

Посвящается 75-летию профессора Л. И. Беленького

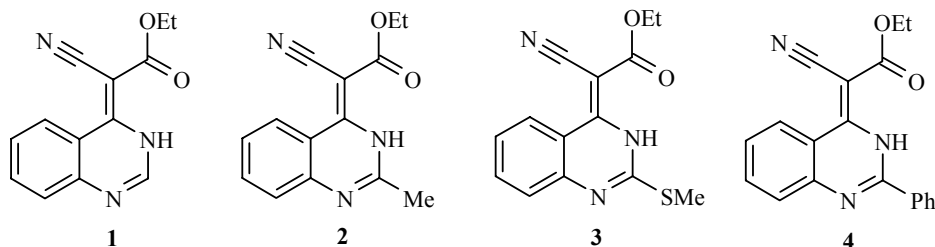
А. Г. Ешимбетов, М. А. Туляшева, Э. Л. Кристаллович,  
Н. Д. Абдуллаев, Х. М. Шахидоятов

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ  
2-Н(МЕТИЛ, МЕТИЛТИО, ФЕНИЛ)-3,4-ДИГИДРОХИНАЗОЛИН-4-  
ИЛИДЕНЦИАНУКСУСНОГО ЭФИРА**

Изучено влияние заместителей (Me, SMe, Ph) в положении 2 на природу полос поглощения 2-Н-3,4-дигидрохиназолин-4-илиденциануксусных эфиров и обнаружена очень высокая чувствительность коротковолновых максимумов к замещению. На основании расчетных данных методом ZINDO/S бесструктурная длинноволновая полоса поглощения была отнесена к электронному переходу от ВЗМО к НСМО, обусловленному переносом заряда от фрагментов бензольного кольца и связи N=C-N на фрагмент >C=C-O.

**Ключевые слова:** 2-замещенные хиназолин-4-илиденциануксусные эфиры, квантово-химические расчеты, УФ спектры.

Производные хиназолина представляют большой интерес в связи с фотохимическими и биологическими свойствами [1–3]. 2-Н-3,4-Дигидрохиназолин-4-илиденциануксусный эфир (**1**) и его 2-метильные, метилтио- и фенильные производные **2–4** также могут оказаться перспективными веществами в данном направлении благодаря их плоской структуре (за исключением этоксильной группы сложноэфирного фрагмента) и наличию сопряжения между хиназолиновым кольцом и фрагментами циануксусного остатка, а также фенильному заместителю в случае соединения **4**, что приводит к существенному изменению электронных плотностей в молекулах **1–4** по сравнению с отдельными фрагментами. Кроме того, с теоретической точки зрения эти соединения являются весьма интересными производными хиназолина вследствие наличия нескольких возможных таутомерных форм [4].



Поскольку представляло интерес исследовать влияние природы заместителей в положении 2 на ИК и УФ спектральные характеристики производных молекулы **1**, мы провели экспериментальное и теоретическое исследование электронных спектров поглощения соединений **1–4**.

Теоретический расчет электронных спектров (синглетные переходы) проводили полуэмпирическим методом ZINDO/S [5, 6] с использованием полностью оптимизированной геометрии молекул в приближении РМЗ [7] и с учетом конфигурационного взаимодействия шести занятых и вакантных МО (73 однократно возбужденных конфигураций). Расчеты выполняли с помощью пакета программ *Hyperchem 6.0 (Hypercube Inc.)*.

Ранее [4] сообщалось о синтезе и исследовании таутомерии производных 2-Н(метил)-3,4-дигидрохиназолин-4-илиденциануксусного эфира методами РСА и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н. Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>Н показали наличие внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между атомом водорода при атоме N<sub>(3)</sub> и кислородом карбонильной группы сложноэфирного остатка. Результаты анализа данных ИК спектров для соединения **1–4**, проведенного в настоящей работе, также подтверждают наличие ВВС между этими атомами, чему соответствуют очень низкие значения частот валентных колебаний связей NH и C=O (табл. 1).

Электронный спектр соединения **1** в этаноле характеризуется наличием полос поглощения в областях 220–250, 260–310 и 320–410 нм (рис. 1, табл. 2).

Из них самая длинноволновая полоса поглощения (320–410 нм) сильно отличается более высокой интенсивностью и разрешенной тонкой структурой. Кроме того, из анализа УФ спектров соединений **1–4** была обнаружена очень высокая чувствительность полосы поглощения в областях 220–250 и 260–310 нм к влиянию заместителей. Введение метилтиогруппы в положение 2 молекулы **1** приводит в УФ спектрах соединения **3** к значительному батохромному смещению всех максимумов и одновременному повышению интенсивности самого коротковолнового максимума относительно полосы поглощения в области 280–330 нм по сравнению со спектром метилзамещенного соединения **2**. Введение фенильного остатка в положение 2 соединения **1**, т. е. в случае соединения **4**, расширяет *p*-сопряжение в молекуле и приводит к батохромному

Т а б л и ц а 1

**ИК спектры соединений 1–4, циануксусного этилового эфира (5)  
и 2-метил-4(3Н)-хиназолинона (6)**

Связь	Частоты колебаний, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$					
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5*</b>	<b>6**</b>
NH	3127	3127	3125	3125	–	–
C=O	1661	1661	1656	1648	1749	–
C=N	1615	1622	1590	1592	–	1625
C≡N	2206	2207	2208	2211	2265	–

\*Для соединения **5** приведены данные из работы [8].

\*\* По данным [3, 9],  $\nu(\text{NH})$  – широкая полоса поглощения в области 3300–3000  $\text{cm}^{-1}$ .

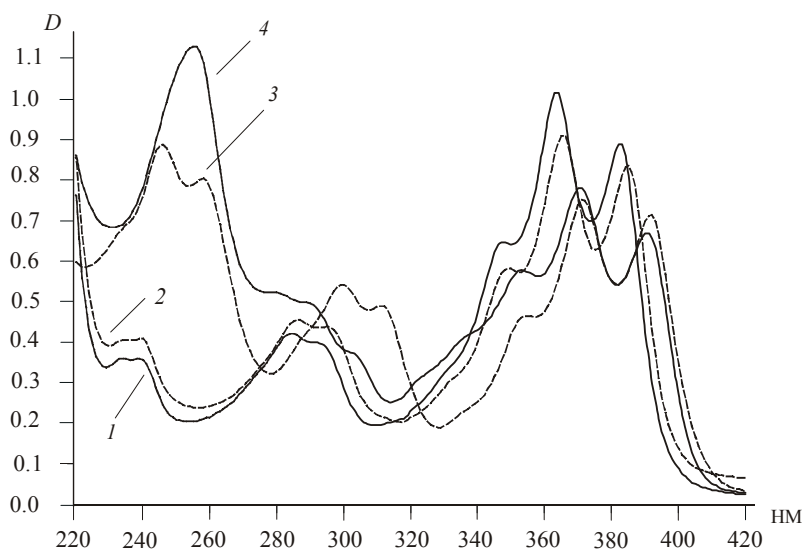


Рис. 1. УФ спектр (в этаноле) соединений **1** (1), **2** (2), **3** (3) и **4** (4)

смещению более длинноволновых и коротковолновых максимумов. Но в то же время происходит гипсохромное смещение полосы поглощения в области 260–310 нм и данная полоса поглощения проявляется в виде плеча на фоне интенсивного коротковолнового поглощения (рис. 2).

Наибольшее bathochromic смещение длинноволновых максимумов (рис. 1, табл. 2) и понижение полос валентных колебаний связей N=C и C=O (табл. 1) в УФ и ИК спектрах соединений **3** и **4**, относительно соединений **1** и **2**, свидетельствует о более эффективном мезомерном взаимодействии (+M-эффект) групп SMe, Ph с  $\pi$ -электронами гетероциклической системы молекулы **1**.

Согласно расчетным данным (табл. 2) к длинноволновым максимумам поглощения в области 320–410 нм соединений **1–4** соответствует теоретический электронный переход от ВЗМО к НСМО при  $\lambda_{\text{max}}^{\text{расч.}} 352 \pm 3$  нм. Уменьшение электронной плотности на атомах фрагментов Ph и N=C–N и увеличение их на НСМО цепи >C=C–C=O свидетельствует о зарядо-переносном характере данного перехода.

Полосы поглощения в области 220–260 и 260–310 нм в спектре соединений **1–4** являются  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами и соответствуют локализованному переходу в бензольном фрагменте. Электронный переход, обусловленный  $p$ -электронами сложноэфирного кислорода группы >C=O и атомов азота соединений **1–3**, перекрывается интенсивным длинноволновым поглощением в области 320–420 и поглощением в области 250–320 нм соответственно. В случае соединения **4** оба перехода перекрываются полосой поглощения бензольного кольца в области 250–310 нм.

Таким образом, полуэмпирическим методом ZINDO/S установлена природа полос поглощения соединений **1–4**. Изучение влияния заместителей в положении 2 на природу полос поглощения в спектрах соединений **1–4** позволило обнаружить очень высокую чувствительность коротковолновых максимумов в зависимости от природы заместителя в положении 2.

## Экспериментальные и расчетные характеристики УФ спектров соединений 1–4

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ )	Расчет	Тип перехода	Отнесение*			
		$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $f$ )					
1	382 (4.30)	349.1 (0.592)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L			
	364 (4.35)						
	348 (4.16)						
	–						
	284 (3.96)				322.6 (0.001)	$n \rightarrow \pi^*$	H-2→L (L+2)
					282.7 (0.375)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+1
					268.9 (0.009)	$n \rightarrow \pi^*$	H-4(5)→L+1
					248.7 (0.016)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1→L (L+1)
	234 (3.89)	234.5 (0.117)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+2(3)			
2	385 (4.33)	353.5 (0.585)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L			
	365 (4.37)						
	349 (4.16)						
	–						
	295 (4.02)				321.3 (0.001)	$n \rightarrow \pi^*$	H-2→L
	286 (4.04)				289.9 (0.067)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1→L
					282.1 (0.373)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+1
					266.0 (0.010)	$n \rightarrow \pi^*$	H-4→L+1
	239 (3.98)	248.7 (0.011)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+2			
	234 (3.97)	235.8 (0.112)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1→L (L+1) H→L+3			
3	392 (4.31)	355.1 (0.539)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L			
	371 (4.33)						
	354 (4.11)						
	–						
	311 (4.13)				315.3 (0.002)	$n \rightarrow \pi^*$	H-3→L (L+2)
					292.4 (0.046)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+1
					284.9 (0.446)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1→L
					263.9 (0.010)	$n \rightarrow \pi^*$	H→L+1
	258 (4.36)	251.4 (0.022)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-4(5)→L+1			
	246 (4.41)	235.5 (0.060)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+2 H-1→L (L+1) H→L+3			
4	390 (4.26)	356.1 (0.543)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L			
	371 (4.33)						
	353 (4.19)						
	303 <sub>пл</sub> (3.99)				311 (0.442)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+1
	279 <sub>пл</sub> (4.15)				288.3 (0.266)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1→L
	–				280.0 (0.009)	$n \rightarrow \pi^*$	H-4→L
	–				273.5 (0.010)	$n \rightarrow \pi^*$	H-2→L+1
	255 (4.49)				246.5 (0.392)	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L+3

\*Н – высшая занятая МО (в англ. НОМО); L – низшая свободная МО (LUMO).

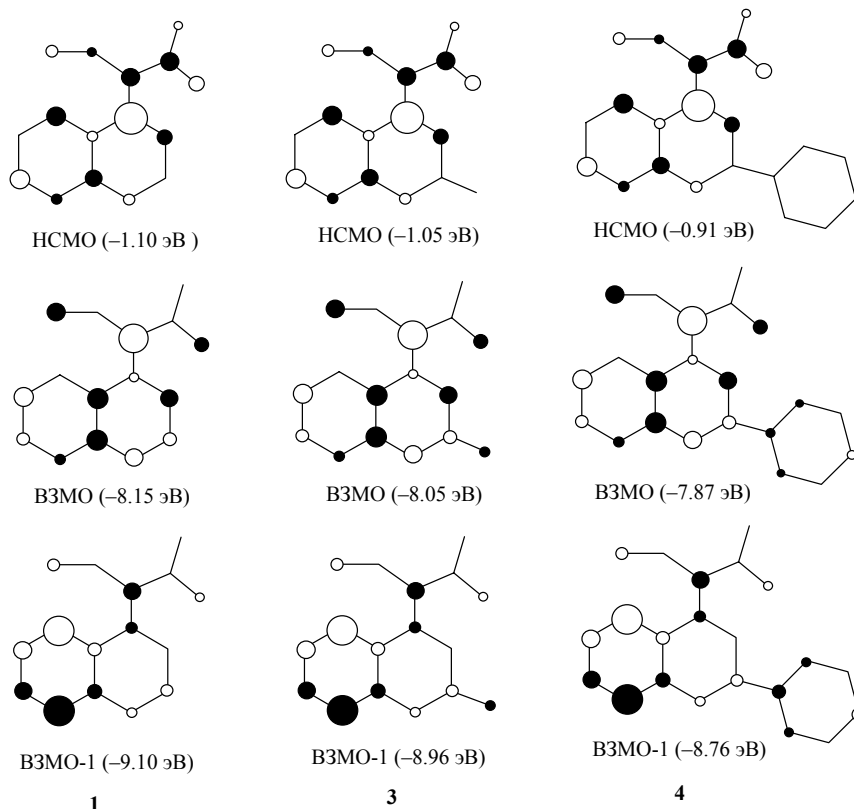


Рис. 2. Распределение электронных плотностей на атомах и энергии (в скобках) ВЗМО, ВЗМО-1 и HCMO соединений 1, 3 и 4 (ZINDO/S)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры соединений 1–4 измерены на приборе Lambda 16 (Perkin–Elmer) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя  $l = 1$  см при концентрации растворов  $3.3 \times 10^{-5}$ – $4.3 \times 10^{-5}$  М. ИК спектры получены на спектрометре FTIR-System 2000 (Perkin–Elmer) в таблетках KBr. Условия регистрации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  аналогичны описанным в работе [4].

Исходные соединения – хиназолон-4, 2-тиоксохиназолон-4, 2-метилтиохиназолон-4 и 2-метилтио-4-хлорхиназолин получены по методикам [10–13] соответственно. 4-Хлорхиназолин, 2-метил-4-хлорхиназолин и 2-фенил-4-хлорхиназолин синтезированы по методикам, приведенным в работах [14, 15].

Методика синтеза соединений 1 и 2 описана в работе [4].

**2-Метилтио-3,4-дигидрохиназолин-4-илиденциануксусный эфир (3).** Смесь 12 мл (5.6 ммоль) ДМФА, 0.6 мл (5.6 ммоль) циануксусного эфира и 0.14 г (5.6 ммоль) гидрида натрия перемешивают 30 мин при комнатной температуре. Затем в реакционную смесь добавляют 1.18 г (5.6 ммоль) 2-метилтио-4-хлорхиназолина, нагревают 8 ч при  $\sim 100$  °С. После охлаждения в реакционную смесь добавляют воду и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Фильтрат экстрагируют бензолом, экстракт сушат безводным сернокислым натрием, бензол отгоняют. Остаток перекристаллизовывают из метанола. Получают 1.15 г (72%) соединения 3 с т. пл. 197–198 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.1–7.7 (4H, м, Ar); 4.18 (2H, к,  $J = 7.5$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.50 (3H, с,  $\text{SCH}_3$ ); 1.12 (3H, т,  $J = 7.5$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 58.83; Н 4.61; N 14.47.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 58.55; Н 4.53; N 14.62.

**2-Фенил-3,4-дигидрохиназолин-4-илиденциануксусный эфир (4)** синтезируют аналогично указанной выше методике. Получают 2.2 г (73%) соединения **4** с т. пл. 192–193 °С (из ацетона). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц) в CDCl<sub>3</sub>: 14.82 (1H, уш. с, NH); 9.25 (1H, д. д, J = 8.4, J = 1.3, H-6 Ar); 8.15 (2H, м, H Ar); 7.80–7.39 (6H, м, J = 8.4, J = 4.7, J = 2.3, J = 0.9, H Ar); 4.34 (2H, к, J = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.37 (3H, т, J = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); в ДМСО-d<sub>6</sub>: 8.89 (1H, д, J = 7.5, H Ar); 7.90–7.30 (8H, м, H Ar); 4.18 (2H, к, J = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.10 (3H, т, J = 7.0, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Найдено: %, С 71.82; Н 4.97; N 13.31. С<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71.95; Н 4.73, N 13.24.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. J. Aaron, A. Tine, M. D. Gaye, C. Parkanyi, C. Vaniface, T. W. N. Bieze, *Spectrochim. Acta*, **47A**, 419 (1990).
2. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, *Органические люминофоры*, Химия, Москва, 1984, 336 с.
3. Х. М. Шахидоятов, *Хиназолон-4 и их биологическая активность*, Фан, Ташкент, 1988, 138 с.
4. M. Tulyahseva, B. F. Rasulev, K. K. Turgunov, A. G. Tojiev, V. Tashkhodjaev, N. D. Abdullaev, Kh. M. Shakhidoyatov, *Molecules*, **10**, 1209 (2005).
5. J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta.*, **32**, 111 (1973).
6. J. Ridley, M. C. Zerner, *J. Mol. Spectrosc.*, **50**, 457 (1974).
7. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 221 (1989).
8. Р. Г. Микитра, Т. А. Процайло, И. Е. Болдексул, З. З. Рожкова, *Журн. природ. соед.*, **37**, 784 (1982).
9. P. Sohar, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **57**, 425 (1968).
10. S. Niementowski, *J. Prakt. Chem.*, **51**, 564 (1895).
11. С. Янгибоев, *Дис. канд. хим. наук*, Ташкент, 1985.
12. Х. М. Шахидоятов, С. Янгибоев, Л. М. Юнь, Ч. Ш. Кадыров, *Химия природ. соед.*, 112 (1982).
13. К. Каюмов, Н. П. Абдуллаев, Х. М. Шахидоятов, *Химия природ. соед.*, спец. вып., 41 (1997).
14. А. Умаров, *Дис. канд. хим. наук*, Ташкент, 1995.
15. Р. А. Самиев, *Дис. канд. хим. наук*, Ташкент, 1989.

Институт химии растительных веществ  
им. С. Ю. Юнусова АН Республики  
Узбекистан, Ташкент 700170  
e-mail: ealisher@rambler.ru  
e-mail: tulyasheva@yahoo.com

Поступило в редакцию 14.11.2005