

Э. Л. Кристаллович, А. Г. Ешимбетов, Х. М. Шахидоятов

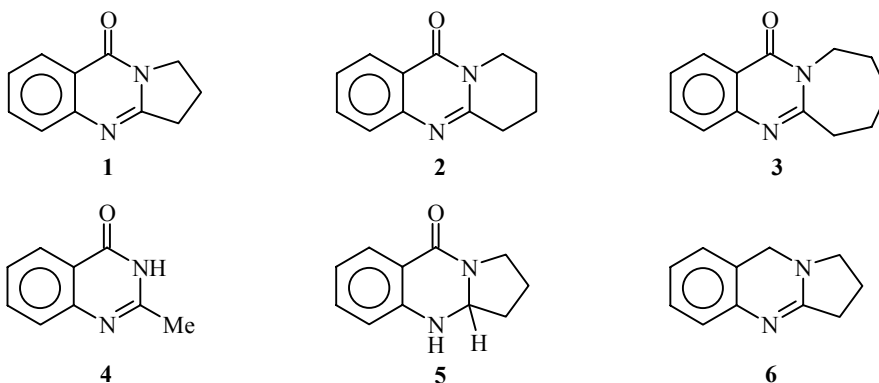
ПРИРОДА π -ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЕКТРАХ
2,3-ПОЛИМЕТИЛЕН-3,4-ДИГИДРОХИНАЗОЛОНОВ-4
И ИХ АНАЛОГОВ

Изучена природа электронных переходов в УФ спектрах 2,3-полиметилен-3,4-дигидрохиназолонов-4 и их аналогов. Результаты квантово-химических расчетов методом МО ЛКАО в приближении ZINDO/S с учетом конфигурационного взаимодействия удовлетворительно коррелируют с положениями полос в экспериментальных спектрах исследованных соединений.

Ключевые слова: хиначолоны-4, квантово-химические расчеты, УФ спектры.

Изучение закономерностей формирования электронных переходов в 2,3-поли(три-, тетра-, пента)метилен-3,4-дигидрохиназонах-4 **1–3** представляет значительный интерес для прогнозирования спектральных эффектов в синтетических лекарственных средствах [1–5]. Эти соединения, отличающиеся размером одного из циклов, резко различаются по реакционной способности при восстановлении карбонильной группы, двойной связи N=C, а также в реакциях их α -метиленовой группы с электрофильными реагентами [6].

Продолжая наши систематические квантово-химические исследования производных хиначолонов [7, 8], мы в данной работе рассчитали УФ спектры соединений **1–3**, их бициклического аналога – 2-метилхиначолона-4 (**4**), 1,2-дигидро-2,3-триметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиназона-4 (**5**), а также продукта восстановления группы CO соединения **1** – 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолина (**6**). Все эти соединения характеризуются общим структурным фрагментом N(1)=C(2)–N(3)–C(4).



Расчеты электронных спектров проведены полуэмпирическим методом ZINDO/S [9, 10] для полностью оптимизированной методом РМЗ [11] геометрии молекул с учетом конфигурационного взаимодействия шести занятых и вакантных МО (73 однократно возбужденные конфигурации). Использованы пакеты программ Hyperchem 6.0 (Hypercube Inc.).

Двухцентровые кулоновские интегралы $\gamma_{\mu\nu}$ рассчитывали по формуле Матага–Нишимото [12]:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{f_r}{a_{\mu\nu} + R_{\mu\nu}}, \quad a_{\mu\nu} = \frac{2f_r}{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}}, \quad (1)$$

где $R_{\mu\nu}$ – длина связи, f_r – константа, равная 1.2. Одноцентровые кулоновские интегралы $\gamma_{\mu\mu}$ обычно берутся равными разности между потенциалами ионизации и сродством к электрону атомов. В методе ZINDO/S резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu}$ вычисляется по формуле (2) с интегралом перекрывания ($S_{\mu\nu}$), разложенным на σ - и π -составляющие:

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)(k_1 S_{\mu\nu}^\sigma + k_2 S_{\mu\nu}^\pi), \quad (2)$$

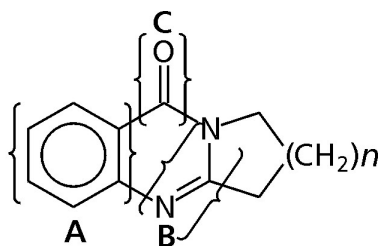
где β_A^0 и β_B^0 – эмпирические параметры, характерные для каждого атома, k_1 и k_2 – подобранные коэффициенты (весовые множители), равные 1.267 и 0.585 соответственно.

В рамках теории МО с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) вид волновых функций основного (Φ_i) и возбужденного (Φ_j) состояний отражает особенности их структуры, и это обстоятельство было использовано для классификации электронных переходов (табл. 1, 2). Каждая одноэлектронная π -МО была представлена набором символов тех фрагментов молекулы, на которых эта МО преимущественно локализована.

Для качественной оценки локальности электронных переходов в молекулах **1–6** рассмотрены отдельные фрагменты **A**, **B**, **C**, которые вносят существенный вклад в формирование одной из МО.

Степень локализации на отдельных частях молекулы выражена суммой квадратов коэффициентов при базисных АО фрагментов [13–15].

$$l_{\Phi_p}^i = \sum_{\mu \in \Phi_p} c_{\mu i}^2 \cdot 100\%$$



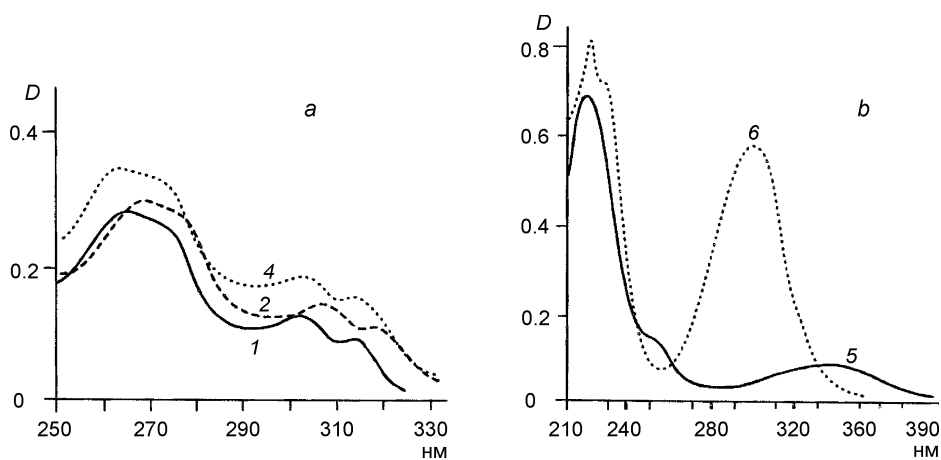


Рис. 1. УФ спектры (в этаноле): *a* – соединений **1** (1), **2** (2) и **4** (4);
b – соединений **5** (5) и **6** (6)

Результаты квантово-химических расчетов УФ спектров соединений **1–6** представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Сопоставив данные рис. 1 и табл. 2, можно проследить генетическую связь между электронными переходами в экспериментальных и рассчитанных спектрах поглощения соединений **1–3** и их структурного аналога **4**.

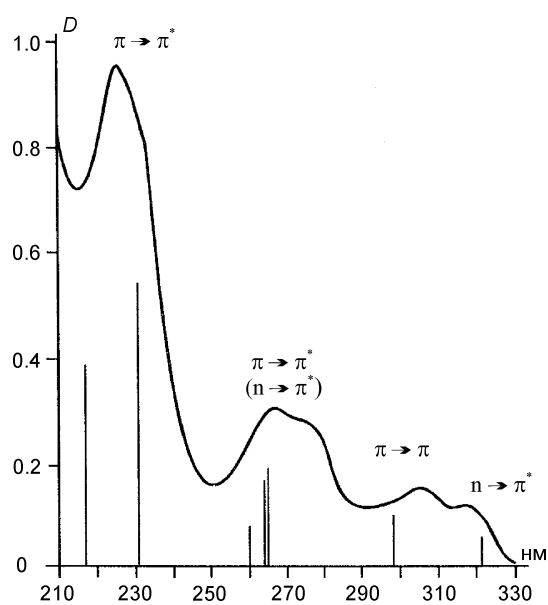


Рис. 2. УФ спектр (в этаноле) соединения **3**: вертикальные линии – рассчитанные переходы

Т а б л и ц а 1

Основные характеристики МО и вклады фрагментов в МО соединений 1–6

Соединение	МО	Энергия МО, эВ	Тип МО	Вклады фрагментов в МО*, %		
				А	В	С
1	2	3	4	5	6	7
1	$\varphi_{4'}$	1.77	π^*	52.0	13.4	32.8
	$\varphi_{3'}$	1.23	π^*	66.0	23.9	9.6
	$\varphi_{2'}$	0.09	π^*	36.3	50.2	11.4
	$\varphi_{1'}$	-0.11	π^*	58.6	14.7	25.8
	φ_1	-8.25	π	66.6	25.2	6.7
	φ_2	-9.14	π	90.0	–	7.3
	φ_3	-9.99	n	6.4	8.0	77.3
	φ_4	-10.29	π	23.6	52.6	15.5
	φ_5	-10.54	n	19.0	74.4	–
2	$\varphi_{4'}$	1.76	π^*	53.9	12.3	32.7
	$\varphi_{3'}$	1.25	π^*	66.1	23.1	10.2
	$\varphi_{2'}$	0.07	π^*	37.1	47.0	14.2
	$\varphi_{1'}$	-0.13	π^*	55.9	18.7	24.1
	φ_1	-8.22	π	65.6	26.2	6.8
	φ_2	-9.13	π	91.3	–	7.9
	φ_3	-9.99	n	7.9	7.1	80.8
	φ_4	-10.31	π	20.8	63.8	9.8
	φ_5	-10.42	n	23.6	63.0	7.6
3	$\varphi_{4'}$	1.76	π^*	44.6	8.7	34.7
	$\varphi_{3'}$	1.26	π^*	49.3	23.3	10.6
	$\varphi_{2'}$	0.09	π^*	36.9	47.2	13.2
	$\varphi_{1'}$	-0.12	π^*	55.8	16.7	25.4
	φ_1	-8.22	π	65.5	24.1	6.6
	φ_2	-9.12	π	90.7	–	7.6
	φ_3	-9.94	n	6.8	5.2	84.0
	φ_4	-10.28	π	24.6	52.8	–
	φ_5	-10.35	n	18.1	75.8	–
4	$\varphi_{4'}$	1.70	π^*	51.2	12.1	35.0
	$\varphi_{3'}$	1.17	π^*	64.2	24.4	9.3
	$\varphi_{2'}$	0.00	π^*	36.1	45.3	14.2
	$\varphi_{1'}$	-0.21	π^*	54.5	18.0	23.7
	φ_1	-8.32	π	67.2	24.6	4.7
	φ_2	-9.21	π	90.0	0.3	8.0
	φ_3	-10.06	n	5.2	7.4	82.1
	φ_4	-10.55	n	15.3	72.4	1.3
	φ_5	-10.77	π	30.9	50.1	16.8

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
5	φ_2'	0.66	π^*	97.1	1.3	–
	φ_1'	–0.06	π^*	63.0	3.1	27.8
	φ_1	–8.52	π	74.4	18.5	2.0
	φ_2	–9.23	π	90.6	–	7.3
	φ_3	–9.64	n	2.8	43.2	41.8
	φ_4	–10.03	n	6.4	26.5	57.7
6	φ_4'	2.97	π^*	20.8	28.4	–
	φ_3'	1.73	π^*	49.1	35.4	–
	φ_2'	1.09	π^*	96.9	–	–
	φ_1'	0.45	π^*	40.3	55.2	–
	φ_1	–7.73	π	67.0	27.5	–
	φ_2	–8.58	π	93.5	1.4	–
	φ_3	–9.84	n	19.0	71.5	–
	φ_4	–10.36	n	27.5	62.3	–

* Вклады фрагментов ниже 5% не учитывались.

Сравнение данных табл. 2 позволяет отнести полосу поглощения в области 315 ± 4 нм к $n \rightarrow \pi^*$ -электронному переходу фрагмента **C** (318 ± 5 нм), поскольку в формирование рассматриваемого перехода $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ вносят вклад однократно возбужденные конфигурации ($\varphi_3 \rightarrow \varphi_1$) именно с участием этих орбиталей (табл. 1). Правильность данного отнесения подтверждает однотипность длинноволнового перехода в теоретических спектрах соединений **1–4** и перехода $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ в спектре соединения **5** ($n \rightarrow \pi^*$), а также изменение природы данного электронного перехода ($\pi \rightarrow \pi^*$) и отсутствие полосы поглощения в области 310–340 нм в спектре соединения **6** (табл. 2, рис. 1b). Полоса поглощения при длине волны 304 ± 2 нм (рис. 1a, табл. 2), принадлежащая одноконфигурационному переходу $\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$ (297 ± 2 нм), обусловлена переносом заряда с фрагментов **A** и **B** на фрагмент **C**.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 3, в спектрах поглощения соединений **1–4** наблюдаются два перехода ($\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$ и $\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$ в области 260–290 нм), локализованных на фрагментах **A** ($\pi \rightarrow \pi^*$) и **B** ($n \rightarrow \pi^*$) соответственно, причем полоса, связанная с возбуждением фрагмента **B** ($n \rightarrow \pi^*$) из-за малой интенсивности перекрывается полосой поглощения, обусловленной $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронным переходом в бензольном фрагменте, как это наблюдается в спектрах изохинолина [10] и 2,3-триметил-3,4-дигидрохинолина (**6**). Сложная форма полосы в области 260–290 нм в виде огибающей двух индивидуальных полос поглощения ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$) в экспериментальных спектрах соединений **1–4** подтверждает данный вывод. Электронный переход $\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$ (231 ± 1 нм) в спектрах соединений **1–4** возникает при локальном возбуждении бензольного фрагмента.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные характеристики УФ спектров соединений 1–6

Соединение	Переход $\Psi_0 \rightarrow \Psi_k$	Конфигурационный состав	Тип перехода	$\lambda_{\max}^{\text{hfcx}}, \text{нм}$	Эксперимент	
					$\lambda_{\max}, \text{нм}$	$\lg \epsilon$
1	2	3	4	5	6	7
1	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\varphi_3 \rightarrow \varphi_1' (0.53)$ $\varphi_3 \rightarrow \varphi_4' (0.32)$	$n \rightarrow \pi^*$	318.1	314.0	3.80
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_1' (0.59)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	296.6	302.0	3.83
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.58)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	262.8	265.0	4.04
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\varphi_5 \rightarrow \varphi_2' (0.58)$	$n \rightarrow \pi^*$	256.7		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (-0.34)$ $\varphi_1 \rightarrow \varphi_3' (0.33)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (-0.41)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	231.2	225.0	4.55
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_6$	$\varphi_2 \rightarrow \varphi_2' (-0.56)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	217.5		
2	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\varphi_3 \rightarrow \varphi_1' (0.50)$ $\varphi_3 \rightarrow \varphi_2' (0.32)$	$n \rightarrow \pi^*$	323.5	318.0	3.52
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_1' (0.59)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	298.9	306.0	3.61
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.58)$ $\varphi_5 \rightarrow \varphi_2' (0.58)$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	266.4	268.0	3.91
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.35)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	265.6		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.33)$ $\varphi_1 \rightarrow \varphi_3' (-0.34)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (-0.42)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	232.3	226.0	4.33
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_6$	$\varphi_2 \rightarrow \varphi_2' (-0.56)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	218.7		
3	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\varphi_3 \rightarrow \varphi_2' (0.52)$	$n \rightarrow \pi^*$	322.7	317.0	3.51
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_1' (0.59)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	298.3	305.0	3.60
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.58)$ $\varphi_5 \rightarrow \varphi_2' (0.58)$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	265.2		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.42)$ $\varphi_5 \rightarrow \varphi_2' (0.39)$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	263.2	267.0	3.91
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$	$\varphi_5 \rightarrow \varphi_2' (-0.52)$	$n \rightarrow \pi^*$	260.0		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_6$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (-0.34)$ $\varphi_1 \rightarrow \varphi_3' (-0.33)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (0.41)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	230.9	225.0	4.51
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_7$	$\varphi_2 \rightarrow \varphi_2' (-0.55)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	217.6		
4	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\varphi_3 \rightarrow \varphi_1' (0.50)$ $\varphi_3 \rightarrow \varphi_2' (-0.33)$ $\varphi_3 \rightarrow \varphi_4' (-0.32)$	$n \rightarrow \pi^*$	318.1	315.0	3.44
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_1' (0.58)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	296.6	304.0	3.52
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.55)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	262.8	263.0	3.77
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\varphi_4 \rightarrow \varphi_2' (0.56)$	$n \rightarrow \pi^*$	256.7		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (-0.34)$ $\varphi_1 \rightarrow \varphi_3' (0.33)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (-0.43)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	231.2	224.0	4.31
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_6$	$\varphi_2 \rightarrow \varphi_2' (0.59)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	217.4		

1	2	3	4	5	6	7
5	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\varphi_3 \rightarrow \varphi_1' (0.38)$ $\varphi_4 \rightarrow \varphi_1' (-0.38)$	$n \rightarrow \pi^*$	334.9	335.0	3.52
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_1' (0.56)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	288.2		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_1' (0.33)$ $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (-0.41)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (-0.38)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	241.5	257.0 _{пл}	3.72
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (0.37)$ $\varphi_3 \rightarrow \varphi_1' (0.45)$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	212.9	222.0	4.58
6	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.49)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (0.37)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	286.8	299.0	3.71
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_1' (0.65)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	276.5		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\varphi_3 \rightarrow \varphi_1' (0.53)$ $\varphi_4 \rightarrow \varphi_1' (0.34)$	$n \rightarrow \pi^*$	264.0		
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_3' (-0.57)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_2' (-0.32)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	214.2	220.0	3.93
	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$	$\varphi_1 \rightarrow \varphi_2' (0.37)$ $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1' (0.52)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	208.8		

Следует отметить, что отражение квантово-химическими расчетами наблюдаемых в эксперименте закономерностей смещения полос в областях 260–270 и 290–320 нм с изменением размеров цикла в соединениях 1–3 свидетельствует о корректности проведенного исследования.

Таким образом, с помощью квантово-химических расчетов в приближении ZINDO/S с учетом КВ установлена природа электронных переходов в УФ спектрах 2,3-полиметилена-3,4-дигидрохиназолонов-4 и их аналогов. Получена удовлетворительная корреляция между положениями полос в экспериментальных и теоретических спектрах исследованных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры измеряли на спектрометре Lambda-16 фирмы Perkin-Elmer в растворе этанола в кварцевой кювете толщиной 1 см при концентрации растворов $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ М.

Синтез и физико-химические характеристики исследованных соединений описаны в работах [16, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. А. Гаспилович, В. Г. Клименко, Н. В. Королькова, Р. Н. Нурмухаметов, *Успехи химии*, **69**, 1134 (2000).
2. Р. Н. Нурмухаметов, А. М. Сергеев, И. Ю. Толмачева, И. И. Пономарев, *Журн. физ. химии*, **70**, 1839 (1996).
3. А. Е. Обухов, *Журн. физ. химии*, **69**, 1015 (1995).

4. О. А. Пономарев, В. Г. Митина, С. И. Котелевский, *Теор. и эксперим. химия*, **29**, 169 (1993).
5. Х. М. Шахидоятов, *Хиназолон-4 и их биологическая активность*, Фан, Ташкент, 1988, 53.
6. E. L. Kristallovich, A. G. Eshimbetov, L. V. Molchanov, Kh. M. Shakhidoyatov, *The Chemistry and Biological Activity of Nitrogen-Containing Heterocycles and Alkaloids*, Iridium Press, Moscow, 2001, **2**, 154.
7. E. L. Kristallovich, A. G. Eshimbetov, L. V. Molchanov, *Abstr. 3d Intern. conf. "Medical Raw Materials and Phytopreparations for Medicine and Agriculture"*, Karaganda, Kazakstan, 1999, 105.
8. А. Г. Ешимбетов, Э. Л. Кристаллович, Х. М. Шахидоятов, *Молодежная научная В школа-конференция по органической химии*, Екатеринбург, 2002, 175.
9. J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **32**, 111 (1973).
10. J. Ridley, M. C. Zerner, *J. Mol. Spectrosc.*, **50**, 457 (1974).
11. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 221 (1989).
12. N. Mataga, K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem.*, **13**, 140 (1957).
13. А. В. Лузанов, *Успехи химии*, **49**, 2086 (1980).
14. И. Н. Фундылер, В. М. Рябой, *Журн. физ. химии*, **48**, 573 (1974).
15. А. А. Сухоруков, Б. А. Задорожный, В. Ф. Лаврушин, *Теор. и эксперим. химия*, **6**, 602 (1970).
16. Э. Орипов, Х. М. Шахидоятов, Ч. Ш. Кадыров, Н. Д. Абдуллаев, *ХТС*, 684 (1979).
17. Х. М. Шахидоятов, Д. И. Эгамов, И. Р. Аскарлов, *Узб. хим. журн.*, № 1, 26 (1997).

Институт химии растительных веществ
им. акад. С. Ю. Юнусова
АН Республики Узбекистан, Ташкент 700170
e-mail: cnc@icps.org.uz
e-mail: ealisher@yandex.ru

Поступило в редакцию 25.06.2002