

А. В. Любимцев, А. Бараньски, М. К. Исляйкин, Р. П. Смирнов

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АМ1 ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 1,3-ДИИМИНОИЗОИНДОЛИНА И ЕГО НИТРО- И АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ

Полуэмпирическим методом АМ1 вычислены переходные состояния, соответствующие конформационным и таутомерным превращениям 1,3-диминоизоиндолина, а также его нитро- и аминозамещенных. Показано, что таутомерные превращения по межмолекулярному механизму с участием протонного растворителя протекают с меньшими энергетическими барьерами, чем при внутримолекулярном переносе протона. Замещение в бензольном кольце 1,3-диминоизоиндолина не оказывает существенного влияния на энергетические барьеры конформационных переходов и таутомерных превращений. Расчеты ИК и электронных спектров 1,3-диминоизоиндолина показывают, что вычисленные значения удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

1,3-Диминоизоиндолин и его замещенные находят широкое применение в синтезе фталоцианинов и макрогетероциклических соединений [1—3], однако многие вопросы, связанные с особенностями его строения (пространственная изомерия, таутомерия, влияние замещения на эти процессы), изучены недостаточно. На основании электронных спектров поглощения растворов производных изоиндолина сделан вывод [4, 5] о существовании этих соединений в изоиндолиновой и изоиндолениновой формах, подтвержденный впоследствии с помощью ИК спектроскопии [6].

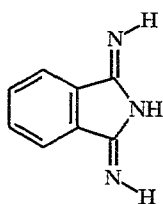
Теоретическое изучение стереоизомерных превращений 1,3-диминоизоиндолина и его производных ограничивается расчетами таутомеров, выполненными методом Хюккеля [7]. На основании рассмотрения энергетических и электронных индексов авторами сделан вывод о большей стабильности изоиндолиновой формы по сравнению с изоиндолениновой.

Изучение стереохимии 1,3-диминоизоиндолина и его производных является важной задачей с точки зрения рассмотрения их реакционной способности. Целью данной работы явилось исследование конформационных и таутомерных превращений 1,3-диминоизоиндолина, а также влияния заместителей и растворителя на энергетику изомерных переходов.

Расчеты стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии проводили методом АМ1 с использованием пакета программ МОРАС-7 [8] с полной оптимизацией геометрических параметров. Седловые точки, соответствующие переходным состояниям, находили с помощью процедуры SADDLE с последующей оптимизацией (NLLSQ) и проверкой на соответствие критическим условиям [9]. Расчеты выполнены в Краковском вычислительном центре на компьютере CONVEX C3220 и Ивановской государственной химико-технологической академии на компьютере DX2 (процессор Intel 486).

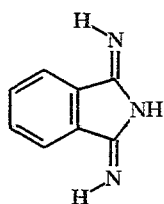
1,3-Диминоизоиндолин может быть представлен в виде трех геометрических изомеров: I, II и III. Вычисленные значения теплот образования соединений I—III приведены под формулами.

Наиболее энергетически выгодной является структура I. Переход I → II требует преодоления барьера, превышающего 600 кДж/моль, что делает его маловероятным. В то же время переход между изомерами I и III осуществляется с относительно низким потенциальным барьером — 92,6 кДж/моль.



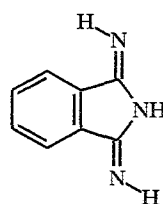
I

$$\Delta H_f = 339,9 \text{ кДж/моль}$$



II

$$\Delta H_f = 359,5 \text{ кДж/моль}$$



III

$$\Delta H_f = 348,1 \text{ кДж/моль}$$

Структура переходного состояния I $\rightarrow$ III представлена на рис. 1. Для данной структуры характерно уменьшение длины связи N₁₀ — H₁₃ до 0,96 Å (в исходной структуре I 0,99 Å), а также изменение угла C(1)—N(10)—H(13) от 117,13 до 173,46°.

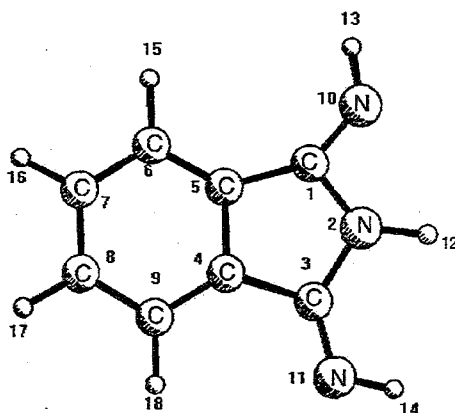
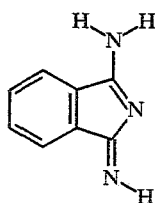


Рис. 1. Структура переходного состояния I $\rightarrow$ III

Переход от изоиндолиновой структуры к изоиндолениновой (1-амино-3-иминоизоиндоленин IV) можно представить как внутримолекулярный перенос протона от циклического атома азота к экзоциклическому с участием неподеленной пары электронов последнего.



IV

$$\Delta H_f = 356,2 \text{ кДж/моль}$$

С точки зрения соответствия стереоэлектронным требованиям структура III является более предпочтительной, чем структура I. Расчеты переходных состояний для превращений I $\rightarrow$ IV и III $\rightarrow$ IV показали, что энергия активации первого перехода превышает 600 кДж/моль, т. е. переход оказывается маловероятным. Для перехода III $\rightarrow$ IV энергетический барьер составляет 303,9 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными расчетов *ab initio* (базис 4-31G) для формамидина, где величина барьера 248,0 кДж/моль [10]. Структура переходного состояния III $\rightarrow$ IV приведена на рис. 2.

В переходном состоянии мигрирующий протон H₍₁₂₎ находится в поле атомов азота N₍₂₎ и N₍₁₀₎. Расстояния N₍₂₎—H₍₁₂₎ и N₍₁₀₎—H₍₁₂₎ приблизительно равны (1,40 и 1,42 Å соответственно).

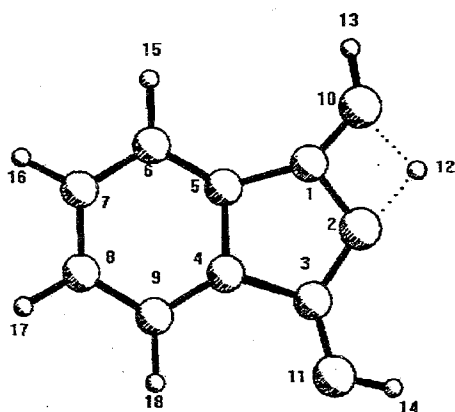


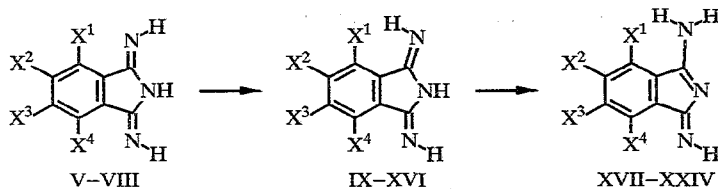
Рис. 2. Структура переходного состояния III—IV

Таким образом, наиболее энергетически выгодным является превращение индолиновой формы I в индолиениновую IV через структуру III.

С целью оценки влияния замещения на переходы между изомерами и таутомерные превращения были рассчитаны изоиндолиновые V — XVI, изоиндолиениновые XVII — XXIV структуры 4- и 5-нитро- и аминозамещенных, а также переходные состояния, соответствующие возможным превращениям между ними. Обсуждаемые структуры, теплоты образования и активационные барьеры приведены в табл. 1 и 2. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что введение электроноакцепторной нитрогруппы приводит к снижению энергетических барьеров как конформационных, так и таутомерных превращений. Аминогруппа оказывает противоположное влияние.

Таблица 1

Вычисленные теплоты образования нитро- и аминозамещенных диминоизоиндолинов (V — XVI) и соответствующих изоиндолиенинов (XVII — XXIV)



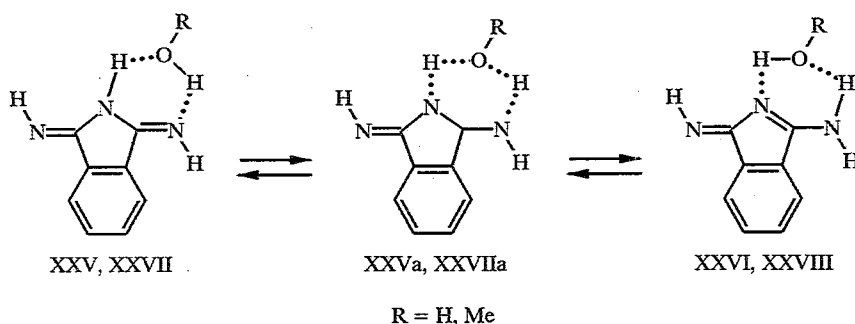
Со- еди- не- ние	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	ΔH_f , кДж/ моль	Со- еди- не- ние	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	ΔH_f , кДж/ моль
V	NO ₂	H	H	H	379,97	XV	H	NH ₂	H	H	339,70
VI	NH ₂	H	H	H	323,97	XVI	H	H	NH ₂	H	339,07
VII	H	NO ₂	H	H	362,54	XVII	NO ₂	H	H	H	382,54
VIII	H	NH ₂	H	H	330,37	XVIII	H	H	H	NO ₂	396,77
IX	NO ₂	H	H	H	382,38	XIX	NH ₂	H	H	H	347,23
X	H	H	H	NO ₂	391,08	XX	H	H	H	NH ₂	341,16
XI	NH ₂	H	H	H	342,88	XXI	H	NO ₂	H	H	376,60
XII	H	H	H	NH ₂	331,79	XXII	H	H	NO ₂	H	380,28
XIII	H	NO ₂	H	H	372,33	XXIII	H	NH ₂	H	H	350,16
XIV	H	H	NO ₂	H	373,92	XXIV	H	H	NH ₂	H	346,73

Энергетические барьеры конформационных и таутомерных переходов
в нитро- и аминозамещенных дииминоизоиндолинах

Конформационные переходы 1,3(E) — 1(Z),3(E)		Таутомерные переходы имино—амино	
переход	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	переход	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
V—IX	83,30	IX—XVII	291,67
V—X	91,76	X—XVIII	302,71
VI—XI	99,37	XI—XIX	298,70
VI—XII	93,55	XII—XX	305,60
VII—XIII	89,75	XIII—XXI	301,54
VII—XIV	91,50	XIV—XXII	303,84
VIII—XV	94,10	XV—XXIII	306,23
VIII—XVI	94,14	XVI—XXIV	302,08

Синтез 1,3-дииминоизоиндолина и его последующие превращения проводятся в растворах, поэтому было интересно исследовать влияние среды на процессы имино-аминовой таутомерии. Учет всех видов взаимодействий между органической молекулой и растворителем является задачей, требующей значительных затрат машинного времени, поэтому в данной работе приводится оценка влияния специфической сольватации на таутомеризацию. Используя приближение супермолекулы [11], мы провели расчеты переноса протона в молекуле 1,3-дииминоизоиндолина с участием молекулы растворителя (вода и метанол).

Расчеты показали, что двойная протонная миграция между молекулами изомера дииминоизоиндолина III и воды приводит к снижению активационного барьера при переходе к изоиндолениновой структуре до 223,7 кДж/моль (структуры XXV, XXVa, XXVI). Полученные данные качественно согласуются с результатами расчетов *ab initio* (базис 6-31G) для межмолекулярного переноса протона в гидрате формамида, для которого $E_{\text{акт}} = 87$ кДж/моль [12].

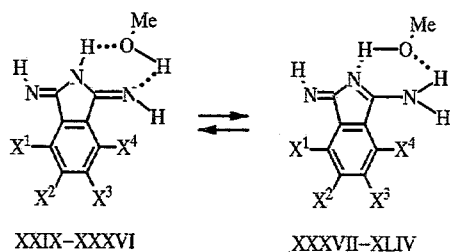


В связи с тем, что образование и последующие превращения 1,3-дииминоизоиндолина осуществляются в спиртовых средах, были проведены расчеты межмолекулярного переноса протона с участием молекулы метанола (структуры XXVII, XXVIIa, XXVIII). Энергетический барьер при этом уменьшается на 32,8 кДж/моль и составляет 190,9 кДж/моль.

С целью оценки влияния замещения на величины потенциальных барьеров таутомеризации проведен расчет межмолекулярного переноса протона в 4- и 5-нитро- и аминозамещенных дииминоизоиндолинах с участием молекулы метанола. Как следует из табл. 3, введение аминогруппы

Таблица 3

Активационные барьеры межмолекулярного переноса протона
в замещенных дииминоизоиндолинах



Соединение	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Переход	E _{акт} , кДж/моль
XXIX, XXXVII	NO ₂	H	H	H	XXIX→XXXVII	201,79
XXX, XXXVIII	NH ₂	H	H	H	XXX→XXXVIII	188,61
XXXI, XXXIX	H	NO ₂	H	H	XXXI→XXXIX	203,09
XXXII, XL	H	NH ₂	H	H	XXXII→XL	184,72
XXXIII, XLI	H	H	NO ₂	H	XXXIII→XLI	201,04
XXXIV, XLII	H	H	NH ₂	H	XXXIV→XLII	190,33
XXXV, XLIII	H	H	H	NO ₂	XXXV→XLIII	194,56
XXXVI, XLIV	H	H	H	NH ₂	XXXVI→XLIV	184,14

в положение 4 или 5 молекулы 1,3-дииминоизоиндолина приводит к снижению энергетических барьеров переходов в изоиндолениновую форму. Нитрогруппа, введенная в те же положения, оказывает противоположное влияние на активационный барьер.

Таблица 4

Значения $\lambda_{\max}$ (нм) длинноволновой полосы поглощения
1,3(E)-дииминоизоиндолина I и 1-амино-3-иминоизоиндоленина IV

Соединение	Расчет		Эксперимент [13]	
	$\lambda_{\max}$	сила осциллятора*, f	$\lambda_{\max}$ (MeOH)	ϵ
I	297,8 (292,0)	0,052 (0,074)	303	4600
IV	319,2 (357,0)	0,041 (0,086)	—	—

* В скобках приведены данные [14].

Таблица 5

Частоты валентных колебаний (см⁻¹) связей N—H
1,3(E)-дииминоизоиндолина I и 1-амино-3-иминоизоиндоленина IV

Соединение	Расчет		Эксперимент [14] ν (NH)
	ν (NH ₂)	ν (NH)	
I	—	3432	3440
IV	3491; 3514	3417	—

Согласно литературным данным [4—6], спектральные характеристики изоиндолиновой и изоиндолениновой форм 1,3-дииминоизоиндолина существенно различаются. В связи с этим нами проведены расчеты ИК и электронных спектров 1,3(*E*)-дииминоизоиндолина I и 1-амино-3-иминоизоиндоленина IV.

Параметры электронных спектров поглощения рассчитаны по программе HYPERCHEM с учетом конфигурационного взаимодействия 5/5. Из табл. 4 и 5 следует, что расчетные и экспериментальные значения λ_{max} длинноволновой полосы поглощения и частоты валентных колебаний иминогруппы удовлетворительно совпадают для индолиновой формы I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moser F. H., Tomas A. L. // *Phthalocyanine compounds*. — New York: Reinhold, 1963. — 365 p.
2. Кролик Л. Г., Виткина Б. Д. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1966. — Т. 11, вып. 1. — С. 60.
3. Силлинг С. А., Виноградова С. В. // *Успехи химии*. — 1994. — Т. 63. — С. 810.
4. Clark P. F., Elvidge J. A., Linstead R. P. // *J. Chem. Soc.* — 1953. — P. 3593.
5. Clark P. F., Elvidge J. A., Linstead R. P. // *J. Chem. Soc.* — 1954. — P. 2490.
6. Зайцев Б. Е., Панкратова Э. В., Титков В. А., Крикунова С. В. // *Анилинокрас. пром-сть*. — 1972. — № 5. — С. 30.
7. Зайцев Б. Е., Панкратова Э. В., Костылев В. Н., Титков В. А. // *Анилинокрас. пром-сть*. — 1972. — № 5. — С. 25.
8. QCPE. Indiana University, Bloomington, U.S.A.
9. McIver J. W., Komornicki A. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1972. — Vol. — 94. — P. 2625.
10. Yamashita K., Kaminozama M., Yamabe T., Fukui K. // *Theor. chim. acta*. — 1981. — Vol. — 60. — P. 303.
11. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. // *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций*. — М.: Химия, 1986. — С. 85.
12. Zelinski Th. J., Poirier R. A., Peterson M. R., Csizmadia I. G. // *J. Comput. Chem.* — 1983. — Vol. 4, N 3. — P. 419.
13. Elvidge J. A., Golden J. H. // *J. Chem. Soc.* — 1957. — P. 702.
14. Корнилов В. Ю., Маковецкий В. П. // *Укр. хим. журн.* — 1975. — Т. 41. — С. 933.

Ивановская государственная
химико-технологическая академия,
Иваново 153460.

Поступило в редакцию 21.11.96

Институт органической химии и технологии,
Краковская Политехника,
Краков, Польша, 31-155.