

5. Ременников Г. Я., Болдырев И. В., Кравченко С. А., Пироженко В. В. // Там же. -1993. -№ 10. -С. 1398.
6. Мамаев В. П., Дубовенко З. Д. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. -1972. -№ 3. -С. 101.

7. Ременников Г. Я., Болдырев И. В., Кравченко С. А., Пироженко В. В. // Там же. -1993. -№ 9. -С. 1290.
8. Breitmaier E., Voelter W. // Carbon - 13 NMR Spectroscopy. -New York: VCH, 1987. -P. 200.

Інститут біоорганічної хімії і нефтехімії
НАН України, Київ

Поступила 29.01.99

УДК 547.835

М. В. Мельник

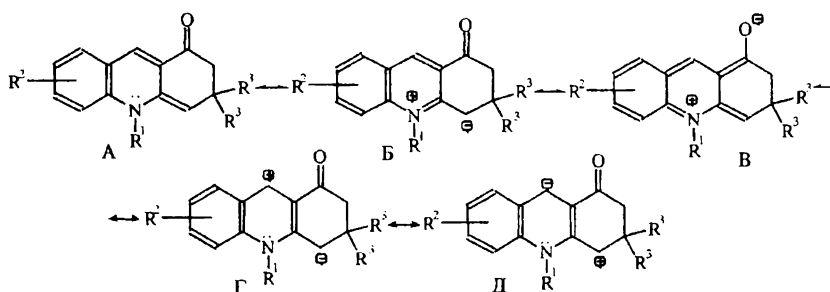
ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АНГІДРООСНОВ СОЛЕЙ ОКСОТЕТРАГІДРОАКРИДИНІЇ

Методом МО ЛКАО в наближенні Хюккеля проведено теоретичні розрахунки впливу різних груп на параметри ангідрооснов, одержаних при дії на четвертинні солі оксотетрагідроакридинію неорганічних основ. Розраховано електронні заряди на окремих атомах і фрагментах основ, порядки π -зв'язків у нормальному та збудженому станах. Пояснено причину їх забарвлення і виявлено діапазон переходу забарвлення при рН 8.3 — 10.7.

При дії водних розчинів лугів на водні розчини четвертинних солей оксотетрагідроакридинію (ОТГА) та оксотетрагідробензоакридинію (ОТГБА) [1—3] утворюються не розчинні у воді сполуки, які в неполярних та полярних органічних розчинниках утворюють

розглядати як циклічні мероціаніни, вони не володіють сольватохромними властивостями.

В рамках методу валентних структур (ВС) будова ангідрооснов може бути представлена одною неполярною (А) та чотирма полярними (Б—Д) граничними структурами:



яскраво забарвлені розчини — червоні у випадку ОТГА та сині у випадку ОТГБА. Одержані “ангідрооснови” являють собою досить стабільні сполуки як у твердому стані, так і в розчинах. Визначення молекулярної маси основ криоскопічним методом у бензолі показало, що одержані ангідрооснови є мономерними на відміну від ангідрооснов солей хіналідинію та лепідинію, яким приписують димерну структуру [4]. Перетворення четвертинних солей в ангідрооснови є повністю зворотним — при підкисленні розчинів останніх яскраве забарвлення зникає і утворюються четвертинні солі ОТГА та ОТГБА. Константи ангідрооснов, результати аналізів, електронні спектри та pK_a описані раніше [5]. Хоча вказані ангідрооснови можна

Для більш детального вивчення електронної будови отриманих ангідрооснов було застосовано метод МО ЛКАО в наближенні Хюккеля.

Результати цих вчислень представлені в табл. 1, 2. Нумерація модельних структур ангідрооснов відповідає нумерації четвертинних солей ОТГА і ОТГБА, описаних раніше [1], з додаванням букви а.

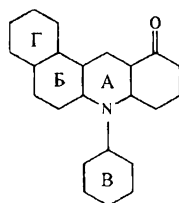
У табл. 1 представлені π -заряди на атомах азоту, кисню та α -метиновій групі. Порівняння позитивного заряду на азоті ангідрооснов з таким же зарядом у катіонах [1] вказує на значне їх пониження в перших, яке дещо збільшується при збудженні, але не досягає значень у катіонів. Негативний заряд q_0 ангідрооснов в основному стані більший в три рази в порівнянні з такою величиною катіонів [1]; збільшується в збудженні

Таблиця 1

Ефективні π -заряди та порядки π -зв'язків ангідрооснов ОТГА в основному та збудженому станах

Ангідро- основа	q_N		q_O		$q_{C\alpha}$		q_γ		$P_{C\alpha=CH}$		$P_{C=O}$		P_{N-Ar}	
	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.
Ia	+0.213	+0.275	+0.275	-0.631	-0.253	+0.179	+0.190	-0.070	0.815	0.649	0.725	0.597	—	—
IIa	+0.209	+0.272	+0.272	-0.630	-0.253	+0.183	+0.191	-0.069	0.835	0.653	0.729	0.605	—	—
IIIa	+0.281	+0.357	+0.357	-0.636	-0.235	+0.168	+0.185	-0.085	0.834	0.673	0.729	0.603	0.310	0.337
IVa	+0.280	+0.359	+0.359	-0.640	-0.239	+0.152	+0.185	-0.091	0.833	0.682	0.728	0.601	0.303	0.342
Va	+0.212	+0.279	+0.279	-0.632	-0.256	+0.181	+0.191	-0.072	0.833	0.653	0.729	0.603	—	—
VIa	+0.290	+0.342	+0.342	-0.616	-0.253	+0.140	+0.192	-0.049	0.830	0.692	0.715	0.627	0.311	0.332
VIIa	+0.288	+0.344	+0.344	-0.621	-0.260	+0.130	+0.171	-0.054	0.829	0.698	0.713	0.624	0.297	0.330
VIIIa	+0.288	+0.342	+0.342	-0.621	-0.258	+0.126	+0.171	-0.054	0.829	0.700	0.714	0.624	0.302	0.336

Таблиця 2

Структурний індекс ароматичності (ΔN) кільця, енергії фронтальних орбіталей ($E_{НВМО}$, $E_{ВЗМО}$), енергії збудження (ΔE), енергії локалізації ($E_{лок}$), електронодонорності (Φ^0) ангідрооснов ОТГА та ОТГБА

Ангідро- основа	А		Б		В		Г		$E_{НВМО}$	$E_{ВЗМО}$	ΔE	Φ^0	$E_{лок}$
	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.	Осн.	Збудж.					
Ia	0.168	0.062	0.077	0.096	—	—	—	—	-0.299	0.346	0.645	41.7	1.19
IIa	0.166	0.089	0.069	0.098	—	—	—	—	-0.299	0.345	0.644	41.8	1.89
IIIa	0.161	0.095	0.069	0.093	0.025	0.035	—	—	-0.295	0.322	0.617	43.1	1.18
IVa	0.167	0.094	0.070	0.094	0.024	0.042	—	—	-0.297	0.309	0.606	44.1	1.19
Va	0.165	0.121	0.072	0.097	—	—	—	—	-0.300	0.340	0.640	42.2	1.18
VIa	0.164	0.112	0.096	0.101	0.025	0.033	0.091	0.080	-0.275	0.288	0.564	44.0	1.17
VIIa	0.162	0.112	0.097	0.100	0.021	0.035	0.091	0.081	-0.278	0.275	0.554	45.2	1.16
VIIIa	0.163	0.108	0.097	0.100	0.022	0.041	0.091	0.082	-0.278	0.275	0.552	45.2	1.16

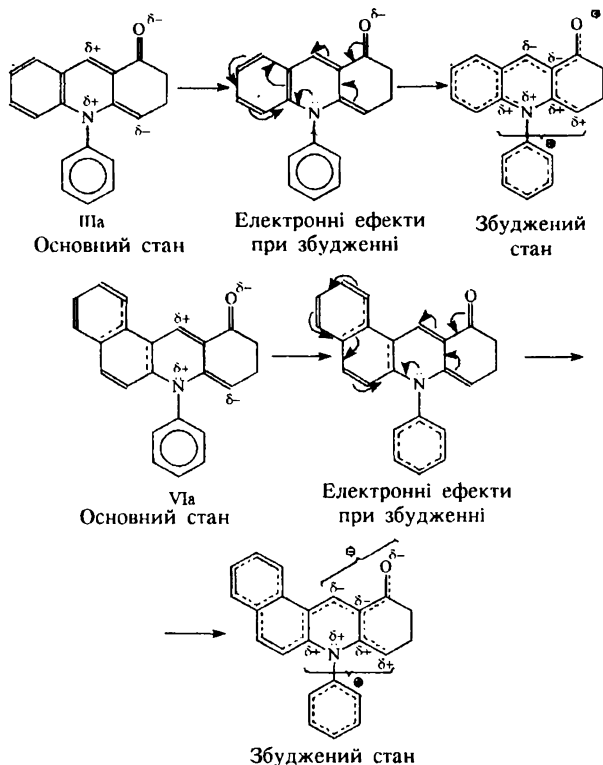
і практично не залежить від замісників у ядрі. Негативний заряд на α -метиновій групі переходить у позитивний при збудженні і, навпаки, позитивний заряд в γ -положенні, який спостерігається в основному стані, переходить у невеликий позитивний заряд при збудженні.

У табл. 1 представлені також порядки π -зв'язків між α -вуглецевим атомом піридинового кільця і метиновою групою ($P_{C\alpha=CH}$), між атомами С і О в карбонільній групі ($P_{C=O}$) та між атомом N і арильним замісником (P_{N-Ar}). В основному стані $P_{C\alpha=CH} > P_{C=O}$ і мало залежить від характеру замісників у гетероциклі. При переході в збуджений стан порядок цих зв'язків

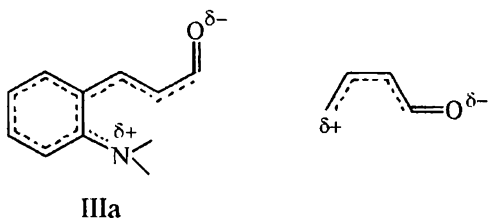
понижується, хоча співвідношення між ними зберігаються. Низький порядок зв'язку N—Ar (~ 0.3) дещо підвищується (до 0.33—0.34) при переході в збуджений стан.

Структурний індекс ароматичності (ΔN) [6] кільця ангідрооснов (табл. 2) вказує на зниження ароматичності піридинового кільця в основному стані в порівнянні з ΔN кільця А в четвертинних солях [1]. При переході в збуджений стан ступінь вирівняності π -зв'язків дещо підвищується. Аналогічна картина з анельованим кільцем Г. Навпаки, у випадку кільця Б вирівняність π -зв'язків, яка набагато більша, ніж в кільці А в основному стані, дещо підвищується в збудженому стані і

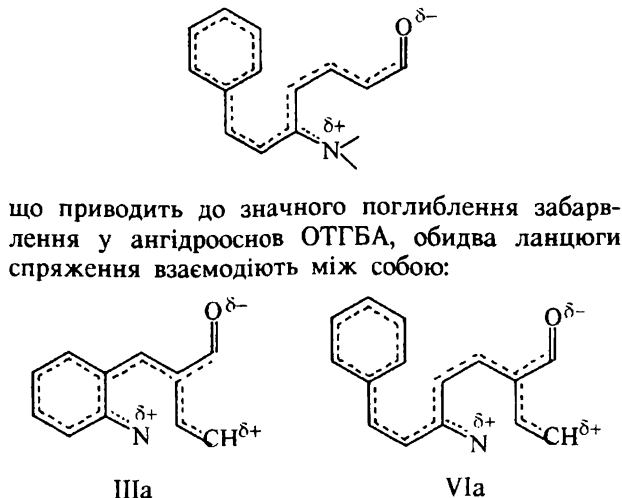
приблизно дорівнює ΔN кільця А в цьому стані. Найбільша вирівняність π -зв'язків в N-арильному кільці в основному стані, але вона дещо порушується при переході в збуджений стан. Підсумовуючи отримані результати, основний і збуджений стан (на прикладі IIIa і VIa) можна представити схемами:



В цілому можна стверджувати, що в основному стані структура ангідрооснови є менш полярною з альтернованими зарядами і подвійними зв'язками $C_{\alpha}=CH$ і $C=O$. При переході в збуджений стан поряд зі збільшенням полярності молекули відбувається вирівнювання π -зв'язків з чітко просліджуваними двома розгалуженими ланцюгами кон'югації — довшим (IIIa) і коротшим:



У випадку VIa перший ланцюг кон'югації значно продовжується:

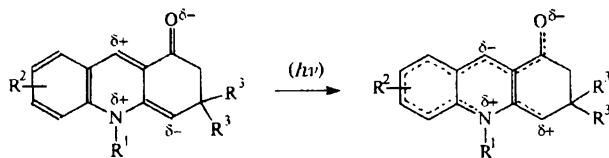


що приводить до значного поглиблення забарвлення у ангідрооснов ОТГБА, обидва ланцюги спряження взаємодіють між собою:

У рамках методу МОХ максимуми поглинання ангідрооснов (I—VIII) [5] корелюють з ΔE їх модельних аналогів (Ia — VIIIa) (табл. 2), де $\Delta E = E_{ВЗМО} - E_{НВМО}$.

Таким чином, в рамках методу ВС головний вклад в основний стан дає неполярна гранична структура А; дещо меншим вкладом характеризуються полярні граничні структури Б, В і Г.

Збуджений стан слід виражати структурою Д. Дещо менший вклад в нього дає структура В:



Електронодонорність Φ^0 [7] ангідрооснов дещо вища, ніж Φ^0 четвертинних солей [1] і підвищується у ангідрооснов ОТГБА (з 42 до 45°). Середнє значення електронодонорності (-40—45°) пояснює до певної міри стабільність ангідрооснов.

Важливою характеристикою кислотних властивостей СН-кислот є показник констант кислотності (pK_a), визначення яких було проведено раніше [5]. Таким чином, ангідрооснови та їх спряжені кислоти — четвертинні солі можуть використовуватись як кислотно-основні індикатори в границях рН 8.3 — 10.7.

Значення pK_a не є симпатними електронодонорностям (Φ^0), але узгоджуються з енергіями локалізації ($E_{лок} = E_{осн} - E_{ч.с}$).

Квантово-хімічні розрахунки електронної будови ангідрооснов проводили методом МО ЛКАО в наближенні Хюккеля з використанням відповідних значень кулоновських і резонансних інтегралів [8]. Для метинових груп, приєднаних

до кон'югованого ланцюга, приймалися значення інтегралів: $h_{\text{CH}} = \alpha + 2.00\beta$ і $k_{\text{C}-\text{CH}_3} = 0.003\beta$. Вплив гемінальної диметильної групи не враховувався.

3,3-Диметил-1-оксо-10-етил-2,3-дигідро(1H)акридин(1). До розчину 2.5 ммоль перхлорату 3,3-диметил-1-оксо-10-етил-1,2,3,4-тетрагідроакридинію в 200 мл води приливали 3 ммоль розчину гідроксиду натрію (0.1 моль/дм³). При цьому випадав осад червоного кольору, який відфільтровували, промивали водою до нейтральної реакції і сушили у вакуум-ексикаторі при кімнатній температурі. Продукт очищали пересадженням із спиртового розчину водою. Аналогічно одержували інші ангідрососни. Фізико-хімічні властивості одержаних ангідрососнов опубліковані раніше.

Перетворення ангідрососнов у четвертинні солі проводили так. До розчину 1 ммоль 3,3-диметил-11-оксо-10-етил-2,3-дигідроакридину в етері добавляли краплями розчин перхлоратної кислоти до слабокислої реакції, що супроводжується зникненням кольору. Випавший осад відфільтровували і кристалізували з води. Змішана проба з перхлоратом 3,3-диметил-1-оксо-10-етилакридинію плавилась без депресії, спектри обох сполук ідентичні.

РЕЗЮМЕ. Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля проведены теоретические расчеты влияния различных групп на параметры ангидрососнований, полученных при действии на четвертичные соли оксотетрагидроакридиния неорганических оснований. Рассчитаны электронные заряды на отдельных атомах и фрагментах оснований, порядки π -связей в нормальном и возбужденном состояниях. Объяснена причина окраски и установлен диапазон ее перехода при pH 8.3 — 10.7.

SUMMARY. The method MO LCAO in Huckel approximation carries out theoretical accounts of influence of various groups on parameters of anhydrobases, received at action on quaternary oxotetrahydroacrydinium salts by the inorganic bases. The electronic charges on separate atoms and fragments of the bases, orders of π -bonds in normal and excited states are designed. The reason of colouring is explained and the range of its transition is established at pH 8.3 — 10.7.

1. Мельник М. В. // Укр. хім. журн. -2000. -66, № 4. -С. 110—113.
2. Корнцлов М. Ю., Туров А. В., Мельник М. В., Гуцуляк Б. М. // Журн. орган. химии. -1979. -15, № 10. -С. 226—227.
3. Гуцуляк Б. М., Корнцлов М. Ю., Мельник М. В., Туров А. В. // Там же. -1980. -16, № 9. -С. 1875—1881.
4. Metzger J., Larive H., Dennlauler R. et al. // Bull. Soc. Chim. Fr. —1969. -№ 4. -P. 1266—1275.
5. Альбота Л. О., Мельник М. В., Гуцуляк Р. Б. // Укр. хім. журн. -1981. -47, № 2. -С. 202—206.
6. Пожарский А. Ф. // Теоретические основы химии гетероциклов -М.: Химия, 1985.
7. Качковский А. Д. // Строение и цвет полиметиновых красителей. -К.: Наук. думка, 1989.
8. Стрейтвизер Э. // Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. -М.: Химия, 1965.