианины с полностью фторированной полиметиновой цепью [5, 6]. Проведено комплексное — спектральное и квантово-химическое — исследование влияния атомов фтора в полиметиновой цепи на спектральные свойства, молекулярную геометрию, электронное строение, а также на электронные переходы как в первое, так и последующие возбужденные состояния [7]. Таким образом, основные закономерности были выявлены только в ряду бензотиацианинов — красителей с гетероостатками средней электронодонорности [8].

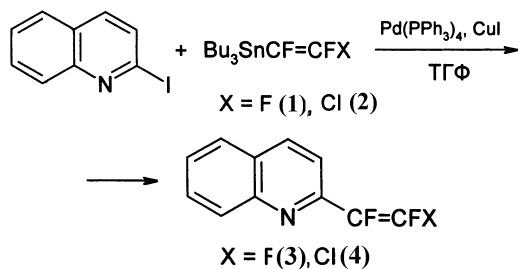
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Цель настоящей работы — изучение влияния атомов фтора в различных положениях полиметиновой цепи на свойства хиноцианинов — красителей, содержащих гетероциклическое ядро более высокой электронодонорно-

сти, чем бензотиазол. Известны лишь несколько хиноцианиновых красителей с отдельными атомами фтора в полиметиновой цепи, однако это труднодоступные соединения [9]. Методы синтеза хиноцианиновых красителей с полностью фторированной трехметиновой и более длинными цепями не разработаны и, по нашему мнению, они представляют значительный интерес для теории цветности органических соединений и нелинейной оптики как объекты выявления новых закономерностей.

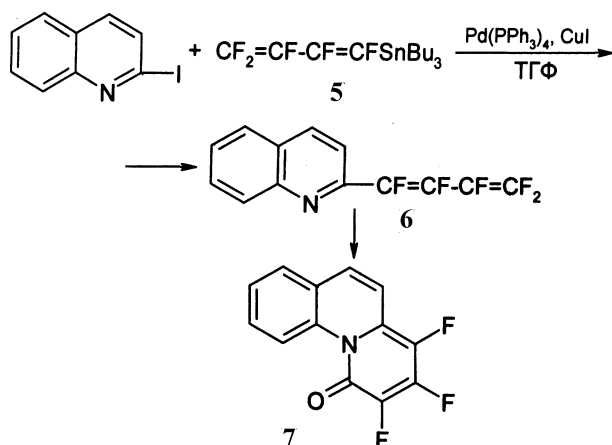
Ранее показано, что базовыми соединениями для синтеза тиацианиновых красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью являются 2-трифторвинил-, 2-дифторхлорвинил-, 2-перфторбутадиенилбензотиазолы и их четвертичные соли. Для их синтеза нами было использовано катализируемое палладием кросс-сочетание 2-иодбензотиазола и винилстаннанов, протекающее в мягких условиях [5, 6]. Мы предположили, что этот метод является общим и может быть использован для синтеза 2-трифторвинил-, 2-дифторхлорвинил- и 2-перфторбутадиенилхинолинов, ранее не известных.

Нами установлено, что подобно 2-иодбензотиазолу, 2-иодхинолин вступает в реакцию кросс-сочетания с трифторвинилтрибутилолом (1) в присутствии $Pd(PPh_3)_4$, что приводит к образованию 2-трифторвинилхинолина (3) с высоким выходом. Соединение 3 склонно к полимериза-

ции, выделить и очистить его удалось лишь в атмосфере аргона многократной перекристаллизацией с вымораживанием из пентана с выходом 81 %. Реакция кросс-сочетания 2-иодхинолина и дифторхлортрибутилова (2) протекает значительно медленнее, 2-дифторхлорвинилхинолин (4) выделен в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров с невысоким выходом — 32 %.

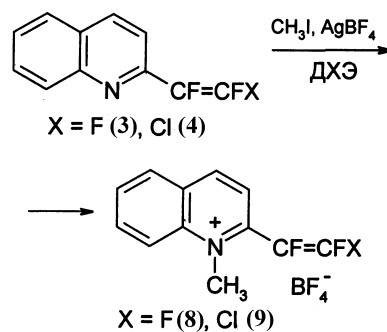


Особенно чувствительной к концентрационному и температурному факторам оказалась реакция между 2-иодхинолином и перфторбутадиенилтрибутилолом (5). Нами найдены условия, в которых выход 2-перфторбутадиенилхинолина (6), по данным спектров ЯМР ^{19}F относительно фторбензола в качестве внутреннего стандарта, составил 78 %, однако выделить продукт 6 из реакционной смеси не удалось из-за его легкой циклизации с последующим гидролизом активированной атомом азота гетероцикла фторметиновой группы в пиридохинолон (7), который был выделен с выходом 67 % и полностью охарактеризован:



Алкилированием хинолинов 3 и 4 метилиодидом в присутствии AgBF_4 были получены соответствующие четвертичные соли 8 и 9 — ис-

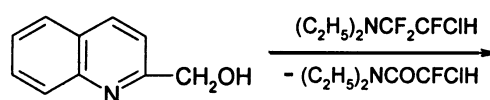
ходные соединения для построения молекул хиноцианиновых красителей с атомами фтора в цепи сопряжения:

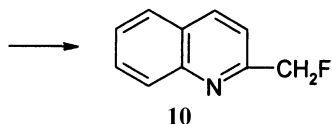


Ранее [5] нами был описан метод получения тиакарбоцианина с полностью фторированной полиметиновой цепью, заключающийся в конденсации четвертичной соли 2-трифторвинилбензотиазола в присутствии фторид-иона. Для синтеза хинокарбоцианина с полностью фторированной цепью по этой схеме мы исследовали превращение соли 8 под действием CsF , KF , Me_4NF в ацетонитриле. Образование красителя с $\lambda_{\text{макс}}$ 634 нм происходит в незначительных количествах, что удалось зафиксировать лишь с помощью спектров поглощения. Поэтому нами исследован другой метод — конденсация соли 8 с метиленовым основанием 2-фторметилхинолина, аналогично работам [10, 11].

2-Фторметилхинолин 10 описан только в работе [12] как продукт реакции 1,2,2,2-тетрафторэтильного производного хинолина с алкоглятами, последующим кислотным гидролизом и декарбоксилированием. По приведенной в статье схеме мы ввели в реакцию 1,2,2-трифторвинилхинолин 3 и получили 2-фторметилхинолин с низким выходом, что нельзя отнести к препаративным методикам.

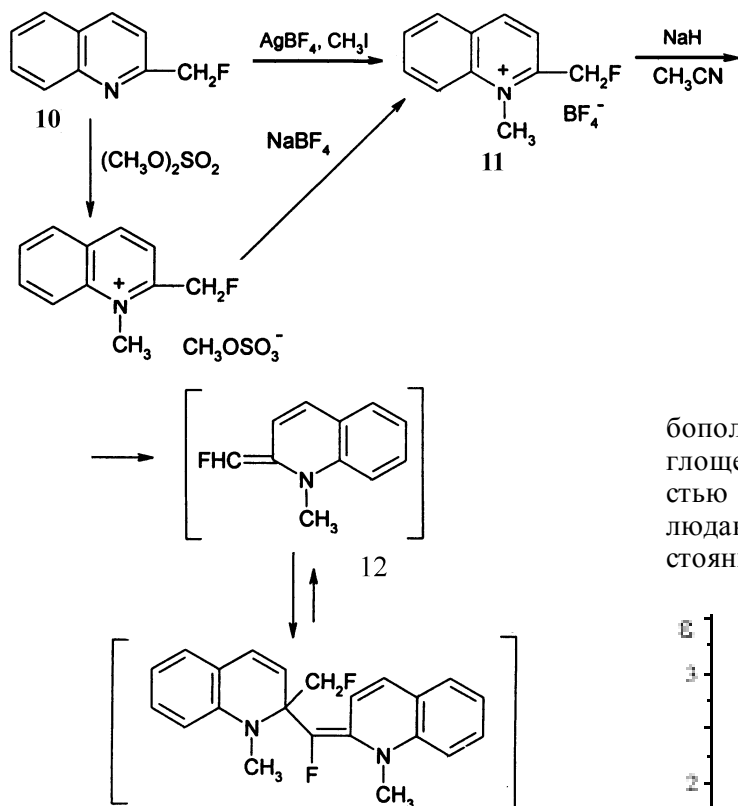
Ранее в нашей лаборатории также был разработан метод синтеза 2-фторметилхинолина (10) [13] — взаимодействием 2-хинолинметанола с реактивом Яровенко. Мы модифицировали этот метод — оптимизировали условия проведения реакции, выделения и очистки для получения индивидуального продукта 10 без примеси фторхлор-





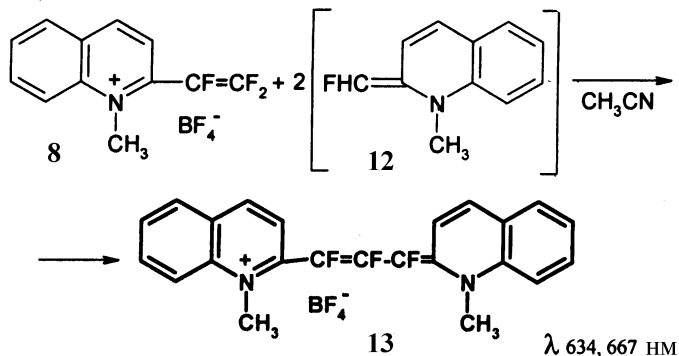
ацетамида. Полученный продукт — прозрачная подвижная жидкость, неустойчивая при хранении.

Алкилированием 2-фторметилхинолина 10 метилиодидом в присутствии AgBF_4 была получена четвертичная соль 11. В качестве алкилирующего агента также можно использовать диметилсульфат с последующей заменой аниона водным раствором NaBF_4 :



Метиленовое основание 2-фторметилхинолина (12) получено депротонированием четвертичной соли 11 гидридом натрия в растворе ацетонитрила. Как и метиленовые основания 2-фторметилбензотиазола [6] и 2-метилбензотиазола [14, 15], соединение 12, по данным ЯМР ^{19}F , существует в виде димера, в растворе устойчиво до $-5-0^\circ\text{C}$ и используется как реагент без выделения. В реакциях образования циани-

новых красителей четвертичными солями азотистых гетероциклов димеры метиленовых оснований реагируют как мономеры [10, 15, 16].



Первый представитель красителей хинолинового ряда хинокарбоцианин (13) с полностью фторированной полиметиновой цепью получен при конденсации четвертичной соли 8 и метиленового основания 12.

Ранее на основании квантово-химических расчетов для красителя 13 был предложен максимум поглощения 634 нм [17], что согласуется с экспериментальным максимумом в этой области. Однако, как видно из рис. 1, в слабополярном хлористом метиле в спектре поглощения хиноцианинового красителя с полностью фторированной полиметиновой цепью наблюдаются два максимума — 634 и 667 нм. Расстояние между ними равно 780 см^{-1} , что значи-

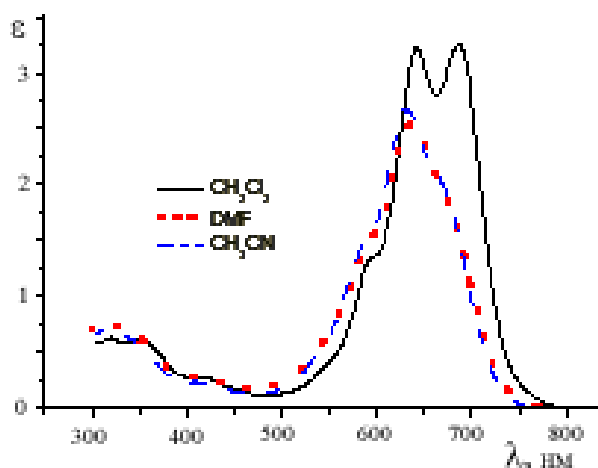


Рис. 1. Спектры поглощения красителя 13.

тельно меньше частоты колебательного перехода ($\approx 1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$). В более полярных растворителях (диметилформамид, ацетонитрил) соотношение интенсивностей пиков меняется (рис. 1). Наиболее вероятной причиной таких спектральных свойств может быть появление в растворе двух конформеров с разными длинами волн первого электронного перехода и с различной чувствительностью к полярности растворителя. Наличие конформерных структур у цианиновых красителей ранее было доказано [18, 19]. Их происхождение можно связать с пространственными затруднениями, которые привносит хинолиновое ядро.

Из рис. 2, где приведена оптимизированная молекулярная геометрия красителя 13 и его незамещенного аналога 21, видно, что даже в незамещенном в цепи красителе (рис. 2,а) существуют пространственные затруднения, вызванные отталкиванием объемистой метильной группы у атома азота и атомом водорода в α -положении, так что хинолиновое ядро оказывается повернутым на 12° относительно полиметиновой цепи.

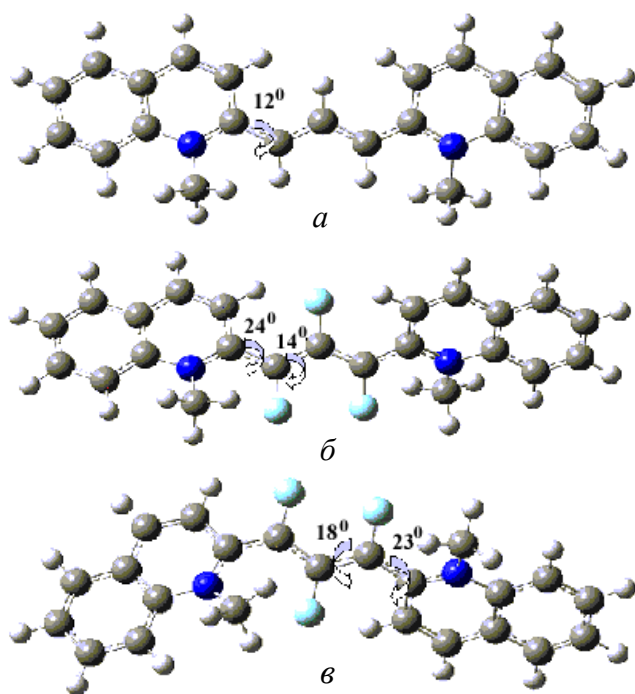
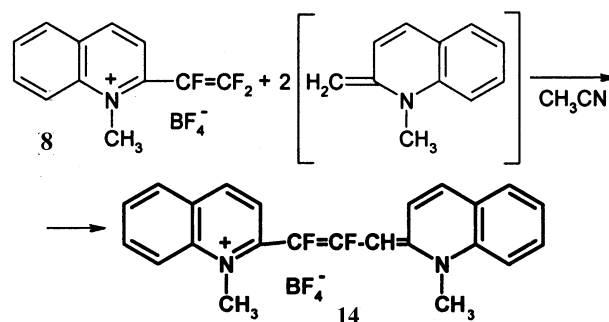


Рис. 2. Оптимизированная молекулярная геометрия незамещенного хинокарбоцианина 21 (а) и двух изомеров хинокарбоцианина с полностью фторированной полиметиновой цепью 13 (б, в).

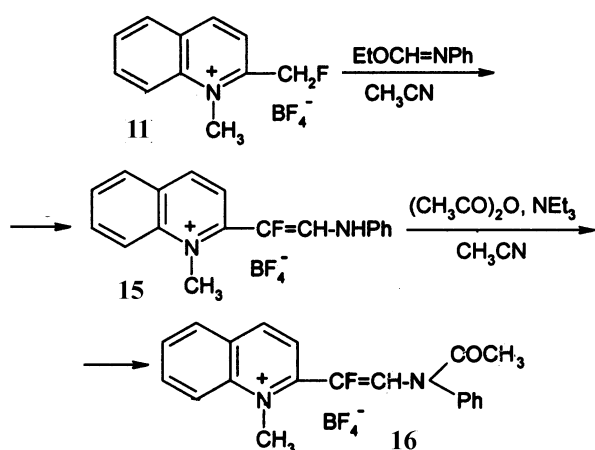
пи. Для красителя 13 с атомами фтора расчеты предсказывают значительно большие пространственные затруднения (рис. 2,б): поворот по первой связи в полиметиновой цепи достигает 24° , кроме того, происходит поворот и по второй связи на 14° . Вследствие этого возможно существование других конформеров: с переходом в цис-конформацию одной концевой группы или даже обоих концевых остатков. Как видно из рис. 2,в, пространственные затруднения практически такие же, как и для структуры 2,б, следовательно, в цис-конформерах молекула красителя 13 имеет неплоскостное строение хромофора. Следует отметить, что в несимметричном моно-цис-изомере нарушается и симметричное распределение заряда, в результате чего появляется дипольный момент, что может объяснить различие в чувствительности разных конформеров к влиянию полярности растворителя.

Для изучения влияния отдельных атомов фтора в полиметиновой цепи нами был синтезирован ряд хинокарбоцианинов с частично фторированной полиметиновой цепью. Конденсацией соли 8 и метиленового основания 2-метилхинолина получен краситель 14 с атомами фтора в α, β -положениях цепи сопряжения, $\lambda_{\text{макс}} 628\text{ нм}$:

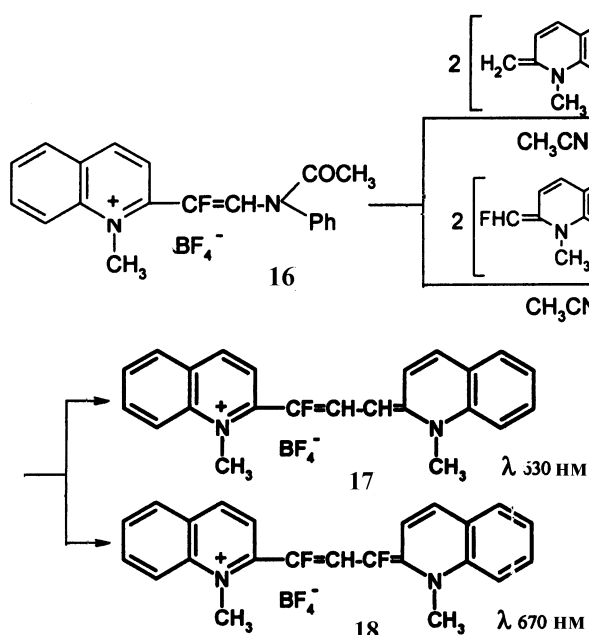


В соответствии с правилом ФДН атом фтора в α -положении полиметиновой цепи углубляет, а в β -положении повышает окраску красителя, батохромный эффект в целом составляет 26 нм по сравнению с не содержащим атомов фтора хинокарбоцианином. Превалирующее влияние на окраску атомов фтора в нечетных положениях можно объяснить данными работы [20], в которой показано, что влияние заместителей в полиметиновой цепи по эффекту сопряжения в пять раз превосходит их действие по индуктивному эффекту.

Для получения хинокарбоцианинов с атомами фтора в α - и α,γ -положениях полиметиновой цепи может быть использована соль 16, содержащая легко уходящую группу $-N(\text{COCH}_3)\text{Ph}$. Следует отметить, что такой подход для синтеза фторсодержащих красителей ранее не применялся. Для синтеза соли 15 в качестве исходного продукта была использована соль 11:

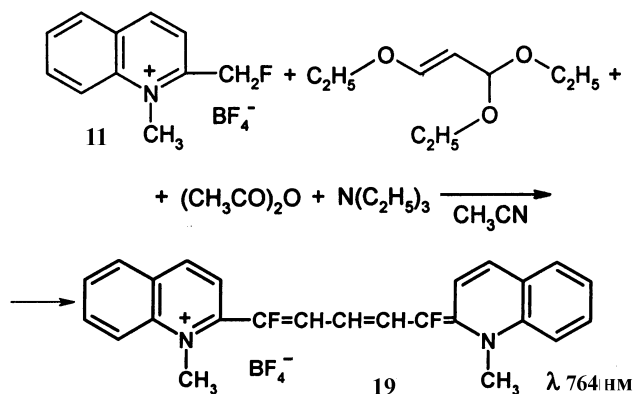


У красителей 17 и 18 наблюдается значительный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область. Краситель 17 с атомом фтора в α -положении окрашен на 28 нм, а краситель 18, содержащий фтор в α - и γ -положениях цепи, окрашен уже на 68 нм глубже, чем анало-



гичный нефторированный хинокарбоцианин.

Из соли 11 и 1,3,3-этоксипропена в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина в ацетонитриле синтезирован α,ω -дифторхинодикарбоцианин 19 с $\lambda_{\text{макс}}$, равной 764 нм, что на 60 нм глубже, чем у нефторированного хинодикарбоцианина:



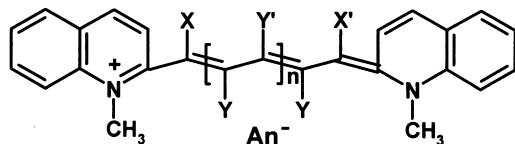
При сопоставлении спектров поглощения дикарбоцианина 19 с карбоцианином 18 наблюдается характерный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область при удлинении полиметиновой цепи на виниленовый фрагмент (приблизительно 100 нм).

Сравнение максимумов поглощения красителей 17, 18 и 19 позволяет оценить влияние атомов фтора в α,α' -положениях полиметиновой цепи карбо- и дикарбохиноцианинов, как углубляющих окраску на 30—34 нм. В ряду α,α' -фторзамещенных тиацианинов эта величина составляет 23—27 нм. Таким образом, атом фтора, согласно правилу ФДН, в α,α' -положениях полиметиновой цепи углубляет окраску красителей. Спектральные данные полученных красителей приведены в таблице.

Таким образом, разработанные методы получения хинолинов с непердельными фторированными группировками во втором положении ядра и красителей на их основе могут быть использованы для получения фторсодержащих гетероциклических соединений других типов и цианиновых красителей, содержащих атомы фтора в полиметиновой цепи.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M40, в 1 см кюветках при концентрациях растворенного веществ

Максимумы поглощения хинокарбо- и дикарбоцианинов



Соединение	n	X	Y	Y'	X'	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda_{\text{макс}}$
						нм	
13	0	F	F	—	F	634	+32
						667	+65
14	0	F	F	—	H	628	+26
17	0	F	H	—	H	630	+28
18	0	F	H	—	F	670	+68
20	0	H	F	—	H	568	-34 [9]
21	0	H	H	—	H	602 [21]	
19	1	F	H	H	F	764	+60
22	1	H	F	F	H	694	-10 [9]
23	1	H	H	F	H	717	+13 [1]
24	1	H	H	H	H	704 [22]	

тва 10^{-5} моль·л⁻¹. Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (Aldrich) и Al₂O₃ 90 нейтр. II–III Brockmann (Merck). Чистоту красителей контролировали с помощью ТСХ (Silufol UV254, элюент — ацетонитрил). Спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F измеряли на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 299.9 и 188.1 МГц соответственно, внутренний стандарт — Me₄Si и CCl₃F. Спектры ЯМР ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX 500 при рабочей частоте 125 МГц.

Реакции проводили под сухим аргоном, используя прокаленную посуду и свежеперегнанные (непосредственно перед употреблением) растворители: пентан, гексан (перегнан над Na), ТГФ (свежеперегнан над Na/бензофенон), диэтиловый эфир (дважды перегнан над LiAlH₄, сохраняется над CaH₂), ацетонитрил (P₂O₅, CaH₂), нитрометан и дихлорэтан (P₂O₅, свежепрокаленный K₂CO₃), CHCl₃ (промыт раствором K₂CO₃, высушен MgSO₄, перегнан над прокаленным K₂CO₃). [(CH₃)₄N]⁺F⁻, CsF и KF были тщательно прокалены в вакууме перед использованием. BuLi 2.5 N в гексане получен от Aldrich, Bu₃SnCl — от Acros.

2-Трифторвинилхинолин (3). В прокаленный в вакууме реактор (100 мл), снабженный термометром, магнитной мешалкой, насадкой для ввода и выхода аргона, соединенной через счетчик пузырьков с H₂SO₄ с буферной камерой с аргоном, помещали раствор 2.04 г (8 ммоль) 2-иодхинолина [23] и 0.46 г (0.4 ммоль) Pd(PPh₃)₄ в 30 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана, медленно нагревали до 40 °С, выдерживали 5 мин при этой температуре. После охлаждения до 0 °С присыпали в одну порцию 1.5 г (8 ммоль) CuI и из шприца, через септум, прибавляли раствор 3.41 г (9.2 ммоль) станнана 1 [5] в 10 мл тетрагидрофурана за 30 мин. Выдерживали при 0 °С еще 30 мин, затем за 30–40 мин доводили температуру до комнатной, размешивали 20 ч при 45–50 °С. Растворитель отгоняли в вакууме без нагревания, смесь продуктов реакции экстрагировали гексаном (3×15 мл). Осадок отфильтровывали и промывали 15 мл гексана, растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, полученную смесь перекристаллизовывали из пентана (10 мл) с вымораживанием. Продукт устойчив при -18 °С в течение суток. Выход: 1.3 г (81 %). Т.пл. 60–62 °С. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д., CDCl₃) 7.56–8.22 (6H, м, Qu). ¹⁹F ЯМР (δ, м.д., CDCl₃) -94.2 (1F, дд, J=50.1, 33.2 Гц), -107.8 (1F, дд, J=110.1, 50.1 Гц), -180.8 (1F, дд, J=110.1, 33.2 Гц); ¹³C ЯМР (δ, м.д., CDCl₃) 154.98 (тд, J=293.7, 47.4 Гц), 147.29, 146.81 (дм, J=24.4 Гц), 136.43, 129.86, 129.17, 128.61 (ддд, J=208.6, 44.5, 19.5 Гц), 127.15, 126.90, 126.77, 116.92 (м).

Найдено, %: C 62.58, H 2.92, F 27.47. C₁₁H₆F₃N. Вычислено, %: C 63.16, H 2.89, F 27.25.

2-(2-Хлор-1,2-дифторвинил)хинолин (4). Синтезировали аналогично соединению 3 из 2-иодхинолина [23] и станнана 2 [6], реакцию проводили 72 ч. Тетрагидрофуран отгоняли в вакууме без нагревания, смесь продуктов реакции экстрагировали гексаном (3×20 мл). Отфильтровывали осадок, промывали гексаном (20 мл), растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, полученную смесь хроматографировали на силикагеле, элюент — гексан : бензол (10:3), первую порцию (30 мл) отбрасывали. Продукт 4 выделяли в виде смеси цис-, транс-изомеров. Выход 0.36 г (32 %). Транс-изомер 4 удалось выделить в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматогра-

фии, т.пл. 78—80 °С. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CDCl_3) 7.56–8.24 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (δ , м.д., CDCl_3) цис-: -95.66 (1F, д, $J=11.6$ Гц), -139.64 (1F, д, $J=11.6$ Гц), транс-: -111.66 (1F, д, $J=128.1$ Гц), -151.01 (1F, д, $J=128.1$ Гц).

Найдено, %: С 58.68, Н 2.73, F 16.67. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{ClF}_2\text{N}$. Вычислено, %: С 58.56, Н 2.68, F 16.84.

2-Пентафторбута-1,3-диенилхинолин (6) и (2,3,4-трифтор-1H-пиридо[1,2-а]хинолин-1-он) (7). В прокаленный в вакууме реактор (100 мл), снабженный термометром, магнитной мешалкой, насадкой для ввода и выхода аргона, соединенной через счетчик пузырьков с H_2SO_4 с буферной камерой с аргоном, помещали раствор 1.02 г (4 ммоль) 2-йодхинолина [23] и 0.46 г (0.4 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в 30 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана, медленно нагревали до 40 °С, выдерживали 5 мин при 40 °С. Охлаждали до 0 °С, присыпали в одну порцию 0.75 г (4 ммоль) CuI и из шприца, через септум, прибавляли раствор 2.6 г (6 ммоль) станана 5 [6] в 15 мл тетрагидрофурана за 40 мин. Выдерживали при 0 °С еще 30 мин, за 30—40 мин доводили температуру до комнатной и размешивали 20 ч при 40—45 °С.

Мониторинг реакционной смеси проводили с помощью спектров ЯМР ^{19}F , выход хинолина 6 в реакционной смеси определяли с помощью спектров ЯМР ^{19}F относительно фторбензола в качестве внутреннего стандарта. Спектр ^{19}F ЯМР (δ , м.д., ТГФ) -96.5 (1F, дд, $J=48.5, 32.5$ Гц), -107.5 (1F, дм, $J=115.9$ Гц), -146.0 (1F, дм, $J=134.5$ Гц), -157.6 (1F, дд, $J=134.5, 32.5$ Гц), -183.8 (1F, дд, $J=115.9, 32.5$ Гц). Выход: 78 %. ТГФ полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, из остатка экстрагировали смесь продуктов реакции гексаном (3x20 мл). Отфильтровывали осадок и промывали его гексаном (20 мл). Растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, полученную смесь хроматографировали на Al_2O_3 , первую порцию гексана (30 мл) отбрасывали, продукт 7 элюировали смесью гексан:бензол (1:1). Выход 0.72 г (67 %). Т.пл. 190—191 °С. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $\text{DMSO}-d_6$) 7.53–7.89 (5H, м, Ar), 9.81 (1H, д, $J=8.8$ Гц). ^{19}F ЯМР (δ , м.д., $\text{DMSO}-d_6$) -146.06 (1F, т, $J=24.2$ Гц), -159.44 (1F, дд, $J=24.2, 8.7$ Гц), -172.28 (1F, дд, $J=24.2, 8.7$ Гц). ^{13}C ЯМР (δ , м.д., CDCl_3) 156.38 (дд, $J=21.2, 6.9$ Гц), 145.31 (дд, $J=271.0, 13.3$ Гц), 136.61 (дм, $J=243.47$ Гц), 135.33, 132.26

(дд, $J=235.8, 13.3$ Гц), 129.84, 129.56, 128.25, 127.40, 126.09 (дм, $J=21.2$ Гц), 125.28, 114.46.

Найдено, %: С 63.00, Н 2.68, N 5.37. $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}$. Вычислено, %: С 62.66, Н 2.43, N 5.62.

Тетрафторбораты 1-метил-2-(1,2,2-трифторвинил)хинолина (8) и 1-метил-2-(2-хлор-1,2-дифторвинил)-хинолина (9). К охлажденному льдом раствору основания 3 (1.05 г, 5 ммоль) или 4 (1.128 г, 5 ммоль) и иодистого метила (12 ммоль) в дихлорэтане (20 мл) прибавляли в одну порцию AgBF_4 (1.27 г, 6.5 ммоль). Размешивали при комнатной температуре (20 °С) 24 ч, растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания при 20 °С. Остаток сушили в вакууме (0.5 мм) 1 ч, прибавляли нитрометан (7 мл) и отфильтровывали AgI в токе аргона с помощью воронки для сухого фильтрования. Фильтрат концентрировали в вакууме до объема 2—2.5 мл и осаждали четвертичную соль безводным эфиром (50 мл). Декантировали растворитель и повторно переосаждали соль из нитрометана (2 мл) эфиром (30 мл). Декантировали растворитель, соль сушили в вакууме (0.5 мм) при 20 °С 4 ч. Выход соли 8 1.43 г (92 %). Т.пл. 205—207 °С (разл.) Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 4.74 (1H, м, CH_3), 8.13–9.32 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (д, м.д., CD_3NO_2) -87.26 (1F, дд, $J=40.7, 31.3$ Гц), -101.16 (1F, дд, $J=115.3, 40.7$ Гц), -150.41 (4F, с, BF_4) -168.13 (1F, дд, $J=115.3, 31.3$ Гц). ^{13}C ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 153.36 (тд, $J=298.2, 43.7$ Гц), 146.11, 138.55, 135.13, 128.84, 128.76 (д, $J=39.8$ Гц), 128.34, 128.05, 121.33 (м), 121.01 (ддд, $J=233.0, 48.4, 24.2$ Гц), 116.64, 40.22.

Найдено, % С 46.36, Н 3.06, F 42.99. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_7\text{N}$. Вычислено, %: С 46.34, Н 2.92, F 42.76.

Выход соли 9 1.34 г (82 %). Т.пл. 148—150 °С (разл.). Спектр ^{19}F ЯМР (δ , м.д., CH_3NO_2) транс: -103.24 (1F, д, $J=133.4$ Гц), -141.23 (1F, д, $J=133.4$ Гц), -152.20 (4F, с, BF_4).

Найдено, %: С 44.21, Н 2.59, N 4.36. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BClF}_6\text{N}$. Вычислено, %: С 44.01, Н 2.77, N 4.28.

2-Фторметилхинолин (10). К раствору 2-оксиметилхинолина [24] 3.95 г (25 ммоль) в 50 мл сухого бензола, охлажденному до -5—0 °С, прикапывали из капельной воронки 9.48 г (50 ммоль) реактива Яровенко так, чтобы температура не поднималась выше 30 °С. Размешивали 3—4 ч при температуре 30—35 °С. Полноту протекания реакции контролировали по ТСХ. Продукт

10 экстрагировали из реакционной смеси охлажденным водным раствором 3.5 N HCl (3×60 мл), объединенный экстракт промывали бензолом (2×30 мл) для удаления следов фторхлорацетамида. Кислый экстракт охлаждали и прибавляли 20 %-й водный раствор NaOH до сильнощелочной реакции. Маслообразный 2-фторметилхинолин 10 экстрагировали диэтиловым эфиром (5×50 мл), сушили MgSO₄ один час, фильтровали через свежий MgSO₄, растворитель упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле (*l* = 25 см, *d* = 1 см), элюент гексан:бензол (1:1). Выход 2.23 г (56 %). Т. кип. 52—53 °С (0.5 мм). Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д., CDCl₃) 5.65 (2H, д, *J* = 47.3 Гц, CH₂F), 7.53—8.24 (6H, м, Qu). ¹⁹F ЯМР (δ, м.д., CDCl₃) -221.87 (1F, т, *J* = 47.3 Гц, CH₂F). ¹³C ЯМР (δ, м.д., CDCl₃) 156.74 (д, *J* = 21.37 Гц), 142.42, 137.02, 129.87, 128.98, 127.66, 127.65, 126.63, 118.24, 84.98 (д, *J* = 71 Гц, CH₂F).

Найдено, %: С 74.39, Н 5.22, F 11.96. C₁₀H₈-FN. Вычислено, %: С 74.52, Н 5.00, F 11.79.

Тетрафторборат 2-(фторметил)-1-метилхинолина (11). Смесь 2-фторметилхинолина 10 3.22 г (20 ммоль) и диметилсульфата 2.77 г (22 ммоль) нагревали с перемешиванием 2 ч при температуре в бане 90—100 °С. Реакционную смесь промывали безводным эфиром, сушили. Растворяли в дистиллированной воде (10 мл) и прибавляли к раствору NaBF₄ 4.4 г (40 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Выпавшую соль отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выход 4.77 г (91 %). Т. пл. 189—190 °С (разл.). Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д., DMSO-*d*₆) 4.39 (3H, с, CH₃), 6.24 (2H, д, *J* = 45.1 Гц, CH₂F), 8.07—9.29 (6H, м, Qu). ¹⁹F ЯМР (δ, м.д., DMSO-*d*₆) -48.2 (4F, с, BF₄), -224.1 (1F, т, *J* = 45.1 Гц, CH₂F). ¹³C ЯМР (δ, м.д., DMSO-*d*₆) 156.95 (д, *J* = 20.12 Гц), 146.98, 139.09, 135.83, 130.41, 129.81, 128.42, 119.82 (д, *J* = 13.83 Гц), 118.52, 80.37 (д, *J* = 173.53 Гц, CH₂F), 39.16 (CH₃).

Найдено, %: С 49.84, Н 4.12, F 36.41. C₁₁H₁₁-BF₅N. Вычислено, %: С 50.23, Н 4.22, F 36.12.

2-(Фторметил)-1-метил-1,2-дигидрохинолин (12). К раствору соли 11 0.4 г (1.52 ммоль) в 7 мл безводного ацетонитрила (свежеперегнанного над CaH₂), охлажденного до -30 °С в токе аргона прибавляли 0.09 г NaN (2.28 ммоль, 60 % в минеральном масле) и размешивали под аргоном при -25 °С 20 мин, еще за 30 мин до-

водили температуру до -5—0 °С. Реакционную смесь фильтровали в токе аргона с помощью воронки для сухого фильтрования. Выход метиленового основания 12 в фильтрате определяли с помощью спектров ЯМР ¹⁹F относительно фторбензола в качестве внутреннего стандарта. Без выделения и дальнейшей очистки раствор метиленового основания 12 применяли для синтеза красителей. Выход 55—60 %. Спектр ¹⁹F ЯМР (δ, м.д., CH₃CN) -153.7 (1F, с, C=F), -207.6 (1F, т, *J* = 46.8 Гц, CH₂F).

1-Метил-2-[1,2,3-трифтор-3-(1-метилхинолин-2(1H)-илиден)проп-1-ен-1-ил]хинолиний тетрафторборат (13). К раствору 0.12 г (0.38 ммоль) соли 8 (отвешенной в сухой камере) в 3 мл безводного свежеперегнанного ацетонитрила прибавляли раствор метиленового основания фторметилхинолина 12 (0.76 ммоль). Оставляли при 10—15 °С на 48 ч в защищенном от света месте в атмосфере аргона. Высаживали безводным эфиром (60—70 мл), промывали (2×15 мл) эфиром, сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент CHCl₃:CH₃CN (20:5), сушили в вакууме, хранили при -18 °С. Выход 0.04 г (23 %). Т. пл. 216—218 °С, λ_{макс} 634, 667 нм (CH₃CN), λ_{макс} 641, 687 нм (CH₂Cl₂), ε 3.25·10⁴ л/(моль·см). Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д., CD₃NO₂) 4.03 (6H, с, 2CH₃), 7.58—8.12 (12H, м, 2Qu). ¹⁹F ЯМР (δ, м.д., CD₃NO₂) -127.33 (1F, т, *J* = 70.7 Гц), -152.91 (4F, с, BF₄), -154.69 (2F, д, *J* = 70.7 Гц). ¹³C ЯМР (δ, м.д., CD₃NO₂) 143.72, 138.42, 135.89, 131.02, 127.00 (CF=), 126.73, 124.47, 123.90 (2CF=), 118.60, 116.20, 114.58, 39.19 (CH₃).

Найдено, %: С 59.01, Н 3.69, N 6.18. C₂₃H₁₈-BF₇N₂. Вычислено, %: С 59.25, Н 3.89, N 6.01.

2-[1,2-Дифтор-3-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)-пропенил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (14). К 0.2 г (0.64 ммоль) соли 8, отвешенной в сухой камере, прибавляли раствор метиленового основания 2-метилхинолина [25] (1.5 ммоль) в 5 мл ацетонитрила, герметично закрыв, оставляли при комнатной температуре (25 °С) на 3—4 ч. Осаждали безводным эфиром (30 мл), дополнительно промывали эфиром (15 мл), сушили в вакууме. Хроматографировали на силикагеле, элюент CHCl₃:CH₃CN (20:7). Выход 0.11 г (38 %). Т. пл. 240—241 °С (разл.). λ_{макс} 628 нм (CH₃CN), ε = 10.01·10⁴ л/(моль·см). Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д., CD₃NO₂) 2.13 (3H, с, CH₃), 4.04 (3H, с, CH₃), 5.85

(1H, д, $J=33.7$ Гц, CH=), 7.49–8.04 (12H, м, 2Qu). ^{19}F ЯМР (δ , м.д., CH_3NO_2) –117.33 (1F, дд, $J=88.2, 33.7$ Гц), –153.19 (4F, с, BF_4) –160.81 (1F, д, $J=88.2$ Гц).

Найдено, %: С 60.01, Н 4.12, N 6.64. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BF}_6\text{N}_2$. Вычислено, %: С 61.63, Н 4.27, N 6.25.

2-[*(Z)*]-2-анилино-1-фторвинил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (15). Соль 11 1.06 г (4 ммоль) и этилфенилимидоформиат 1.19 г (8 ммоль) в 10 мл безводного ацетонитрила кипятили 4 ч. Реакция остановилась через 3–4 ч. Прибавляли дополнительно эквивалентное количество этилфенилимидоформиата и кипятили еще 3–4 ч. Приливали к реакционной смеси безводный эфир (50 мл) и оставляли в холодильнике (5 °С) до полного осаждения четвертичной соли 15. Растворитель декантировали и дополнительно промывали эфиром (2×20мл), соль перекристаллизовывали из этанола и сушили. Выход 1.05 г (72 %). Т.пл. 227 °С (разл.). Спектр ^1H ЯМР (δ м.д., $\text{DMCO}-d_6$), 4.29 (3H, с, CH_3), 7.11–7.55 (5H, м, C_6H_5), 7.76–8.64 (6H, м, Qu), 8.52 (1H, д, $J=26.6$ Гц, =CH), 10.64 (1H, с, –NH). ^{19}F ЯМР (δ , м.д., $\text{DMCO}-d_6$) –145.5 (1F, д, $J=26.6$ Гц), –149.5 (4F, с, BF_4). ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $\text{DMCO}-d_6$) 149.06 (д, $J=12.6$ Гц), 140.45, 139.75, 139.68, 135.71 (д, $J=227.8$ Гц), 133.68, 132.05 (д, $J=8.7$ Гц), 129.38, 129.24 (2C), 127.48, 125.93, 123.91, 120.19, 118.06, 116.96 (2C), 42.63 (д, $J=12.4$ Гц).

Найдено, %: С 59.04, Н 4.31, N 7.60. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BF}_5\text{N}_2$. Вычислено, %: С 59.05, Н 4.40, N 7.65.

2-{*(Z)*}-2-[ацетил(фенил)амино]-1-фторвинил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (16). К охлажденному (–10 °С) раствору соли 15 0.92 г (2.5 ммоль) в 5 мл безводного ацетонитрила прибавляли раствор 0.31 г (3 ммоль) уксусного ангидрида в 3 мл ацетонитрила и 0.3 г (3 ммоль) триэтиламина в 3 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали 30 мин при 0 °С и доводили до комнатной температуры (20 °С) за 30–40 мин, размешивали при этой температуре 2 ч. Прибавляли к реакционной смеси безводный эфир (50 мл) и оставляли в холодильнике (5 °С) до полного осаждения четвертичной соли 16. Растворитель декантировали и дополнительно промывали эфиром (2×10 мл), соль перекристаллизовывали из хлороформа, сушили. Выход 0.98 г (96 %). Т.пл. 176–177 °С

(разл.). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 2.05 (3H, с, COCH_3), 4.51 (3H, с, – NCH_3) 7.45–7.62 (5H, м, C_6H_5), 7.99 (1H, д, $J=27.4$ Гц, =CH), 8.04–9.01 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (δ , м.д., CH_3CN) –130.1 (1F, д, $J=27.4$ Гц), –153.3 (4F, с, BF_4). ^{13}C ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 168.36, 148.33 (д, $J=20.2$ Гц), 144.45, 138.09, 137.74, 135.28 (д, $J=248.1$ Гц), 128.02, 127.71, 127.28 (2C), 126.81, 126.61, 125.59(2C), 120.83, 118.96, 116.21, 40.33 (д, $J=8.3$ Гц), 18.96.

Найдено, %: С 58.76, Н 4.15, N 6.73. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BF}_5\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 58.85, Н 4.44, N 6.86.

2-[1-Фтор-3-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)-пропенил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (17). К 0.41 г (1 ммоль) соли 16 прибавили раствор метиленового основания 2-метилхинолина [25] (1 ммоль) в 5 мл ацетонитрила, размешивали при температуре 25–30 °С 12 ч. Краситель осаждали безводным эфиром (40 мл), промывали (2×15 мл), сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN}$ (20:3). Выход 0.35 г (73 %), т.пл. >270 °С, $\lambda_{\text{макс}}$ 630 нм (CH_3CN), $\epsilon = 13.0 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 4.01 (3H, с, CH_3), 4.14 (3H, с, CH_3), 6.32 (1H, д, $J=13.2$ Гц, CH=), 7.43–7.95 (12H, м, 2Qu), 7.96 (1H, дд, $J=30.2, 13.2$ Гц, =CH). Спектр ^{19}F ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) –136.41 (1F, д, $J=30.2$ Гц), –151.58 (4F, с, BF_4).

Найдено, %: С 64.15, Н 4.48, N 6.53. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{BF}_5\text{N}_2$. Вычислено, %: С 64.21, Н 4.69, N 6.51.

2-[1,3-Дифтор-3-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)пропенил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (18). К 0.127 г (0.31 ммоль) соли 16 прибавляли раствор метиленового основания 12 (0.31 ммоль) в 5 мл ацетонитрила, нагревали 3 ч при 50–70 °С. Краситель осаждали безводным эфиром (40 мл), промывали (2×15 мл), сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN}$ (20:7). Выход 0.07 г (50 %). Т.пл. 227–228 °С (разл.), $\lambda_{\text{макс}}$ 670 нм (CH_3CN), $\epsilon = 7.9 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 4.16 (6H, с, 2 CH_3), 3.78 (1H, т, $J=33.1$ Гц, CH=), 7.54–7.99 (12H, м, 2Qu). ^{19}F ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) –138.261 (2F, д, $J=33.1$ Гц, 2CF=) –152.59 (4F, с, BF_4).

Найдено, %: С 60.68, Н 4.12, N 6.53. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BF}_6\text{N}_2$. Вычислено, %: С 61.63, Н 4.27, N 6.25.

2-[1,5-Дифтор-5-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил]-1-метилхинолиний тет-

рафторборат (19). Сміесь 0.3 г (1.14 ммоль) соли 11, 0.09 г (0.52 ммоль) 1,3,3-етоксипропена, 0.23 г (2.13 ммоль) уксусного ангидрида, 0.22 г (2.13 ммоль) триетиламина награвали 30 мин при 100 °С. Краситель осаждали безводным эфиром (30 мл), промывали (2x20 мл), сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN}$ (20:4). Выход 0.26 г (43 %). Т.пл. 238—239 °С (разл.), $\lambda_{\text{макс}}$ 764 нм (CH_3CN), $\epsilon = 8.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 4.09 (6H, с, 2 CH_3), 6.58 (1H, т, $J=12.8$ Гц, $\text{CH}=\text{}$), 7.37 (2H, дд, $J=32.3, 12.8$ Гц, 2 $\text{CH}=\text{}$), 7.47–7.91 (12H, м, 2Qu). ^{19}F ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) –132.35 (2F, д, $J=32.3$ Гц, 2CF=), –150.01 (4F, с, BF₄).

Найдено, %: С 59.08, Н 4.13, N 6.18. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BF}_6\text{N}_2$. Вычислено, %: С 63.31, Н 4.46, N 5.91.

2-[3-(1-Метил-1H-хинолин-2-илиден)-пропенил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (21). Синтезирован, как описано ранее [21]. Т.пл. > 270 °С. $\lambda_{\text{макс}} = 602$ нм (CH_3CN), $\epsilon = 17.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см), $\lambda_{\text{макс}} = 611$ нм (CH_2Cl_2), $\epsilon = 18.37 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 3.91 (6H, с, 2 CH_3), 6.42 (2H, д, $J=12.4$ Гц, 2 $\text{CH}=\text{}$), 7.38–7.89 (12H, м, 2Qu), 8.41 (1H, т, $J=12.4$ Гц, =CH).

Найдено, %: С 67.18, Н 5.19, N 6.86. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{N}_2$. Вычислено, %: С 67.01, Н 5.13, N 6.80.

2-[5-(1-Метил-1H-хинолин-2-илиден) пента-1,3-диен-1-ил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (24). Синтезирован, как описано ранее [22]. Т.пл. > 270 °С. $\lambda_{\text{макс}} = 704$ нм (CH_3CN), $\epsilon = 12.2 \cdot 10^4$ л/(моль·см), $\lambda_{\text{макс}} = 718$ нм (CH_2Cl_2), $\epsilon = 14.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., CD_3NO_2) 3.89 (6H, с, 2 CH_3), 6.38 (2H, д, $J=12.9$ Гц, 2 $\text{CH}=\text{}$), 6.58 (1H, т, $J=12.9$ Гц, $\text{CH}=\text{}$), 7.42–8.02 (14H, м, 2Qu + 2 $\text{CH}=\text{}$).

Найдено, %: С 68.58, Н 5.33, N 6.42. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2$. Вычислено, %: С 68.51, Н 5.29, N 6.39.

РЕЗЮМЕ. За реакцією Стілліє взаємодією 2-йодхіноліна з трибутилтрифторовініл-, трибутилдифторохлоровініл- і трибутилперфторобутадиєнілоловом одержані 2-трифторовініл-, 2-(2-дифторохлоровініл)- і 2-перфторобутадиєнілхіноліни. Синтезовано першого представника ціанінових барвників хінолінового ряду з повністю фторованим поліметиновим ланцюгом, а також серію хінокарбо- та дикарбоціанінів з частково фторованим поліметиновим ланцюгом. Досліджено вплив атомів фтору введених в хро-

мофор ряду карбо- і дикарбохіноціанінів. Показано, що атом фтору, незважаючи на його високу електронегативність, проявляє себе як сильний електрондонорний замісник і зсуває максимуми поглинання відповідно до правила ФДН: у непарних положеннях ланцюга — у довгохвильову, а в парних — в короткохвильову область.

SUMMARY. 2-Iodoquinoline reacted by the Stille interaction with tributyltrifluorovinyl-, tributylchlorodifluorovinyl-, and tributylperfluorobutadienylin forming 2-trifluorovinyl-, 2-(2-chlorodifluorovinyl)- and 2-perfluorobutadienylquinolines. The first representative of cyanine dyes in quinoline series with completely fluorinated polymethine chain was synthesized, as well as series of the quinocarbo- and dicarboquinocyanines with partially fluorinated polymethine chain. Effect of the fluorine atoms introduced into chromophore was investigated in series of carbo- and dicarboquinocyanines. It has been shown that the most electronegative fluorine atom acts like an electron-donating substituent and shifts absorption maximum up to the FDK rule: in uneven positions of chain — in long-wave region, and in even — in shorter wavelengths respectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З. // Успехи химии. -1983. -**52**, № 10. -С. 1732—1759.
2. Knott E.B. // J. Chem. Soc. -1951. -**II**. -P. 1024—1028.
3. Dewar M.J.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -**74**, № 5. -P. 3350—3356.
4. Forster T. // Z. Phys. Chem. -1940. -**48**, № 1. -P. 12—31.
5. Yagupolskii L.M., Kondratenko N.V., Chernega O.I. et al. // Dyes and Pigments. -2008. -**79**, № 3. -P. 242—246.
6. Yagupolskii L.M., Chernega O.I., Kondratenko N.V. et al. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 165—171.
7. Ягупольский Л.М., Чернега О.И., Качковский А.Д. и др. // Укр. хим. журн. -2011.-**77**, №7. -С. 62—68.
8. Качковский А.Д. // Успехи химии. -1997.-**66**, № 8. -С. 715—734.
9. Ягупольский Л.М., Пазенок С.В., Запезалов А.Я. // Журн. орган. химии. -1993.-**29**, вып. 12. -С. 2438—2444.
10. Ягупольский Л.М., Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я. // Там же. -1972. -**8**, вып. 11. -С. 2447.
11. Ягупольский Л.М., Ягупольский Ю.Л. // Там же. -1977.-**8**, вып. 9. -С. 1996—1999.
12. Боголюбовский А.В., Скрынникова А.А., Ильченко А.Я. и др. // Журн. орган. химии. -1988. -**24**, № 5. -С. 1082—1087.
13. Трушанина Л.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1983.

-
14. *Owen J.R.* // *Tetrahedron Lett.* -1969. -**10**, № 32. -P. 2709—2712.
 15. *Hunig S., Briehn C.A., Bauerle P., Emge A.* // *Chem. A Eur. J.* -2001. -**7**, №13. -P. 2745—2757.
 16. *Бабичев Ф.С.* // Київ. ун-т ім. Т.Г.Шевченка. Хім. зб. -1956. -№ 7. -С. 205—239.
 17. *Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 2. -С. 114—116.
 18. *Ягупольский Л.М., Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я. и др.* // Журн. орган. химии. -1975. -**11**, вып. 4. -С. 880—886.
 19. *Allmann R., Anis H.-J., Benn R. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1983. -**22**, № 11. -P. 876—877.
 20. *Ильченко А.Я., Лифшиц Е.Б., Ягупольский Л.М.* // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 9. -С. 942—947.
 21. *Hamer F.M.* // *J. Chem. Soc.* -1923. -**123**. -P. 246—259.
 22. *Mishra N., Bhuyan B., Patnaik L.N., Rout M.K.* // *Indian J. Chem. B.* -1976. -**14B**, № 10. -P. 806—807.
 23. *Corcoran R.C., Bang S.H.* // *Tetrahedron Lett.* -1990. -**31**, № 47. -P. 6757—6758.
 24. *Kaslow C.E., Clark Wm.R.* // *J. Org. Chem.* -1953. -**18**, № 1. -P. 55—58.
 25. *Quast H., Ivanova S., Peters E.-M., Peters K.* // *Eur. J. Org. Chem.* -2000. -№ 3. -P. 507—520.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 23.10.2013