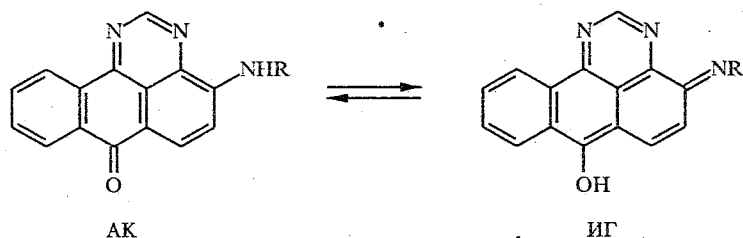


Б. Е. Зайцев, Ю. Н. Зайцева, М. А. Рябов, Г. В. Шебан,
О. А. Зотова, М. В. Казанков

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ 4-АМИНОПИРИМИДИНОАНТРОНОВ

4-Аминопроизводные пиридиноантрона в кристаллическом состоянии и в нейтральных органических растворах существуют в виде аминокетонного изомера, а в кислых и щелочной средах таутомерное равновесие смещается в сторону образования ионных форм иминогидроксильного таутомера. Приведены характеристики ИК, электронных спектров поглощения и квантово-химических расчетов нейтральных и ионных форм указанных выше таутомеров.

Ранее [1—3] было показано, что пиридиноантроновая и пиридиноантроновая структуры обладают свойствами характерными для бенз-антронов. Эти свойства состоят в повышенной основности кислорода кетонной группы. При введении аминогруппы в эти молекулы можно ожидать конкуренции за присоединение протона между аминной и кетонной группами. Наличие первичной или вторичной аминогрупп в положении 4 создает предпосылки существования аминокетонных пиридиноантрона в виде аминокетонного (АК) и иминогидроксильного (ИГ) таутомеров:



I R = Ph; II R = H; III R = Bu

Настоящая работа посвящена спектроскопическому и квантово-химическому изучению строения 4-анилинопиридиноантрона (I), 4-аминопиридиноантрона (II) и 4-бутиламинопиридиноантрона (III) в различных средах. Кроме того, исследован 4-морфолинопиридиноантрон (IV), представляющий собой закрепленную форму АК таутомера 4-аминопиридиноантрона.

В области колебаний групп C=O в ИК спектре соединения I в таблетках KBr наблюдается триплетная полоса ($1663/1653, 1643 \text{ см}^{-1}$), а в растворе CCl_4 — дублетная — $1667/1653 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Наблюдаемое расщепление наиболее вероятно обусловлено Ферми-резонансом. В спектре соединения IV наблюдается одна полоса при 1645 см^{-1} , в спектре незамещенного пиридиноантрона в KBr — при 1670 см^{-1} [4]. Понижение значения $\nu_{\text{C=O}}$ в спектре соединения IV по сравнению с $\nu_{\text{C=O}}$ в спектрах соединения I и незамещенного пиридиноантрона можно объяснить эффектом морфолиновой группы.

В области валентных колебаний связи NH в спектре соединения I в разбавленном растворе CCl_4 ($10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ M}$) наблюдается узкая полоса при 3360 см^{-1} , а в кристаллическом состоянии — при 3330 см^{-1} , т. е. можно полагать, что группа NH связана внутримолекулярной водородной связью с атомом азота цикла [5]. Таким образом, наличие полос валентных

ИК спектры соединений I—IV (KBr), ν , см^{-1}

I	I*	III	III*	IV	IV*	Отнесение
3300 ср ^{*2}	3360 ср	3367 сл	3387 ср			ν_{NH}
1663 ос	1667 ос	1663 с	1670 с		1680 с	ν_{CO}
1653 пл	1653 пл	1653 пл		1645 ос	1656 ср	
1643 ср		1633 ср	1642 ср			

* В растворе CCl_4 .
 *2 Качественные оценки интенсивности: ср — средняя, сл — слабая, с — сильная, ос — очень сильная, пл — плечо.

колебаний связей NH и C=O в ИК спектрах соединений I—IV свидетельствует о существовании этих соединений в форме АК.

Электронные спектры поглощения соединений I—IV в растворах приведены в табл. 2 и на рис. 1. Они характеризуются длинноволновой полосой с $\lambda_{\text{max}} = 476...495$ нм. Поскольку максимум длинноволновой полосы закрепленного АК таутомера (соединение IV) близок к таковому остальных соединений I—III, можно полагать, что найденные для соединений I—III величины λ_{max} являются характеристиками АК таутомеров этих соединений.

Как видно из рис. 1, с уменьшением pH растворов соединений I—III в изопропиловом спирте при добавлении H_2SO_4 длинноволновая полоса в спектре батохромно сдвигается на 76...104 нм. Изобестические точки в спектрах свидетельствуют о наличии в растворе нейтральной и протонированной форм, находящихся в равновесии. Молекулы I—III имеют несколько протонакцепторных центров: амино-, кетогруппы и циклические атомы азота. Исходя из основности этих групп в молекулах, аналогами которых являются фрагменты таутомеров 4-аминопиримидиноантрона, по убывающей протонакцепторной способности их можно расположить в ряд: $\text{NH}_2 > \text{NPh} > \text{N}=\text{C} > \text{C}=\text{O}$. Действительно, в аминопиримидинах pK_a (NH_2) составляет 2,6...5,7; в пиримидине pK_a ($\text{N}=\text{C}$) — 1,3 [6]; в бензантроне pK_a ($\text{C}=\text{O}$) равно -0,5 [2]. Следовательно, с учетом основности протонакцепторных центров молекул I—III следует ожидать вначале протонирование по аминогруппе таутомера АК, а затем по атомам азота пиримидинового фрагмента и кетонной группе.

Известно [7], что при протонировании аминогруппы неподеленная p-пара электронов атома азота блокируется протонами, что приводит к выключению ее из сопряжения с ароматической π -системой. Результатом этого выключения должно быть исчезновение длинноволновой ~ 480 нм полосы $\pi l-\pi^*$ -перехода в спектре. Подобное исчезновение полосы, обусловленное протонированием по аминогруппе, наблюдается в спектре соединения IV в кислых средах (табл. 2). Наблюдаемый сдвиг (на 76...104 нм) в спектрах можно объяснить тремя типами монопротонирования: а) протонируется атом азота пиримидинового фрагмента АК таутомера; б) протонируется атом азота иминогруппы ИГ таутомера, с образованием внутримолекулярной водородной связи с циклическим атомом азота; в) протонируется атом кислорода кетогруппы, аналогично бензантрону.

Первый тип протонирования должен приводить к батохромному сдвигу длинноволновой полосы $\pi l-\pi^*$ -перехода и значительному (в 1,5...2 раза) увеличению ее интенсивности [7, 8]. Так, в спектрах протонированных аминопиридинов и аминохинолинов батохромный сдвиг полосы по сравнению с нейтральной формой равен 17...60 нм, а рост интенсивности ϵ_{max} при этом — 1,2...1,5 раза [6]. Следует отметить, что рост интенсивности

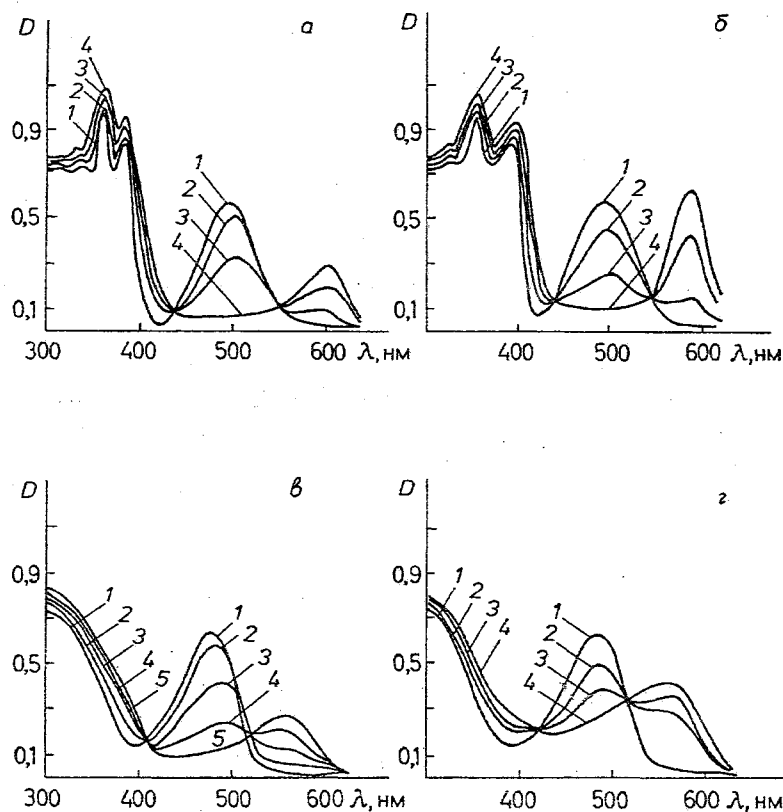


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений I и II в системе пропанол-2—H₂SO₄ (а и б) и в системе пропанол-2—KOH (в и г): 1 — соединение I или II в пропанол-2; 2—4 (5) — соединение I или II в пропанол-2 при последовательном увеличении концентрации H₂SO₄ или KOH

длинноволновой полосы обусловлен увеличением sp^2 -гибридизации аминногруппы. Второй тип протонирования по атому азота иминогруппы таутомера ИГ скорее согласуется с наблюдаемым спектром соединений I—III, поскольку предполагаемое протонирование таутомера ИГ также должно приводить к батохромному смещению λ_{\max} полосы. Кроме того, в этих условиях возможно дипротонирование: по иминному атому и циклическому атому азота. Это согласуется с тем, что пиримидин присоединяет один протон [6]. Исходя из изложенного дипротонированный пиримидиноантрон можно представить в виде схемы (см. с. 1113).

Можно представить и третий тип протонирования, состоящий в протонировании атома кислорода кетонной группы таутомера АК, однако это предположение не согласуется с характером протонирования закрепленного АК таутомера IV, который протонируется с образованием аммонийной формы.

В пользу рассмотренного выше таутомерного равновесия (АК \rightleftharpoons ИГ) соединений I—III свидетельствует характер изменения спектров этих соединений при переходе от нейтральной среды к щелочной. Как видно из рис. 1, с увеличением рН среды длинноволновая полоса для соединений I—III батохромно смещается на 85...134 нм. Процесс обратим, т. е. при добавлении кислоты к щелочному раствору соединений I—III спектр возвращается к исходному. Спектр закрепленной формы АК таутомера (соединение IV) в

Таблица 2

Электронные спектры поглощения соединений I—IV в различных средах

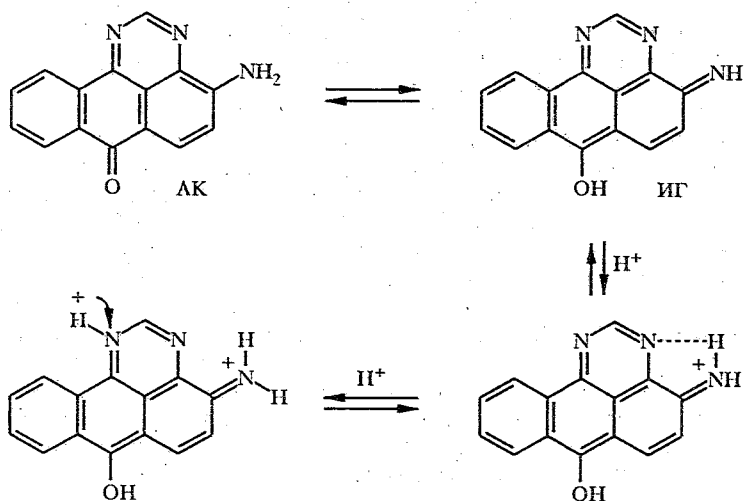
Соединение	Растворитель	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)
I	Пропанол-2	220 (21,1), 240 (33,2), 311 (7,0), 368 (8,5), 386 (7,6), 495 (4,1)
	Пропанол-2 + H ₂ SO ₄	220 (45,2), 270 (44,4), 311 пл., 373 (8,5), 392 (7,6), 599 (2,3)
	Пропанол-2 + КОН	222 (41,8), 240 (40,3), 311 (6,3), 368 (8,5), 388 (7,6), 588 (4,7)
	ДМФА	338 (13,6), 368 (13,0), 389 (10,4), 495 (9,8)
	ДМФА + H ₂ SO ₄	368 (15,8), 389 (13,8), 592 (1,8)
	ДМФА + NaOH	338 (21,2), 421 пл., 562 (13,4), 617 (10,6)
II	Пропанол-2	219 (6,9), 263 (15,9), 314 (3,2), 483 (7,9)
	Пропанол-2 + H ₂ SO ₄	221 (17,0), 268 (21,6), 280 пл., 314 (7,8), 562 (3,0)
	Пропанол-2 + КОН	221 (20,2), 254 (11,4), 263 (12,6), 328 (3,7), 483 (5,5), 568 (4,4)
	ДМФА	368 (1,3), 472 (7,4)
	ДМФА + H ₂ SO ₄	388 пл., 549 (2,2)
	ДМФА + NaOH	400 пл., 581 (6,8), 617 (6,5)
III	Пропанол-2	210 (21,9), 236 (30,7), 254 (19,7), 264 (20,8), 309 (7,9), 338 (7,9), 362 (8,8), 380 (7,8), 492 (7,1)
	Пропанол-2 + H ₂ SO ₄	221 (46,2), 270 (51,5), 313 (15,9), 358 (11,2), 382 (11,6), 397 пл., 521 (2,1), 581 (2,7)
	Пропанол-2 + КОН	223 (23,4), 236 (23,4), 254 (18,2), 264 (17,5), 309 (7,5), 340 (10,8), 364 (11,1), 382 (11,6), 493 (6,7), 609 пл.
	ДМФА	338 (8,9), 362 (9,6), 380 (8,1), 492 (5,2)
	ДМФА + H ₂ SO ₄	353 (11,6), 377 (10,7), 391 пл., 581 (1,9)
	ДМФА + NaOH	346 (9,6), 362 (10,7), 380 (10,4), 568 (10,0), 606 (10,7)
IV	Пропанол-2	222 (10,4), 265 (13,2), 324 (2,3), 478 (5,0)
	Пропанол-2 + H ₂ SO ₄	220 (18,4), 263 (23,4), 362 (10,0), 387 пл.
	Пропанол-2 + КОН	222 (14,8), 262 (13,5), 324 (2,5), 487 (5,3)
	ДМФА	372 пл., 476 (9,1)
	ДМФА + H ₂ SO ₄	386 пл., 478 (4,1)
	ДМФА + NaOH	372 пл., 488 (7,3), 602 (0,9)

Таблица 3

Рассчитанные характеристики* таутомерных и ионных форм 4-аминопиримидиноантрона

Молекула	ЕО, эВ	ЕЛ, эВ	ΔН, эВ	М, эВ	μ, Д	ЕВЗМО, эВ	ЕНСМО, эВ
АК	79,53	30,65	149,65	2,39	5,6	-8,22	-2,87
ИГ	79,41	29,54	148,82	1,32	6,9	-8,27	-2,98
АК · Н ⁺ (N _{ам})	79,53	29,62	152,21	1,54	2,6	-9,06	-3,12
ИГ · Н ⁺ (N _{им})	79,50	30,11	153,32	2,44	9,9	-8,61	-3,35

* ЕО и ЕЛ — энергии σ- и л-связей, ΔН — энергия атомизации, М — коэффициент сольватации, μ — дипольный момент, ЕВЗМО и ЕНСМО — энергия высшей занятой и нижней свободной молекулярных орбиталей.

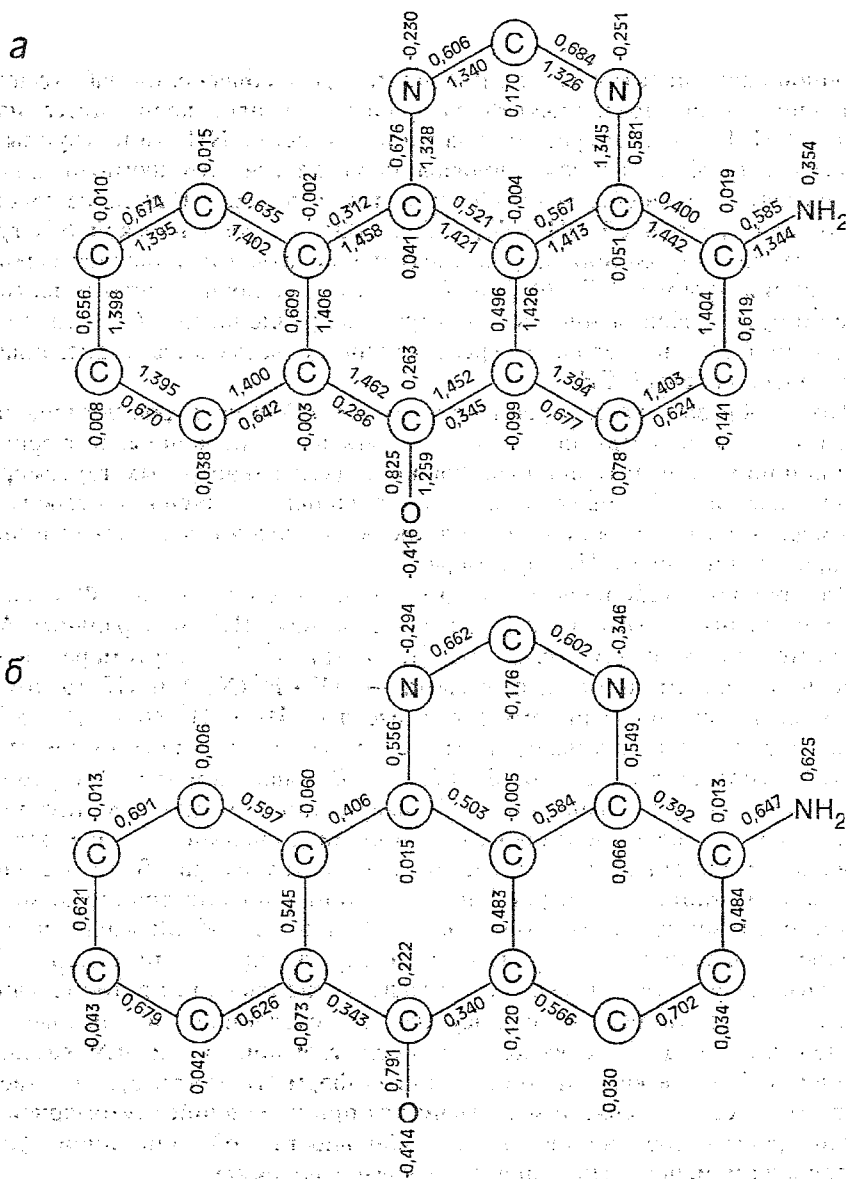


щелочной среде практически не изменяется. Для объяснения наблюдаемого смещения можно предположить следующее: а) происходит диссоциация группы OH ИГ таутомера; б) диссоциирует связь NH аминогруппы АК таутомера. В обоих случаях должны наблюдаться bathochromный сдвиг и образовываться один общий для обоих таутомеров анион. Исходя из констант кислотности фенольной OH ($pK_a = 7,0...10,0$) и ароматической NH групп ($pK_a = 19$ для нитроанилина [6]) следует ожидать, что наиболее вероятна диссоциация формы ИГ. Форма АК в этих условиях практически не диссоциирует. Неизменность спектра закрепленного АК таутомера (соединения IV) в щелочной среде отвергает возможность диссоциации ароматических связей CH.

Таким образом, рассмотрение данных ИК и УФ спектров поглощения в зависимости от pH среды позволяет заключить, что первичные и вторичные 4-аминопиримидиноантроны существуют в двух равновесных таутомерных формах (АК и ИГ), причем равновесие сильно смещено в сторону АК таутомера в нейтральных средах, а в кислых и щелочных средах сдвигается в сторону ионных форм ИГ таутомера.

Для оценки стабильности таутомеров и интерпретации УФ спектров выполнен квантово-химический расчет по методу ППП нейтральных АК и ИГ таутомерных форм молекулы II, а также АК таутомера, протонированного по аминному атому азота — АК · H⁺(N_{ам}) и ИГ таутомера, протонированного по иминному атому азота — ИГ · H⁺(N_{им}). Из табл. 3 видно, что теплота атомизации ΔH и коэффициент сольватации M АК таутомера соответственно на 0,83 эВ и 1,07 эВ выше, чем для ИГ таутомера. Этот результат, указывающий на большую стабильность АК таутомера, согласуется с экспериментальными данными о наличии в нейтральных растворах и кристаллическом состоянии АК таутомера. В то же время энергия атомизации и коэффициент сольватации монопротонированного по иминному атому азота ИГ таутомера на 1,11 эВ и 0,90 эВ выше, чем для монопротонированного по аминному атому азота АК таутомера. Этот расчетный результат указывает на большую стабильность протонированной формы ИГ таутомера и согласуется со сделанным на основе экспериментальных данных выводом о существовании в кислых растворах соединений I—III в виде протонированных форм ИГ таутомера. Из табл. 3 видно, что энергия σ-связей мало меняется при изменении таутомерной или ионной формы соединения II, а стабильность той или иной формы обусловлена изменениями в энергии π-связей молекулы.

Анализ состава молекулярных орбиталей АК таутомера показал, что ВЗМО содержит большой вклад (25% π -АО аминного атома азота (неподеленная пара электронов)). В то же время как вклад этой АО в НСМО (низшую свободную МО) существенно меньше (6%). Протонирование по этому атому понижает энергии обеих МО, однако в большей степени понижается энергия ВЗМО (табл. 3), что и предопределяет значительный гипсохромный сдвиг, наблюдаемый, как уже отмечалось, в случае протонирования соединения IV. Вклад π -АО иминного атома азота ИГ таутомера несколько больше в НСМО, чем в ВЗМО (14% и 12% соответственно). Поэтому при протонировании ИГ таутомера по иминному атому азота энергия НСМО понижается в большей степени, чем энергия ВЗМО (табл. 3), обуславливая батохромный сдвиг. Вместе с тем различия в заселенностях МО невелики и не могут объяснить значительный батохромный сдвиг, наблюдаемый в эксперименте. Последний, видимо, связан с тем, что протон взаимодействует одновременно и с циклическим атомом азота, образуя внутримолекулярную водородную связь. Поскольку π -АО циклического атома азота вносит вклад лишь в НСМО (5%), то протонирование этого атома также ведет к батохромному сдвигу.



длиной этой группы. Например, в хинонах [9] отрицательный заряд на атоме кислорода (0,426e) свидетельствует об электроноакцепторном характере группы C=O. В молекуле ИГ длина иминосвязи соответствует почти двойной C=N связи. Длина связи CO гидроксильной группы укорочена по сравнению с длиной связи в фенолах и нафтолах [9]. Это свидетельствует о сильном взаимодействии группы OH с π -ароматической системой. Положительный π -заряд на атоме кислорода обусловлен донорными свойствами группы OH. Акцепторами являются иминогруппа и пиримидиновое кольцо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали в области 4000...400 см^{-1} на спектрофотометре Specord IR-75 в кристаллическом состоянии в таблетках KBr и в растворах CCl_4 . Электронные спектры поглощения регистрировали в области 200...700 нм на спектрофотометре Specord UV-vis в растворах пропанола-2 и ДМФА с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$... $1 \cdot 10^{-5}$ М. Квантово-химические расчеты таутомерных и ионных форм молекулы I выполнены методом Паризера—Парра—Поппа с оптимизацией межатомных расстояний по минимуму теплот атомизации [11].

Данные элементного анализа на C, H, N для соединений I, IV соответствуют вычисленным значениям.

Соединения I—IV синтезированы по методикам [10].

4-Аминопиримидиноантрон ($\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$). Перемешивают 1 г 4-хлоропиримидиноантрона, 20 мл соответствующего амина и 0,1 г ацетата меди при нагревании I ч до исчезновения исходного вещества. Контроль реакции осуществляется методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 50 мл 2% раствора HCl, отфильтровывают осадок. Сушат и перекристаллизовывают.

4-Анилинопиримидиноантрон (I, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$). При действии анилина на 4-хлоропроизводное реакцию проводят при 150...160 °C и получают 1,32 г (выход 95%) 4-аминопиримидиноантрона II. $T_{\text{пл}}$ 212...213 °C (из толуола).

4-Морфолинопиримидиноантрон (IV, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$). Реакцию ведут при 70 °C и получают 1,26 г (выход 97%) 4-морфолинопиримидиноантрона. $T_{\text{пл}}$ 254...255 °C (из петролейного эфира, 80...100 °C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлова Т. А., Зайцев Б. Е., Казанков М. В. // ХГС. — 1978. — № 12. — С. 1373.
2. Михайлова Т. А., Зайцев Б. Е., Горелик М. В. // ЖОрХ. — 1979. — Т. 15. — С. 1516.
3. Зайцев Б. Е., Громов Д. Н., Ндонго Х. А., Одинец З. К., Шهبан Г. В., Краснова Л. Б. // ХГС. — 1991. — № 3. — С. 385.
4. Зайцев Б. Е., Ндонго Х. А., Краснова Л. Б., Шهبан Г. В., Одинец З. К., Громов Д. Н. // ЖОХ. — 1993. — Т. 63. — С. 1350.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963.
6. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А. Катрицкого. — М.: Химия, 1966. — 659 с.
7. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1973. — 248 с.
8. Рао Ч. Н. Р. Электронные спектры в химии. — М.: Мир, 1964.
9. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества (данные структурных исследований 1971—1972 гг.). — М.: Наука, 1982. — 506 с.
10. Патент 642001 Германия. Frdl. — 1935. — Т. 23. — С. 10.
11. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972. — 464 с.