

УДК 547.972.3+544.526:542.952.1

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЛАВОНОЛОВ. II. МЕХАНИЗМ ПРОТОНИРОВАНИЯ ДИФЛАВОНОЛОВ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

В.В.Мороз, А.Г.Чалый, А.Д.Рошаль, Л.М.Птягина, А.А.Верезубова

НИИ химии при Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина,
61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4. E-mail: alexandre.d.rochal@univer.kharkov.ua

Ключевые слова: флавонолы; дифлавонолы; протолитические формы; протонирование;
электронная спектроскопия

Изучены кислотно-основные и спектральные характеристики протолитических форм дифлавонолов. Показано, что асимметричный межфрагментный перенос заряда при возбуждении приводит к инверсии констант протонирования бис-(4'-N,N-диметиламино) производного дифлавонола и фототаутомеризации его дикатионной формы.

ACIDIC AND BASIC PROPERTIES OF FLAVONOLS.

II. THE MECHANISM OF DIFLAVONOL PROTONATION IN THE GROUND AND EXCITED STATE

V.V.Moroz, A.G.Chaly, A.D.Roshal, L.M.Ptyagina, A.A.Verezubova

Acidic and basic and spectral characteristics of diflavonol protolythic forms have been investigated. It has been shown that asymmetrical interfragmental charge transfer upon excitation leads to the inversion of the protonation constants of bis-(4'-N,N-dimethylamino) diflavonol derivative and to the phototautomerisation of its dicationic form.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛАВОНОЛІВ.

II. МЕХАНІЗМ ПРОТОНУВАННЯ ДИФЛАВОНОЛІВ В ОСНОВНОМУ ТА ЗБУДЖЕНОМУ СТАНАХ

В.В.Мороз, А.Г.Чалый, О.Д.Рошаль, Л.М.Птягіна, А.А.Верезубова

Досліджено кислотно-основні і спектральні характеристики протолітичних форм флавонолів. Показано, що асиметричний міжфрагментний переніс заряду у збудженому стані призводить до інверсії констант протонування бис-(4'-N,N-диметиламіно) похідного дифлавонолу та фототаутомеризації його дикатионної форми.

Производные флавонола (3-гидрокси-2-фенилхромона) и дифлавонола (3,7-дигидрокси-2,8-дифенилпирино[3,2-g]хромона) (схема 1) являются перспективными флуоресцентными зондами, используемыми как для оценки полярности и протонодонорной способности окружающей среды [1-4], так и для детекции ионов металлов в растворах [5-7].

Важной особенностью флавонолов и дифлавонолов является значительное изменение кислотно-основных свойств орто-гидроксикарбонильных группировок в возбужденном состоянии, что приводит к фотопереносу протона и появлению характерной двухполосной флуоресценции.

Особый интерес представляют производные флавонолов, имеющие несколько взаимосвязанных протонноакцепторных групп. Ранее нами был изучен 4-N,N-диалкиламинофлавонол, имеющий неэквивалентные основные группы. Для соединения, относящегося к классу дифлавонолов, характерно наличие двух эквивалентных карбонильных фрагментов, а в случае 4',4''-бис(N,N-диметиламино)дифлавонола в молекуле имеются четыре основные как эквивалентные, так и неэквивалентные группы.

В предыдущей нашей статье показано, что при наличии в молекулах нескольких основных центров последовательность их протонирования в S_0 и S_1 состояниях может быть различной. Инверсия констант протонирования является результатом внутримолекулярного межфрагментного переноса заряда при возбуждении.

Изменение свойств основных групп в возбужденном состоянии должно приводить к таутомерной перегруппировке монокатионов, сопровождающейся процессом перепротонирования при участии молекул растворителя. Произойдет ли этот процесс на самом деле, зависит от времени жизни катиона в возбужденном состоянии. Так, в случае 4'-диметиламинофлавонола время жизни катиона не превышает 200 пс, что значительно меньше времени, необходимого для его таутомеризации и превращения в новую протолитическую форму.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение процессов протонирования и исследование взаимодействия эквивалентных и неэквивалентных основных групп дифлавонолов в основном и возбужденном состояниях. Строение исследованных дифлавонолов приведено на схеме 1.

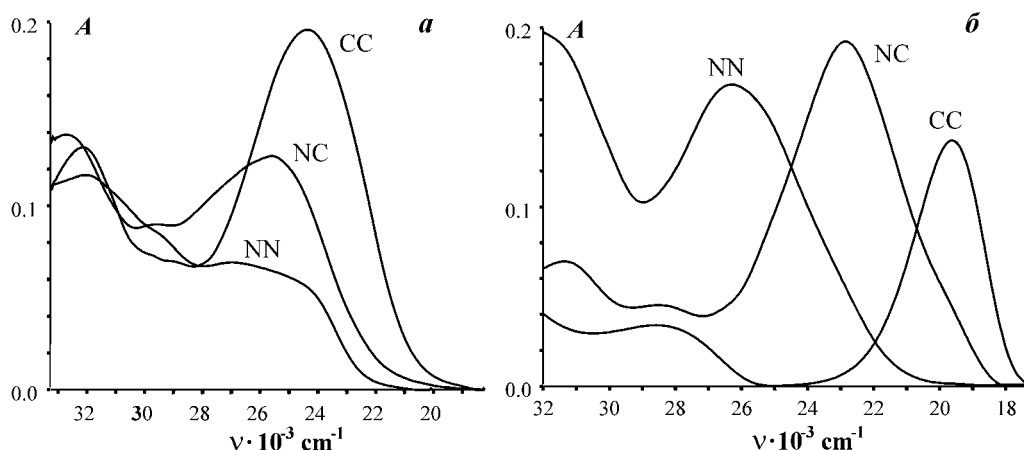


Рис. 1. УФ-спектры поглощения протолитических форм дифлавонолов 1а и 1б: NN - нейтральная форма, NC - монокатион, CC - дикатион.

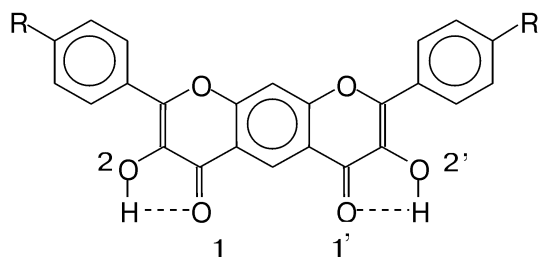


Схема 1. Структуры исследуемых дифлавонолов: а - R = H, б - R = OCH₃, в - R = N(CH₃)₂.

Поскольку молекулы 1с имеют протоноакцепторные группы разных типов, для уточнения механизма протонирования последних авторы также изучали поведение этих соединений в присутствии перхлората лития. Ионы лития являются менее жесткими кислотами, чем протоны, поэтому они не взаимодействуют с атомами азота аминок групп, но при этом связываются с атомами кислорода карбонильных фрагментов. Таким образом, сравнивая спектральные эффекты при увеличении кислотности и концентрации LiClO₄, авторы разделяли процессы, обусловленные связыванием протона с протоноакцепторными группами разных типов.

Титрование незамещенного дифлавонола 1а водно-метанольным раствором серной кислоты в интервале рН 7 — 0 и водным раствором серной кислоты в интервале Н₀ 0 — -9 показало, что для данного соединения характерно двухступенчатое протонирование, приводящее к последовательному батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения (рис. 1а). При добавлении LiClO₄ наблюдается одноступенчатое комплексообразование, также сопровождающееся смещением длинноволновой полосы поглощения в красную область спектра (до 381 нм).

Введение электронодонорных метоксигрупп в боковые кольца дифлавонола 1б способствует большей делокализации положительного заряда при образовании катионов, что приводит к их стабилизации и понижению энергии длинноволновых переходов. В результате батохромные сдвиги полос поглощения 1б при протонировании значительно более существенны, чем у соединения 1а (рис. 1б).

Спектральные характеристики протонированных форм приведены в табл. 1. Флуоресцентное титрование 1а и 1б показало, что по мере увеличения кислотности интенсивность свечения нейт-

Таблица 1

Спектральные свойства протолитических форм дифлавонолов 1а и 1б* в водных растворах (CC) и смеси метанол : вода - 8:2 (NN, NC)

| Соединение | Нейтральные формы (NN и NT) | | | | Монокатион (NC) | | Дикатион (CC) | | | | |
|------------|-----------------------------|--|--|----------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------|-------------|
| | $\lambda_{abs, NN}$ | $\lambda_{fl, NN}$ $\lambda_{fl, NT}$ | $\Delta\nu_{St, NN}$ $\Delta\nu_{St, NT}$ | ϕ_{NN} ϕ_{NT} | $\lambda_{abs, NC}$ | $\nu_{abs, NC} - \nu_{abs, NN}$ | $\lambda_{abs, CC}$ | $\nu_{abs, CC} - \nu_{abs, NC}$ | $\lambda_{fl, CC}$ | $\Delta\nu_{St, CC}$ | ϕ_{CC} |
| 1а | 371 | 500 613 | 6960 10640 | 0,2 0,1 | 389 | 1100 | 426 | 2240 | 486 | 2920 | 1.7 |
| 1б | 384 | 500 568 | 6330 8730 | 0,3 1,5 | 437 | 3160 | 510 | 3270 | 527 | 660 | 3.2 |
| 1с | 438 | 544 | 4450 | 0,1 | см. табл. 4 | | | | | | |

* λ_{abs} , λ_{fl} - максимумы полос поглощения и испускания (нм), $\Delta\nu_{St}$, ϕ - Стоксовы сдвиги (см⁻¹) и квантовые выходы (%) флуоресценции, $\nu_{abs, NC} - \nu_{abs, NN}$ - величины батохромных сдвигов длинноволновой полосы поглощения монокатиона относительно соответствующей полосы нейтральной формы (см⁻¹), $\nu_{abs, CC} - \nu_{abs, NC}$ - величины батохромных сдвигов длинноволновой полосы поглощения дикатиона относительно соответствующей полосы монокатиона (см⁻¹).

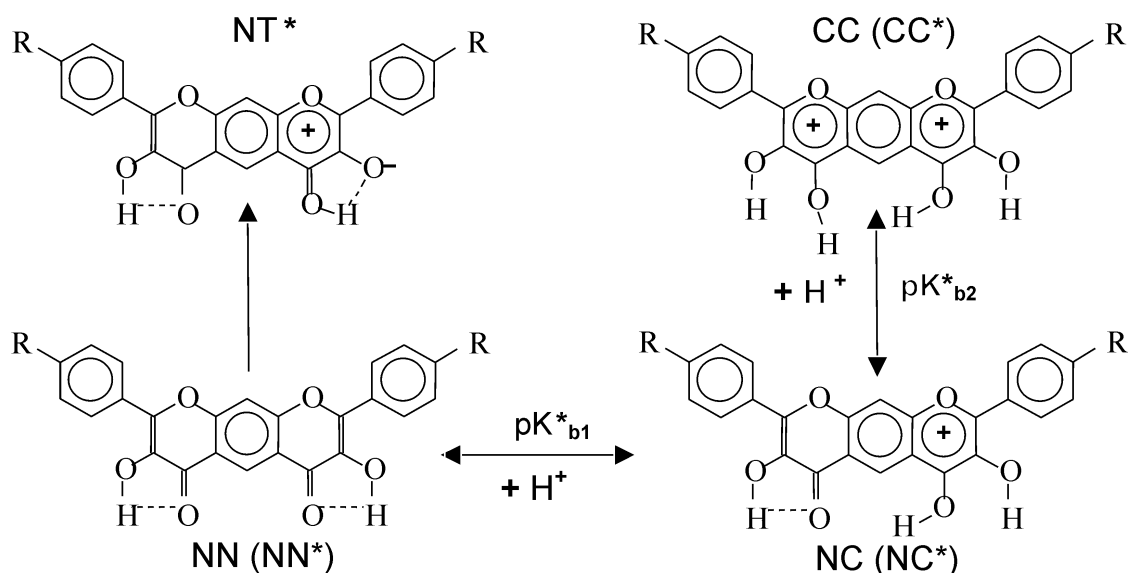


Схема 2. Превращение протолитических форм дифлавонолов 1а и 1б в основном и возбужденном состояниях. Обозначение форм указано в табл. 1. (*) - формы, существующие в возбужденном состоянии.

ральных форм (NN и фототаутомера NT, схема 2) понижается и исчезает при H_0 , соответствующих области существования монокатиона. При дальнейшем увеличении абсолютных значений H_0 в спектрах флуоресценции дифлавонолов появляются новые полосы флуоресценции (табл. 1), интенсивность которых растет симбатно увеличению в растворе концентрации дикатионной формы.

Сопоставление изменений относительного выхода каждой из форм в спектрах поглощения и флуоресценции позволило сделать вывод об отсутствии эмиссии у монокатиона, а также отнести новую полосу флуоресценции к испусканию дикатионной формы.

Для теоретического анализа основных свойств дифлавонолов нами были проведены расчеты рас-

пределения электронной плотности методами RM1 и DFT. Согласно данным, полученным для нейтральных форм дифлавонолов в основном состоянии (табл. 2), маликеновские заряды на атомах кислорода карбонильных фрагментов ($q_{O,1}$ и $q_{O,1'}$) равны между собой. Также равны заряды на атомах кислорода, симметрично расположенных гидроксильных групп ($q_{O,2}$ и $q_{O,2'}$). Таким образом, расчеты подтверждают заключение о том, что дифлавонолы 1а и 1б относятся к соединениям с эквивалентными кислотными и основными группами.

На схеме 2 показан предполагаемый механизм присоединения протонов в основном состоянии с образованием моно- и дикатионов пирилиевого строения. Из данных, представленных в табл. 3,

Таблица 2

Теоретические характеристики нейтральной NN формы дифлавонолов в основном и возбужденном состояниях* **

| Соединение | | $q_{O,1}$ | $q_{O,2}$ | q_{Ph} | Δq_{Ph} | $q_{O,1'}$ | $q_{O,2'}$ | $q_{Ph'}$ | $\Delta q_{Ph'}$ |
|------------|-------------|-----------|-----------|----------|-----------------|------------|------------|-----------|------------------|
| 1а | S_0 (DFT) | -0,549 | -0,659 | 0,091 | -0,549 | -0,659 | 0,091 | - | - |
| | S_0 (AM1) | -0,307 | -0,241 | 0,096 | 0,014 | -0,307 | -0,241 | 0,096 | -0,002 |
| | S_1 | -0,364 | -0,201 | 0,110 | | -0,303 | -0,237 | 0,094, ^ | |
| 1б | S_0 (DFT) | -0,555 | -0,664 | 0,115 | - | -0,555 | -0,664 | 0,115 | - |
| | S_0 (AM1) | -0,310 | -0,244 | 0,100 | 0,180 | -0,310 | -0,244 | 0,100 | 0,001 |
| | S_1 | -0,407 | -0,206 | 0,280 | | -0,304 | -0,242 | 0,101, ^ | |
| 1с | S_0 (DFT) | -0,525 | -0,477 | 0,005 | - | -0,525 | -0,477 | 0,005 | - |
| | S_0 (AM1) | -0,313 | -0,242 | 0,109 | 0,290 | -0,313 | -0,242 | 0,109 | -0,018 |
| | S_1 | -0,377 | -0,187 | 0,420 | | -0,317 | -0,248 | 0,091 | |

* Номера атомов кислорода и фенильных фрагментов приведены на схеме 1.

** $q_{O,1}$ и $q_{O,1'}$ - Малликеновские заряды на атомах кислорода карбонильных групп, $q_{O,2}$ и $q_{O,2'}$ - Малликеновские заряды на атомах кислорода гидроксильных групп, q_{Ph} и $q_{Ph'}$ - суммарные Малликеновские заряды на фенильных фрагментах, Δq_{Ph} и $\Delta q_{Ph'}$ - межфрагментный перенос заряда с фенильных колец на дихромоновое ядро при возбуждении. Все заряды приведены в долях заряда электрона е.

Таблица 3

Константы протонирования дифлавонолов 1a и 1b в основном и возбужденном состояниях (в водных растворах серной кислоты)*

| | | pK _{b1} | pK _{b2} | ΔpK _b |
|----|----------------|------------------|------------------|------------------|
| 1a | S ₀ | -3.7±0.1 | -6.1±0.1 | 2.5 |
| | S ₁ | -1.4 | -1.4 | 0 |
| 1b | S ₀ | -4.5±0.1 | -6.2±0.1 | 1.7 |
| | S ₁ | 2.1 | 0.7 | 1.4 |

* pK_{b1}, pK_{b2} – константы протонирования карбонильных групп дифлавонолов, ΔpK_b – различия в константах протонирования по первой и второй ступеням.

следует, что, несмотря на наличие электронодонорных метоксигрупп, константа протонирования дифлавонола 1b по первой ступени имеет более низкое значение, чем у 1a. Константы протонирования дифлавонолов 1a и 1b по второй ступени имеют примерно одинаковые значения.

При возбуждении нейтральных молекул дифлавонолов перенос электронной плотности с боковых фенильных циклов на дихромоновый фрагмент является асимметричным и приводит к повышению заряда на атоме кислорода только одной из карбонильных групп (табл. 2). Таким образом, основность одного из карбонил в возбужденном состоянии резко повышается, в то время как основность другого остается без изменения. Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что дифлавонолы в возбужденном состоянии имеют асимметричное электронное строение, а их основные группы не являются эквивалентными. Этот вывод объясняет тот факт, что при возбуждении происходит перенос только одного протона и образование фототаутомера NT*, изображенного на схеме 2 [8, 9].

Поскольку заряд на атоме кислорода карбонильной группы в возбужденном состоянии зави-

сит от интенсивности межфрагментного переноса заряда (Δq_{ph}), введение электронодонорных метокси-заместителей интенсифицирует этот процесс и, соответственно, приводит к большему росту основности карбонильной группы 1b. Как следует из табл. 3, в случае 1a константа K_{b1} возрастает при переходе в возбужденное состояние на 2,3 порядка, в то время как в случае 1b разница между K_{b1} и K*_{b1} составляет 6,6 порядков.

При присоединении второго протона к монокатиону различия между K_{b2} и K*_{b2} менее существенны и составляют для 1a и 1b соответственно 4,7 и 6,9 порядков.

Анализ величин констант протонирования также показывает, что в возбужденном состоянии различия между величинами констант первой и второй ступени уменьшаются и в случае 1a становятся несущественными. Дифлавонол 1c имеет четыре основных группы и, соответственно, четыре различных катионных формы.

В процессе увеличения кислотности растворов в интервале рН от 7 до 0 в спектрах поглощения наблюдается значительный гипсохромный, а затем небольшой батохромный сдвиг длинноволновой полосы (табл. 4). Полученный в результате двух первых стадий протонирования спектр поглощения 1c (при рН~1-2) совпадает с таковым для незамещенного нейтрального дифлавонола 1a. Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемые спектральные эффекты обусловлены протонированием и выключением из сопряжения электронодонорных диметиламиногрупп в боковых фенильных циклах.

В случае протонирования карбонильной группы спектральный эффект должен был бы быть противоположным — образование пирилиевого фрагмента должно было приводить к значительному батохромному сдвигу полосы поглощения. Такой спектральный эффект наблюдался при протонировании 1a и 1b, при образовании комплекса

Таблица 4

Спектральные свойства катионных форм дифлавонола 1c в водно-метанольных (NC, CC), ацетонитрильных (NC, CC) и водных растворах (3C и 4C)*

| Растворитель | Монокатион (NC) | | | | | Дикатион (CC) | | | | |
|----------------|----------------------|---|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------|---|---------------------|----------------------|-----------------|
| | λ _{abs, NC} | V _{abs, NC} - V _{abs, NN} | λ _{fl, NC} | ΔV _{st, NC} | φ _{NC} | λ _{abs, CC} | V _{abs, CC} - V _{abs, NC} | λ _{fl, CC} | ΔV _{st, CC} | φ _{CC} |
| Метанол - вода | 370 | -4040 | - | - | - | 376 | 430 | 572 | 9120 | слаб. |
| Ацетонитрил | 366 | -4170 | 529 | 8420 | слаб. | 379 | 940 | 615 | 10130 | слаб. |
| | трикатион (3C) | | | | | тетракатион (4C) | | | | |
| Вода | λ _{abs, 3C} | V _{abs, 3C} - V _{abs, CC} | λ _{fl, 3C} | ΔV _{st, 3C} | φ _{3C} | λ _{abs, 4C} | V _{abs, 4C} - V _{abs, 3C} | λ _{fl, 4C} | ΔV _{st, 4C} | φ _{4C} |
| | 414 | 2020 | 500 | 4160 | слаб. | 407 | -410 | 447 | 2190 | 2,1 |

* λ_{abs, NC}, λ_{abs, CC}, λ_{abs, 3C}, и λ_{abs, 4C} – положения максимумов длинноволновых полос поглощения моно-, ди-, три- и тетракатионов (nm), V_{abs, NC} - V_{abs, NN}, V_{abs, CC} - V_{abs, NC}, V_{abs, 3C} - V_{abs, CC}, V_{abs, 4C} - V_{abs, 3C} – сдвиги полос поглощения каждой протолитической формы относительно предшествующей протолитической формы (см⁻¹), λ_{fl, xx}, ΔV_{st, xx}, φ_{xx} – положение максимума полосы флуоресценции (nm), Стоксов сдвиг флуоресценции (см⁻¹) и квантовые выходы флуоресцирующих форм (%).

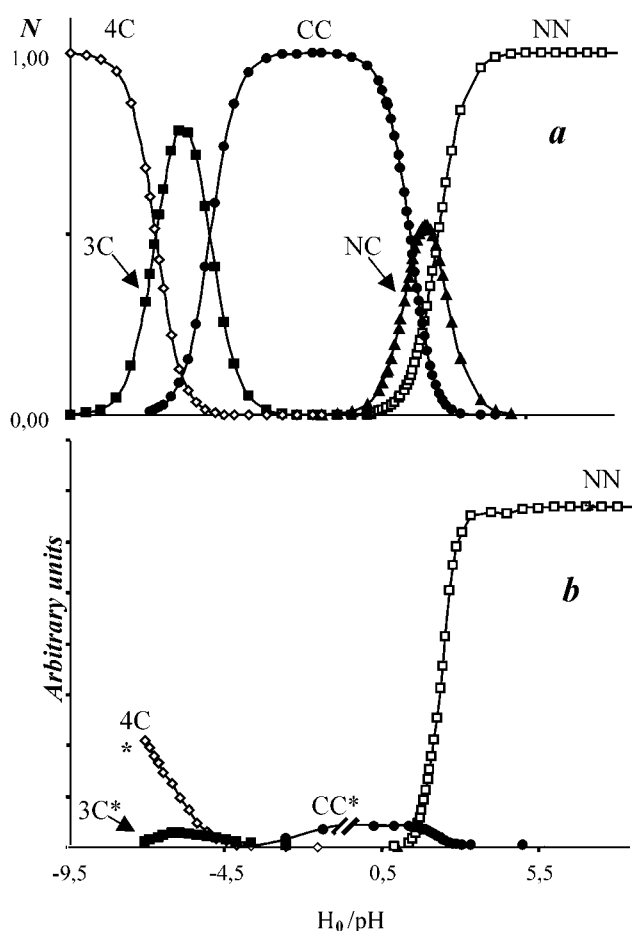


Схема 3. Протолитические формы дифлавонола 1с при различных значениях H_0/pH .

а - мольные доли (N) протолитических форм; б - интенсивности флуоресценции протолитических форм. Интенсивности свечения форм 3C* и CC* на рисунке увеличены в 10 раз. Разделение полос низкой интенсивности проводили деконволюцией логарифмированных спектральных кривых $\lg(I) = f(\nu)$.

1с с ионами лития (483 нм), а также при дальнейшем протонировании 1с: присоединение третьего протона при высоких значениях H_0 сопровождается типичным для других дифлавонолов батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения, свидетельствующим об образовании трикатиона (3C) бензопирилиевого строения.

Однако протонирование второй карбонильной группы в отличие от 1а и 1б приводит не к батохромному, а к небольшому гипсохромному сдвигу (табл. 4). Такое поведение, по-видимому, обусловлено большой концентрацией положительного заряда в трикатионе и невозможностью его дальнейшей делокализации при присоединении четвертого протона.

Относительный выход каждой из протолитических форм дифлавонола 1с (% мол.) в интервале от $pH = 15,6$ до $H_0 = -9$ приведен на схеме 3а.

Спектры флуоресценции растворов 1с в метаноле представлены одной полосой, соответствующей эмиссии нейтральной формы NN*. Увеличение концентрации кислоты приводит к тушению

флуоресценции этой формы. При $pH < 2$ появляется длинноволновая полоса флуоресценции при 572 нм, максимум интенсивности свечения которой в водно-этанольных и водных растворах наблюдается в интервале H_0 от 0 до -2,5.

При значениях $H_0 < -4,5$ в спектрах появляются коротковолновые полосы испускания — сначала слабо-интенсивная полоса при 500 нм и затем интенсивная — при 447 нм.

Сопоставление схем 3а и 3б показывает, что в соответствующих интервалах pH и H_0 в основном состоянии присутствуют соответственно ди-, три- и тетракатионная формы. Таким образом, нами был сделан вывод, что монокатионная форма 1с не имеет флуоресценции, а остальные полосы испускания обусловлены соответственно эмиссией форм CC*, 3C* и 4C*.

В ацетонитриле, где для дифлавонолов характерно наличие внутримолекулярной водородной связи и внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии, в спектре флуоресценции 1с наблюдается полоса фототаутомера NT*. Увеличение кислотности ацетонитрильных растворов приводит к появлению полосы испускания при 529 нм, а затем полосы при 615 нм. Первая полоса проявляется в спектрах при кислотностях раствора, характерных для образования монокатиона, вторая полоса — при появлении в растворах дикатиона. Кроме того, положение последней полосы 1с соответствует положению полосы фототаутомера незамещенного дифлавонола 1а. Высокие значения Стоксовых сдвигов флуоресценции обеих форм, соответственно 8960 и 10120 см^{-1} , говорят об их таутомерной природе. Учитывая приведенные выше факты, мы склонны относить обнаруженные полосы испускания к флуоресценции фототаутомеров катионной и дикатионной форм.

Как следует из приведенных выше спектральных данных, протонирование дифлавонола 1с в основном состоянии протекает по четырехступенчатой схеме (схема 4а), причем первыми протонируются атомы азота диметиламиногрупп. Различие между константами протонирования $K_{B1,N}$ и $K_{B2,N}$ равно 0,8 порядка, что указывает на отсутствие взаимодействия между этими группами и на независимое протекание процессов протонирования обоих атомов азота [11]. Константы протонирования 1с по третьей и четвертой ступеням ($K_{B1,O}$ и $K_{B2,O}$) соответствуют K_{B1} и K_{B2} дифлавонолов 1а и 1б. Более низкие, чем у других дифлавонолов значения $K_{B1,O}$ и $K_{B2,O}$ могут быть объяснены, исходя из факта, что присоединение протонов происходит не к нейтральной молекуле, а к частицам с высоким положительным зарядом — ди- и трикатиону. Величины констант протонирования карбонильных групп всех дифлавонолов различаются на 1,7 — 2,5 порядка, что указывает на наличие значительного взаимодействия между данными фрагментами молекул.

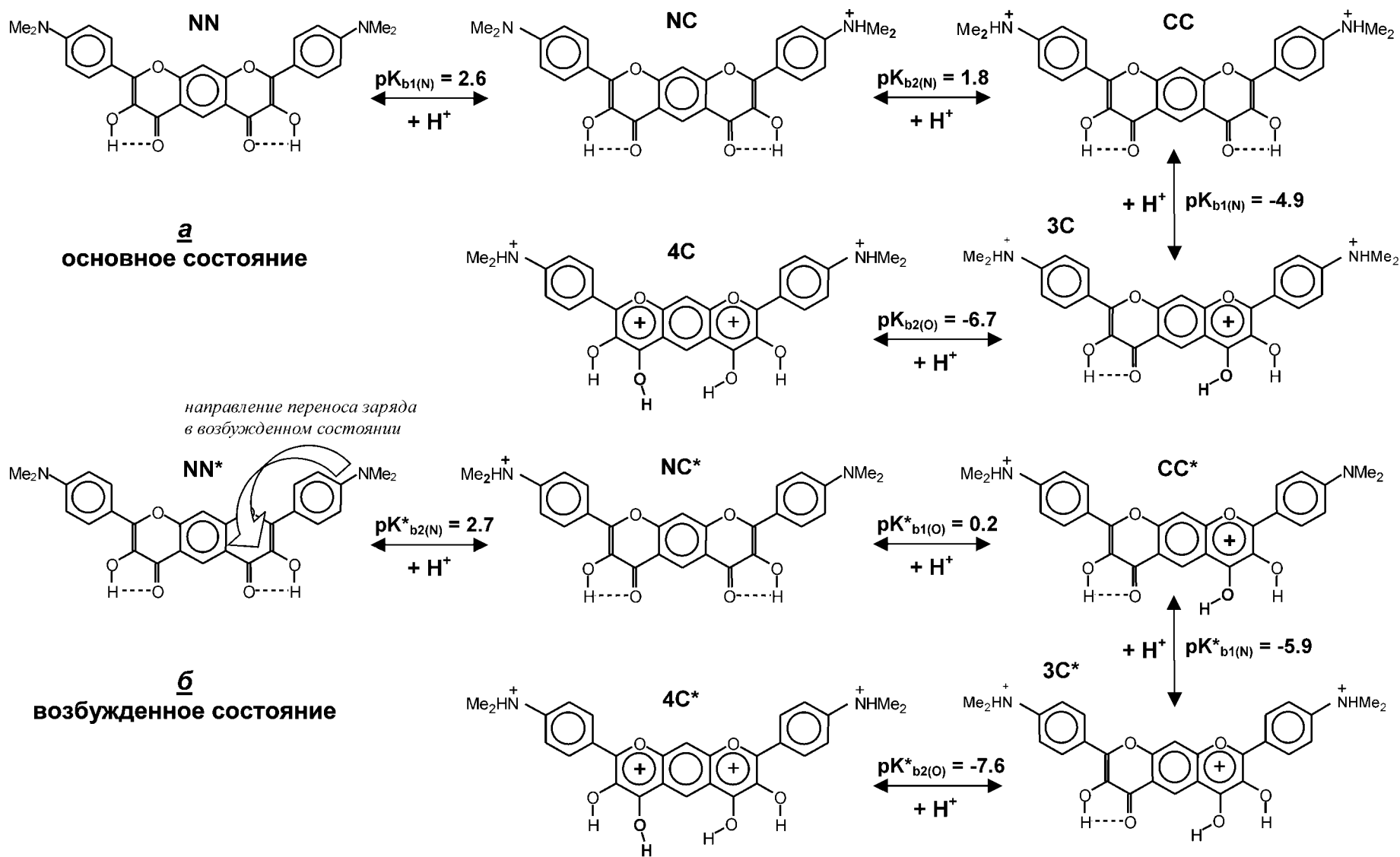


Схема 4. Взаимодействие между катионными формами дифлавонола 1с.

Расчет величин констант протонирования $1c$ в возбужденном состоянии по методу Ферстера показал, что последовательность протонирования основных групп в молекуле не соответствует таковой в основном состоянии. Согласно данным, приведенным на схеме 4, первой протонируется одна из диметиламиногрупп, а затем карбонильная группа, находящаяся в противоположном пириновом цикле дихромонового фрагмента. Основные свойства оставшихся групп ослабляются, и константы их протонирования находятся в области $pK_b -6$ — -8 .

Причиной инверсии последовательности протонирования, по нашему мнению, является “несимметричное” изменение основности диметиламино- и карбонильных групп, обусловленное “несимметричным” межфрагментным переносом заряда при возбуждении.

Величина межфрагментного переноса заряда (Δq_{ph}) между одним из фенильных циклов и дихромоновым фрагментом $1c$ составляет $0,29 e$ (табл. 2). При этом положительный заряд на введенной в этот цикл диметиламиногруппы повышается при возбуждении от $0,039 e$ до $0,154 e$, что соответствует существенному уменьшению ее основности. Согласно экспериментальным данным $K_{b1(N)}$ этой группы при возбуждении уменьшается на 8.4 порядка.

В то же время второй фенильный цикл не проявляет электронодонорных свойств. Напротив, согласно результатам расчетов, наблюдается небольшое смещение электронной плотности в инверсном направлении — с дихромонового фрагмента на этот фенильный фрагмент ($\Delta q_{ph} = -0,018 e$), что приводит к уменьшению положительного заряда на введенной в него диметиламиногруппе от $0,039 e$ до $0,027 e$ и, соответственно, к некоторому повышению ее основности. Величина $pK_{b2(N)}$ этой группы возрастает при возбуждении от $1,8$ до $2,7$.

С другой стороны, перенос заряда с фенильного цикла на дихромоновый фрагмент приводит к увеличению отрицательного заряда q_{O1} на атоме кислорода соседней карбонильной группы, что значительно повышает ее основность. В результате величина $K_{b1(O)}$ возрастает на 5.1 порядка и достигает значения 0.2 .

Константа протонирования второй карбонильной группы $K_{b2(O)}$ как в основном, так и в возбужденном состоянии имеет самое низкое значение. Более того, при возбуждении она понижается более чем на порядок, хотя, согласно расчетам, заряд на атоме кислорода этой группы существенно не изменяется.

Таким образом, если в основном состоянии константы протонирования основных групп в $1c$ располагаются в порядке уменьшения $K_{b1(N)} > K_{b2(N)} > K_{b1(O)} > K_{b2(O)}$, то процесс переноса заряда при возбуждении приводит к изменению этой последовательности — $K_{b2(N)} > K_{b1(O)} > K_{b1(N)} > K_{b2(O)}$ и, соответственно, к изменению порядка протонирования (схема 4).

Несмотря на инверсию основных свойств диметиламино- и карбонильных групп, большинство прототропных форм (CN , $3C$ и $4C$) имеет в основном и возбужденном состоянии одинаковое строение. Различия в строении наблюдаются только у дикатионных форм CC и CC^* , причем переход между этими формами должен осуществляться посредством фототаутомеризации.

В случае катиона $4'$ -аминофлавонола процесс фототаутомеризации не успеваеет осуществляться из-за высокой скорости излучательной и безызлучательной дезактивации исходной молекулы. К сожалению из-за низкой интенсивности флуоресценции измерить время жизни CC^* формы дифлавонола $1c$ не представляется возможным.

Тем не менее, авторы склонны полагать, что дикатион имеет время жизни в возбужденном состоянии, достаточное для протекания фототаутомеризации. В пользу этого заключения говорит как аномально высокое значение Стоксова сдвига флуоресценции дикатиона, характерное для фототаутомеров (8640 см^{-1}), так и чрезвычайно низкий квантовый выход этой формы.

Экспериментальная часть

Дифлавонолы $1a-1c$ были синтезированы методом Альгара-Флинна-Оямады по методике [11]. Структура веществ была подтверждена с использованием ЯМР и масс-спектрометрии.

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре Hitachi U3210 и флуориметре Hitachi F4010 (Япония). Концентрация исследуемых веществ в рабочих растворах находилась в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ М.

Определение концентрационных констант протонирования в интервале рН от $6,5$ до $1,0$ в системе метанол-вода (8:2) проводили путем кислотно-основного титрования водно-метанольными растворами H_2SO_4 . Определение констант протонирования в сильнокислых областях (в интервале функций кислотности Гаммета H_0 от $1,0$ до -10) проводили в смесях серная кислота — вода. Качественное исследование протонирования диметиламиногрупп $1c$ также было проведено в ацетонитриле путем титрования раствора соответствующего дифлавонола ацетонитрильными растворами серной кислоты. Исследование спектральных свойств комплексов $1a-1c$ с $LiClO_4$ также проводили в ацетонитриле.

Оценку величин констант протонирования и диссоциации в возбужденном состоянии проводили по методу Ферстера [12]. Поскольку некоторые из протолитических форм дифлавонолов не флуоресцируют, расчеты pK_b^* проводили, не исходя из положения $0-0$ переходов, а из положения максимумов полос поглощения [13].

Математическая обработка спектров, в частности, их деконволюция на отдельные полосы поглощения и испускания, расчет констант равновесий между протолитическими формами про-

водили при помощи пакета программ Spectra Data Lab [14].

Оптимизацию геометрии молекул дифлавонолов в основном и возбужденном состояниях, определение Малликеновских зарядов на атомах, расчет переноса заряда между фрагментами молекул при возбуждении проводили методами RM1 и RM1/CI [15], встроенными в пакет MOPAC 2002 [16]. Параллельно расчеты оптимальной геометрии и зарядов на атомах проводили методом DFT [17], встроенным в пакет программ GAUSSIAN 98 [19]. В последнем случае были использованы функционал B3LYP [19] и базис 6-31G** [20].

Выводы

В представленной работе приведены данные, полученные в результате экспериментального и теоретического исследования кислотно-основных свойств дифлавонолов, а также анализ спектральных характеристик обнаруженных протолитических форм.

Анализ и сравнение полученных данных показали, что в основном состоянии основные свойства карбонильных фрагментов 1a — 1c идентичны. То же касается и основных свойств диметиламиногрупп (1c). Порядок протонирования неэквивалентных основных фрагментов у 1c такой же, как у 4'-диметиламинофлавонола.

В возбужденном состоянии у дифлавонолов наблюдается асимметричный перенос заряда, в котором участвуют фрагменты только одной половины молекулы. В результате для дифлавонолов в S₀-состоянии характерно асимметричное распределение электронной плотности, что обуславливает неэквивалентность всех основных групп.

В случае дифлавонола 1c изменение зарядов на атомах в возбужденном состоянии приводит к инверсии констант протолитических равновесий, изменению порядка протонирования основных групп и образованию фототаутомера дикатионной формы аномального строения.

Литература

1. Пивоваренко В.Г. // *Ukr. Bioorg. Acta.* — 2005. — Vol. 3, №1. — P. 3-12.
2. Demchenko A.P. // *FEBS Letters.* — 2006. — Vol. 580. — P. 2951-2957.
3. Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 5. — P. 461-468.
4. Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G. et al. // *J. Fluoresc.* — 2003. — Vol. 13. — P. 291-295.
5. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Doroshenko A.O. et al. // *J. Phys. Chem. A.* — 1998. — Vol. 102. — P. 5907-5914.
6. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Doroshenko A.O. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A.* — 1999. — Vol. 127. — P. 89-100.
7. Невская Е.Н., Назаренко В.А. // *ЖАХ.* — 1972. — Т. 27, №9. — P. 1699-1714.
8. Roshal A.D., Moroz V.I., Pivovarenko V.G. et al. // *J. Org. Chem.* — 2003. — Vol. 68. — P. 5860-5869.
9. Falkovskaia E., Pivovarenko V.G., del Valle J.C. // *Chem. Phys. Lett.* — 2002. — Vol. 352. — P. 415-420.
10. Мчедлов-Петросян Н.О. *Дифференциация силы органических кислот в истинных и организованных растворах.* — Х.: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. — 326 с.
11. Algar J., Hurley D.E. // *Proc. R. Irish Acad., Sect. B.* — 1936. — Vol. 43. — P. 83.
12. Forster Th. // *Z. Electrochem.* — 1950. — Vol. 54. — P. 42.
13. Мартынов И.И., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г. // *Усп. химии.* — 1977. — Vol. 46. — P. 3-16.
14. Дорошенко А.О. // *Spectra Data Lab.* — Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 1999. — 298 с.
15. Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. // *J. Comp. Chem.* — 2006. — Vol. 27, №10. — P. 1101-1111.
16. Stewart J.P.P. *MOPAC 2002*, Tokyo: Fujitsu, 2002.
17. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.P.P. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1985. — Vol. 107. — P. 3902.
18. Frish M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // *GAUSSIAN 98*, Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1998.
19. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — P. 5648.
20. Hariharan P.C., Pople J.A. // *Theor. Chim. Acta.* — 1973. — Vol. 28. — P. 213.

Надійшла до редакції 21.05.2007 р.