

УДК 547.831+547.567+539.26

## СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 2-(ХИНОЛИН-2-ИЛ)-3-ХИНОНИМИНТРОПОНА

© 2016 г. Е.А. Гусаков<sup>1</sup>, Ю.А. Саяпин<sup>2</sup>, И.В. Дороган<sup>1</sup>, И.О. Тупаева<sup>1</sup>,  
Н.И. Макарова<sup>1</sup>, А.В. Метелица<sup>1</sup>, А.А. Бурцева<sup>1</sup>, В.В. Ткачев<sup>3</sup>,  
академик С.М. Алдошин<sup>3</sup>, академик В.И. Минкин<sup>1,2</sup>

**Аннотация.** 5,7-Ди(*трет*-бутил)-3-(3,5-ди(*трет*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропон был синтезирован в результате многостадийного процесса, включающего реакцию 2-хинолин-2-ил-1,3-трополона с  $\text{POCl}_3$ , взаимодействие образующегося 3-хлортропона с *n*-аминофенолом и последующее окисление продукта, 3-ариламинотропона. Молекулярная структура 5,7-ди(*трет*-бутил)-3-(3,5-ди(*трет*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропона установлена методом рентгеноструктурного анализа. Энергетические и структурные характеристики изомеров 5,7-ди(*трет*-бутил)-3-(3,5-ди(*трет*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропонов в газовой фазе рассчитаны методами квантовой химии (PBE0/6-31G(d,p)).

**Ключевые слова:** хинолины, 1,3-трополоны, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты, фотохромизм.

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 2-(QUINOLINE-2-YL)-3-QUINONEIMINETROPONE

Е.А. Gusakov<sup>1</sup>, Yu.A. Sayapin<sup>2</sup>, I.V. Dorogan<sup>1</sup>, I.O. Tupayeva<sup>1</sup>, N.I. Makarova<sup>1</sup>, A.V. Metelitsa<sup>1</sup>,  
A.A. Burtseva<sup>1</sup>, V.V. Tkachev<sup>3</sup>, Academician RAS S.M. Aldoshin<sup>3</sup>, Academician RAS V.I. Minkin<sup>1,2</sup>

**Abstract.** 5,7-Di(*tert*-butyl)-3-(3,5-di(*tert*-butyl)-quinoneimine)-2-(quinoline-2-yl)tropone was synthesized by a multi-step process comprising reaction of 2-quinoline-2-yl-1,3-tropolone with  $\text{POCl}_3$ , reaction of the resulting 3-chlortropone with *p*-aminophenol and subsequent oxidation of the product, 3-arylaminotropone. Molecular structure of 5,7-di(*tert*-butyl)-3-(3,5-di(*tert*-butyl)-quinoneimine)-2-(quinoline-2-yl)tropone was established by X-ray analysis. Energetic and structural characteristics of the isomers of 5,7-di(*tert*-butyl)-3-(3,5-di(*tert*-butyl)-quinoneimine)-2-(quinoline-2-yl)tropones in the gas phase were calculated by quantum chemistry methods (PBE0/6-31G(d,p)).

**Keywords:** quinolines, 1,3-tropolones, X-ray analysis, quantum chemical calculations, photochromism.

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, тел./факс: +7 (863) 245-47-00, e-mail: minkin@ipoc.sfedu.ru

<sup>2</sup> Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: sayapin@ipoc.sfedu.ru

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук (Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow Region, Chernogolovka, Russian Federation), Российская Федерация, 142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черногловка, пр. акад. Н.Н. Семенова, 1, e-mail: vatka@icp.ac.ru

Фотохромные соединения пользуются все большей популярностью при создании материалов с полезными прикладными свойствами. Они являются основой для получения фотохромных линз и очков [1], хемосенсоров на ионы тяжелых металлов [2], могут служить средой для создания элементов молекулярной электроники [3], оптических устройств для реверсивной записи информации большой емкости [4]. К наиболее известным классам органических фотохромов относятся спироказины, спиропираны, хромены, спиропиримидины [5].

Интерес к соединениям трополонового ряда обусловлен разнообразной биологической активностью [6–8]; способностью образовывать металлокомплексы меди, железа [9] и цинка [10]; трополонны могут использоваться в качестве материала для сборки жидких кристаллов и гелей [11]. Также были обнаружены фотохромные свойства клатрата N-фенил-2-аминотропона с дезоксихолиевой кислотой, в основе которых лежит прототропная O...H...N таутомерия [12].

Возможность 2-(хинолин-2-ил)-1,3-трополона **1** находиться в двух таутомерных формах – (OH) или (NH) – и близкие структурные параметры хелатного узла 2-гетарил-3-аминотропонов с производными 1,8-диаминонафталинов и спиропиримидиновых соединений на их основе послужили

предпосылкой моделирования фотохромной системы путем введения хинониминного фрагмента в третье положение 2-хинолин-2-илтропона.

Ранее нами было показано [13], что реакции нуклеофильного замещения атома хлора при взаимодействии 3-хлортропонов с замещенными анилина приводят к 3-аминотропонам. С использованием в качестве первичного ариламина 2,6-ди(*трет*-бутил)-4-аминофенола **3** по схеме 1 нами предложен синтез 3-ариламинотропона **4** и хинонимина на его основе. 3-хлортропон **2** получен в результате обработки трополона **1** POCl<sub>3</sub>. Сплавление замещенного 3-хлортропона **2** и *n*-аминофенола **3** в атмосфере аргона привело к образованию 3-ариламинотропона **4**, однако выделить в индивидуальном виде продукт **4** не удалось. При разделении реакционной смеси методом колоночной хроматографии 3-ариламинотропон **4** быстро окисляется в растворе элюента кислородом воздуха и дает 5,7-ди(*трет*-бутил)-3-(3,5-ди(*трет*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропон **5** с выходом 40% в расчете на 3-хлортропон **2** (схема 1).

Новые соединения **2** и **5** охарактеризованы данными ЯМР <sup>1</sup>H-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Строение соединения **5** установлено методом рентгеноструктурного анализа при температуре 150 К и показано на рис. 1.

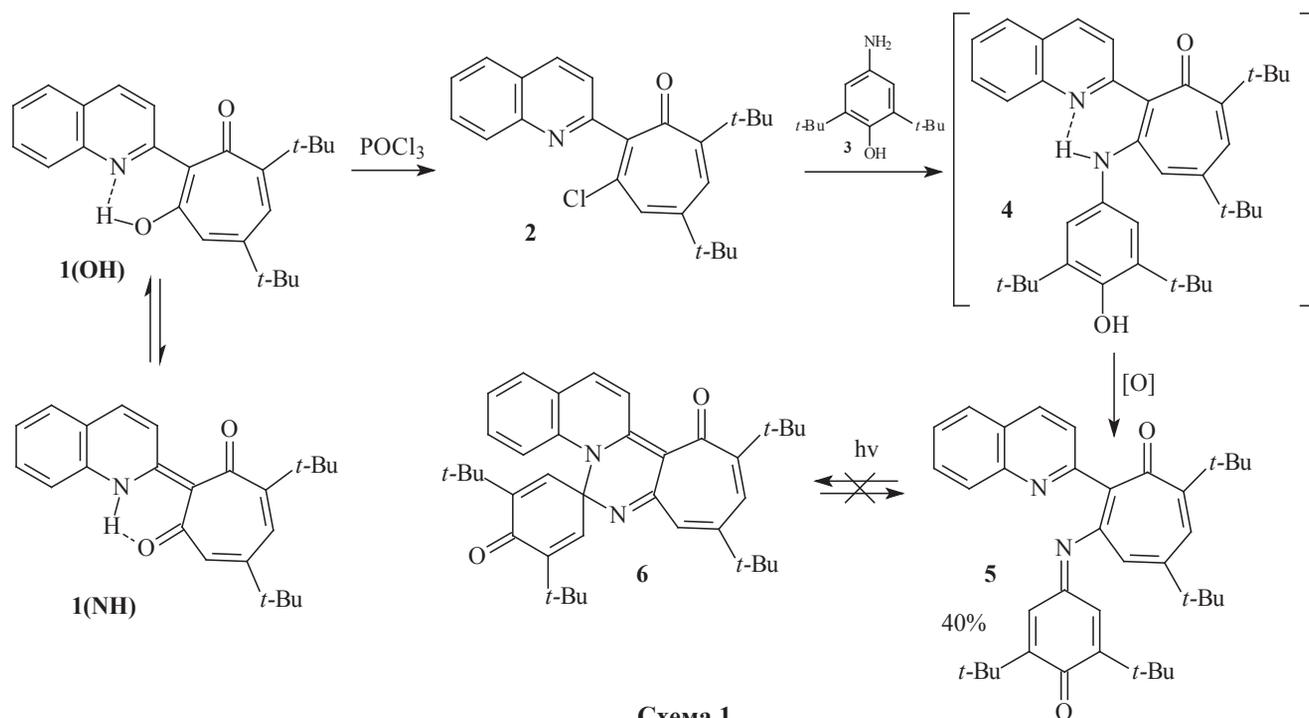
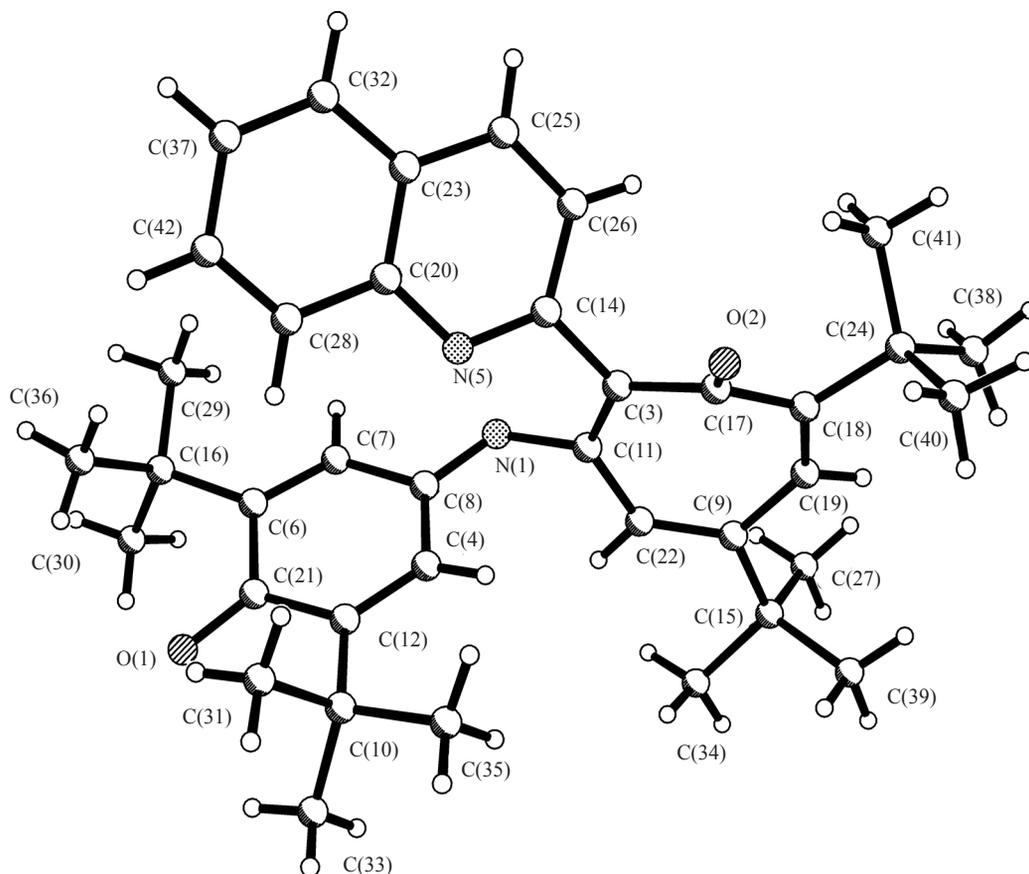


Схема 1



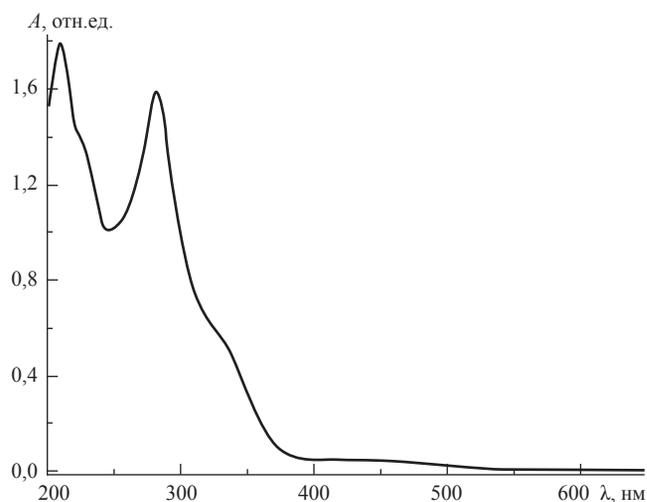
**Рис. 1.** Молекулярная структура 5,7-ди(*tert*-бутил)-3-(3,5-ди(*tert*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропона **5**. Отдельные длины связей (Å): O(1)–C(21) 1,254(11), O(2)–C(17) 1,230(11), N(1)–C(8) 1,292(11), N(1)–C(11) 1,414(11), N(5)–C(14) 1,320(12), N(5)–C(20) 1,368(11), C(3)–C(14) 1,493(12), C(3)–C(11) 1,370(12), C(11)–C(22) 1,442(12), C(9)–C(22) 1,357(12), C(9)–C(19) 1,446(13), C(18)–C(19) 1,359(13), C(17)–C(18) 1,488(12); отдельные валентные углы (°): C(8)–N(1)–C(11) 121,59(8), C(3)–C(11)–N(1) 118,54(8), C(11)–C(3)–C(14) 120,07(8), N(5)–C(14)–C(3) 117,48(8), C(14)–N(5)–C(20) 118,34(8), O(2)–C(17)–C(3) 117,89(8), C(11)–C(3)–C(17) 125,86(8)

**Fig. 1.** Molecular structure of 5,7-di(*tert*-butyl)-3-(3,5-di(*tert*-butyl)-quinoneimine)-2-(quinoline-2-yl)troponone **5**. Selected bond lengths (Å): O(1)–C(21) 1.254(11), O(2)–C(17) 1.230(11), N(1)–C(8) 1.292(11), N(1)–C(11) 1.414(11), N(5)–C(14) 1.320(12), N(5)–C(20) 1.368(11), C(3)–C(14) 1.493(12), C(3)–C(11) 1.370(12), C(11)–C(22) 1.442(12), C(9)–C(22) 1.357(12), C(9)–C(19) 1.446(13), C(18)–C(19) 1.359(13), C(17)–C(18) 1.488(12); selected bond angles (°): C(8)–N(1)–C(11) 121.59(8), C(3)–C(11)–N(1) 118.54(8), C(11)–C(3)–C(14) 120.07(8), N(5)–C(14)–C(3) 117.48(8), C(14)–N(5)–C(20) 118.34(8), O(2)–C(17)–C(3) 117.89(8), C(11)–C(3)–C(17) 125.86(8)

Для оценки возможности образования циклического изомера **6** при фотохимическом воздействии на хинонимин **5** было проведено исследование спектрально-абсорбционных, спектрально-люми-

несцентных, а также фотохимических свойств соединения **5**.

Электронный спектр поглощения (ЭСП) соединения **5** представлен на рис. 2.



**Рис. 2.** Электронный спектр поглощения 5,7-ди(*tert*-бутил)-3-(3,5-ди(*tert*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропона **5** в гептане ( $C = 4 \times 10^{-5}$  моль/л,  $l = 1$  см,  $T = 273$  К)

**Fig. 2.** Electronic absorption spectrum of 5,7-di(*tert*-butyl)-3-(3,5-di(*tert*-butyl)-quinoneimine)-2-(quinoline-2-yl)troponone **5** in heptane ( $C = 4 \times 10^{-5}$  mol/l,  $l = 1$  cm,  $T = 273$  K)

В ближней ультрафиолетовой области ЭСП характеризуется интенсивной широкой полосой поглощения с максимумом при 283 нм ( $39590 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) и плечом в области 330 нм ( $14100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Раствор соединения **5** в гептane при комнатной температуре не люминесцирует.

Фотохимические свойства изучали путем облучения раствора хинонимина **5** в гептane ультрафиолетовым светом (313 и 365 нм) ртутной лампы ДРШ-250. Соединение демонстрирует фотостабильные свойства: длительное УФ-облучение (до 60 мин) не вызывает заметных изменений в спектре

поглощения **5**, а следовательно, фотоиндуцированного образования закрытой циклической формы **6** (схема 1) не происходит.

Для оценки относительной термодинамической устойчивости соответствующих изомеров **5** и **6** нами выполнены расчеты энергетических и структурных характеристик модельных соединений **5'** и **6'** (без учета *tert*-бутильных групп в хинониминном фрагменте **5** и **6**) с использованием метода PBE0/6-31G(d,p) в газовой фазе (рис. 3). По данным расчетов, открытая форма **5'** на 7,1 ккал/моль более стабильна, чем циклическая **6'**.

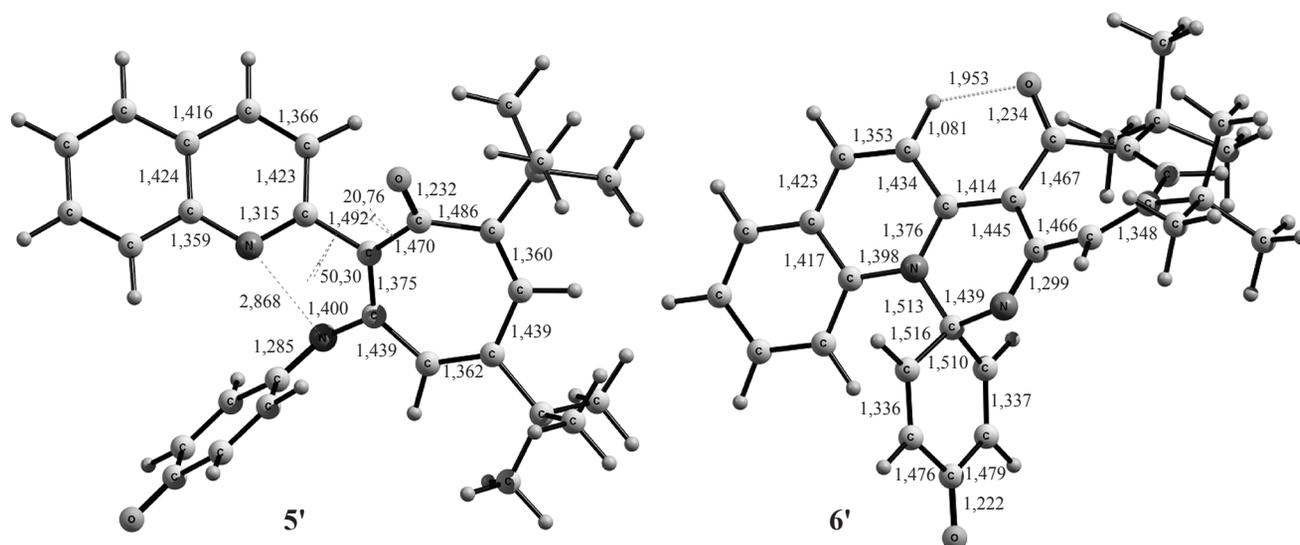


Рис. 3. Оптимизированные структуры соединений **5'** и **6'** по данным PBE0/6-31G(d,p) расчетов в газовой фазе. Длины связей даны в ангстремах

Fig. 3. Optimized geometries of compounds **5'** and **6'** in the gas phase according to the PBE0/6-31G(d,p) calculations. The bond lengths are given in angstroms

Сравнительный анализ структурных характеристик изомеров **5'** и **6'** выявил заметные искажения хинолинового фрагмента при циклизации вследствие стерического отталкивания атома водорода хинолина в 8-м положении и циклогексадиенового цикла. По той же причине в **6'** значительно различаются длины связей  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}$ . Согласно данным расчетов, пиримидиновый цикл циклического изомера имеет конформацию ванны с углами сгиба  $164^\circ$  и  $154^\circ$  по линиям C–C и N–N соответственно.

Одной из вероятных причин того, что открытая хинониминная форма **5** фотостабильна и не образует спироциклический фотоиндуцированный изомер **6**, является высокая степень свободы тропонового фрагмента (вращение вокруг  $\text{C}_{2\text{хино}}-\text{C}_{2\text{троп}}$  связи), в отличие от родственных спироперимидинов, а также сильное искажение геометрии пиридинового фрагмента при формировании циклического изомера **6**. В соответствии с этим фиксация тропонового

цикла с гетареновым посредством связывания мостиковыми группами или функционализация 2-гетарил-1,3-трополонов с гетареновым фрагментом, например индолиновым, возможно, приведет к стабилизации и образованию фотоактивной циклической формы.

Таким образом, впервые получен 5,7-ди(*tert*-бутил)-3-(3,5-ди(*tert*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропон. Молекулярная структура и энергетические характеристики установлены методами рентгеноструктурного анализа и квантовой химии. Показано, что 5,7-ди(*tert*-бутил)-3-(3,5-ди(*tert*-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропон существует в открытой хинониминной форме.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Varian Unity-300. Химические сдвиги даны относительно сигнала ТМС (внутренний эталон). Инфракрасные спектры образцов были сняты на

приборе Varian 3100FT-IR Excalibur Series с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Масс-спектры зарегистрированы с использованием метода электронной ионизации на масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с прямым вводом образца в ионный источник (70 эВ). Хроматографирование проводилось на колонках с наполнителем  $Al_2O_3$  II–III степени активности по Брокману. Температуры плавления измерялись на приборе Фишера – Джонса. Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре Cary 100 (Varian). Флуоресцентные измерения проводили на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian).

**Рентгеноструктурное исследование.** Набор экспериментальных данных для соединения **6** получен в автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD-детектором EOS. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO [14]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) относительно  $F^2$  комплексом программ SHELXTL [15] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основная часть атомов Н локализована в синтетах Фурье разностной электронной плотности, позиции остальных атомов Н вычислены. Далее для атомов Н, принимающих участие в образовании внутримолекулярных водородных связей, уточнялись координаты атомов, для остальных при уточнении позиций атомов водорода использовалась модель «наездника» с наложением ограничений на величину изотропных тепловых параметров [16].

**Расчетные методы.** Расчеты были выполнены методами теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала PBE0 [17; 18], в базе 6 31G(d,p) с помощью пакета программ GAUSSIAN 09 [17]. Соответствие каждой из оптимизированных структур минимуму на поверхности потенциальной энергии системы подтверждалось расчетом матрицы силовых постоянных.

**5,7-Ди(трет-бутил)-2-(хинолин-2-ил)-3-хлоропон 2.** Раствор 2,1 г (6 ммоль) соединения **1** кипятили в 7 мл  $POCl_3$  1 час. Раствор выливали на лед и добавляли 30%-ный раствор NaOH до нейтральной среды. Экстрагировали хлороформом маслянистый осадок (100 мл). Хлороформенный раствор сушили над  $Na_2SO_4$  и отгоняли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из 2-пропанола. Получали бледно-желтые кристаллы. Выход 91%. Бледно-жел-

тые кристаллы с т. пл. 141–142 °С (2-пропанол). ИК-спектр ( $\nu$ ): 1637, 1616, 1605, 1595, 1584, 1560, 1526, 1498, 1480, 1464, 1422, 1390, 1382, 1361, 1340, 1288, 1257, 1240, 1199, 1132, 1116, 1089, 1020, 967, 938, 866, 851, 835, 808  $cm^{-1}$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J/Гц$ ): 1,30 (с, 9H, Bu<sup>t</sup>(5)), 1,32 (с, 9H, Bu<sup>t</sup>(7)), 6,88 (д, 1H, H(6)<sub>троп</sub>,  $J = 1,5$ ), 7,22 (д, 1H, H(4)<sub>троп</sub>,  $J = 1,5$ ), 7,53–7,74 (м, 3H, H<sub>хинолин</sub>), 7,86 (д, 1H, H<sub>хинолин</sub>,  $J = 8,1$ ), 8,08 (д, 1H, H<sub>хинолин</sub>,  $J = 8,4$ ), 8,24 (д, 1H, H<sub>хинолин</sub>,  $J = 8,4$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 379 [ $M^+$ ] (22), 352 (36), 351 (34), 350 (100), 344 (18), 343 (41), 336 (16), 328 (46), 322 (10), 320 (9), 286 (11), 280 (12), 258 (9), 244 (10), 143 (12), 129 (9), 128 (29), 101 (7), 57 (16). Найдено (%): С, 75,74; Н, 6,81; N, 3,42.  $C_{24}H_{26}ClNO$ . Вычислено (%): С, 75,87; Н, 6,90; N, 3,63.

**5,7-Ди(трет-бутил)-3-(3,5-ди(трет-бутил)-хинонимин)-2-(хинолин-2-ил)тропон 5.** Смесь 250 мг (0,7 ммоль) 3-хлортропона **2** и 500 мг (2,3 ммоль) 2,6-ди(трет-бутил)-4-аминофенола **3** сплавляли в атмосфере аргона в течение 40 мин. Сплав охлаждали, растворяли в хлороформе, пропускали через хроматографическую колонку с  $Al_2O_3$  (элюэнт – гексан/ $CHCl_3 = 2 : 1$ ) и собирали желто-оранжевую фракцию. Отгоняли растворитель и остаток перекристаллизовывали из 2-пропанола. Получали желтые кристаллы **5**. Выход 40%. Желтые кристаллы с т. пл. 211–212 °С (2-пропанол). ИК-спектр ( $\nu$ ): 1650, 1632, 1619, 1603, 1576, 1515, 1497, 1481, 1455, 1421, 1391, 1362, 1337, 1305, 1248, 1200, 1165, 1121, 1102, 1084, 1025, 999, 970, 948, 934, 909, 884, 873, 836, 823, 808  $cm^{-1}$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J/Гц$ ): 1,13 (с, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1,18 (с, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1,27 (с, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1,40 (с, 9H, Bu<sup>t</sup>), 6,43 (д, 1H, H(6)<sub>троп</sub>,  $J = 1,8$ ), 6,63 (с, 1H, H<sub>хинонимин</sub>), 6,67 (с, 1H, H<sub>хинонимин</sub>), 7,19 (д, 1H, H(4)<sub>троп</sub>,  $J = 1,8$ ), 7,42–7,57 (м, 3H, H<sub>хинолин</sub>), 7,69 (д, 1H, H<sub>хинолин</sub>,  $J = 8,1$ ), 7,76 (д, 1H, H<sub>хинолин</sub>,  $J = 8,4$ ), 8,00 (д, 1H, H<sub>хинолин</sub>,  $J = 8,4$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 562 [ $M^+$ ] (85), 548 (24), 547 (64), 534 (29), 533 (48), 521 (36), 520 (100), 506 (17), 505 (35), 492 (25), 491 (25), 479 (15), 478 (29), 477 (23), 463 (17), 451 (9), 450 (27), 449 (17), 435 (9), 421 (8), 333 (29), 318 (23), 290 (9), 276 (15), 260 (14), 128 (22), 91 (14), 69 (10), 57 (89), 55 (18). Найдено (%): С, 80,94; Н, 8,09; N, 4,80.  $C_{38}H_{46}N_2O_2$ . Вычислено (%): С, 81,10; Н, 8,24; N, 4,98.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы № 8 Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов», РФФИ (проект № 14-03-00672), государственного задания на 2016 г. № 007-01114-16 ПР 0256-2015-0077.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. 1977. *Фотохромизм и его применение*. М., Химия: 280 с. Barachevsky V.A., Lashkov G.I., Tsekhomskiy V.A. 1977. *Fotokhromizm i ego primeneniye*. [Photochromism and its application]. Moscow, Chemistry Publishers: 280 p. (In Russian).
2. Bren V.A. 2001. Fluorescent and photochromic chemosensors. *Russ. Chem. Rev.* 70(12): 1017–1036.
3. Minkin V.I. 2008. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 57(4): 687–717.
4. Kawata S., Kawata Y. 2000. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials. *Chem. Rev.* 100: 1777–1788.
5. Minkin V.I. 2004. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. *Chem. Rev.* 104: 2751–2776.
6. Huang Chien-Hsun, Lu Shing-Hwa, Chang Chao-Chien, Thomas Ph. A., Jayakumar T., Sheu Joen-Rong. 2015. Hinokitiol, a tropolone derivative, inhibits mouse melanoma (B16-F10) cell migration and in vivo tumor formation. *Eur. J. Pharmacol.* 746: 148–157.
7. Tavis J.E., Hong Wang, Tollefson Ann E., Ying Baoling, Korom M., Cheng Xiaohong, Cao Feng, Davis K.L., Wold W.S.M., Morrison L.A. 2014. Inhibitors of Nucleotidyltransferase Superfamily Enzymes Suppress Herpes Simplex Virus Replication. *Antimicrob. Agents Chemother.* 58(12): 7451–7461.
8. Slobodnick A., Shah B., Pillinger M. H., Krasnokutsky S. 2015. Colchicine: Old and New. *Am. J. Med.* 128(5): 461–470.
9. Pittracher M., Frisch U., Kopacka H., Wurst K., Mueller T., Oehninger L., Ott I., Wuttke E., Scheerer S., Winter R.F., et al. 2014.  $\pi$ -Complexes of Tropolone and Its N-Derivatives: Ambidentate [O,O]/[N,O]/[N,N]-Cycloheptatrienyl Pentamethylcyclopentadienyl Ruthenium Sandwich Complexes. *Organometallics*. 33(7): 1630–1643.
10. Murakami H., Yasui H., Yoshikawa Y. 2012. Pharmacological and pharmacokinetic studies of anti-diabetic tropolonato-Zn(II) complexes with Zn(S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) coordination mode. *Chem. & Pharm. Bulletin.* 60(9): 1096–1104.
11. Hashimoto M., Ujiiie S. and Mori A. 2003. Low molecular weight gelators with hexagonal order in their liquid-crystal phases and gel states: 5-сyano-2-(3,4,5-trialkoxybenzoylamino)tropones. *Advanced Materials*. 15(10): 797–800.
12. Ito Y., Amimoto K., Kawato T. 2011. Prototropic tautomerism and solid-state photochromism of N-phenyl-2-aminotropones. *Dyes and Pigments*. 89: 319–323.
13. Sayapin Yu.A., Gusakov E.A., Bang Nghia Duong, Tupaeva I.O., Komissarov V.N., Dorogan I.V., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Minkin V.I. 2013. Synthesis and molecular structure of 2-quinolyl-3-arylaminotropones. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 62(2): 480–491.
14. *Agilent. CrysAlis PRO version 171.35.19*. 2011. Yarnton, Oxfordshire. Agilent Technologies UK Ltd. England.
15. Sheldrick G.M. 2000. *SHELXTL v. 6.14. Structure Determination Software Suite*. Wisconsin. Bruker AXS USA.
16. Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865–3868.
17. Adamo C., Barone V. 1999. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110(13): 6158–6170.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. 2009. *Gaussian 09, Revision A.1*. Wallingford CT. Gaussian Inc.

Поступила 20.04.2016