

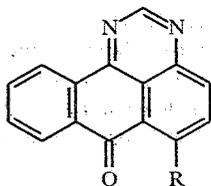
Б. Е. Зайцев, Ю. Н. Зайцева, М. А. Рябов,
О. А. Зотова, М. В. Казанков

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 6-АМИНОПИРИМИДИНОАНТРОНОВ С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Методами ИК и электронной спектроскопии и квантово-химическими расчетами установлены особенности взаимодействия 6-аминопроизводных пиридиноантрона с минеральными кислотами. Показано, что монопротонирование идет по циклическому атому азота в положении 3, а дипротонирование также и по атому кислорода карбонильной группы.

Ранее [1] было показано, что пиридиноантроны протонируются в концентрированной кислоте по атому азота пиридинового цикла и атому кислорода карбонильной группы. Возможность протонирования пиридиноантронов по карбонильной группе вытекает из их сходства с бензантронами, которые с минеральными кислотами и солями переходных металлов взаимодействуют по атому кислорода карбонильной группы [2].

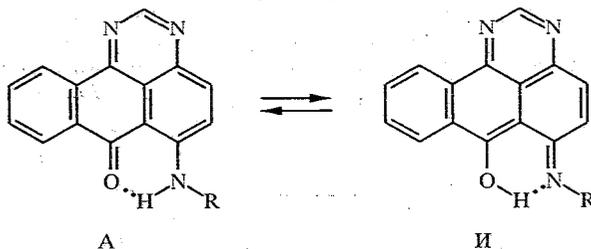
Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия 6-аминопроизводных пиридиноантрона I—VI с минеральными кислотами методами ИК и электронной спектроскопии, а также с помощью квантово-химических расчетов. Кроме аминопроводных рассматривались незамещенный пиридиноантрон (VII), его 6-хлор- (VIII) и 6-гидроксипроизводные (IX).



I—V

I R = морфолино, II R = NHC₂H₄OH, III R = NHC₆H₅, IV R = NHCOC₆H₅, V R = NHC₄H₉,
VI R = NH—C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6, VII R = H, VIII R = Cl, IX R = OH

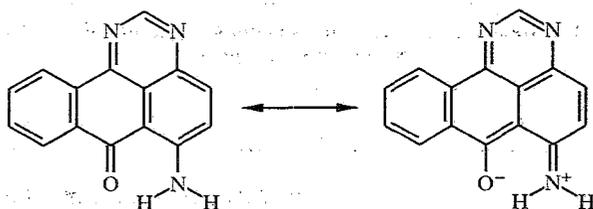
В молекулах 6-аминопроизводных по сравнению с соединениями VII и VIII появляется дополнительный центр координации — атом азота аминогруппы, который, во-первых, сам способен к протонированию и, во-вторых, может изменять основность других атомов, в частности атома кислорода карбонильной группы. Кроме того, для соединений II—VI нельзя исключить возможность перехода из кетоаминного (А) таутомера в гидроксиминный (И). Поскольку соединение I является закрепленной формой таутомера А, его взаимодействие с кислотами будет характеризоваться свойствами именно этого таутомера.



ИК спектры соединений I—IX (KBr)
(ν , см^{-1}) в области 1700...1500 см^{-1}

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
			1699 ос	1669 ос	1662 с	1667 ос	1668 ос	
1632 с	1630 с	1629 ос	1631 с	1629 ср				1634 ос
1609 сл	1602 сл	1615 ср	1609 ср	1612 ср	1625 ср	1611 ср	1595 с	1610 с
1592 сл	1595 ср	1602 с	1595 сл	1592 с	1589 ср	1590 с	1588 с	1586 сл
1582 ср	1572 ос	1572 ср	1579 с	1569 ср	1572 сл	1562 ср	1558 ср	1573 ср
1545 ср	1548 сл	1551 сл	1548 с	1545 ср	1535 сл	1540 с	1534 ср	

Как видно из табл. 1, значение частоты валентных колебаний связи C=O при введении морфолиновой группы в положение 6 пиримидиноантрона I понижается на 35...39 см^{-1} по сравнению с незамещенным пиримидиноантроном VII или его 6-хлорпроизводным VIII. Подобное понижение ν (C=O) может быть связано с тем, что при включении неподеленной пары электронов экзоциклического атома азота в сопряжение с циклом в определенной степени реализуется ионная резонансная форма, при этом с увеличением полярности связи C=O ее порядок уменьшается, а ν (C=O) понижается.



В ИК спектре соединения I в растворе CCl_4 в области ν (C=O) наблюдаются две полосы 1640 и 1675 см^{-1} , причем первая примерно втрое интенсивнее второй. Наличие двух полос ν (C=O); вероятнее всего, обусловлено присутствием в растворе двух поворотных изомеров: в первом (с ν (C=O) 1640) неподеленная пара электронов атома азота включена в π -сопряжение с пиримидиноантроновой системой, а во втором (с ν (C=O) 1675 см^{-1}) эта неподеленная электронная пара выходит из сопряжения. Низкое значение ν (C=O) для соединения I в кристаллическом состоянии указывает на реализацию именно первого изомера.

В ИК спектрах соединений II—IV значения частоты ν (C=O) составляют 1631...1629 см^{-1} , что практически совпадает со значениями ν (C=O) для соединения I и соединения IX. Низкие значения ν (C=O) могут быть обусловлены внутримолекулярной водородной связью, аналогичной наблюдаемой для соединения IX [3], и эффектом сопряжения, подобным наблюдаемому для соединения I. На наличие сильной внутримолекулярной водородной связи указывает положение широкой диффузной полосы валентных колебаний связи N—H для соединений II—IV в растворах CCl_4 .

В спектрах соединений V, VI ν (C=O) составляют 1669 и 1662 см^{-1} , что близко к значению ν (C=O) незамещенного пиримидиноантрона VII. Сохранение порядка связи C=O в этих случаях может быть обусловлено существенно меньшим, чем для соединений I—IV, сопряжением пары электронов атома азота с пиримидиноантроновой системой, возможно,

связанным с пространственными затруднениями, обусловленными введением более объемных заместителей в аминогруппу: бутила V (по сравнению с гидроксипропилом II) и триметилфенила VI (по сравнению с фенилом III).

Повышенное значение ν (C=O) 1699 см^{-1} ацетильной группы в спектре соединения IV свидетельствует о преимущественном взаимодействии неподеленной пары электронов атома азота аминоацетильной группы с пиримидиноантроновой системой.

Электронные спектры поглощения соединений I—IV, с одной стороны, и соединений V—VIII — с другой имеют существенные различия (табл. 2, рис.). В спектрах соединений I—IV полоса в области 380...300 нм является диффузной и имеет среднюю интенсивность, а в спектрах соединений V—VIII высокоинтенсивная полоса в этой области характеризуется колебательной структурой, т. е. отличие соединений I—IV от соединений V, VI проявляется как в значениях ν (C=O) в ИК спектрах, так и форме и числе полос в электронных спектрах поглощения.

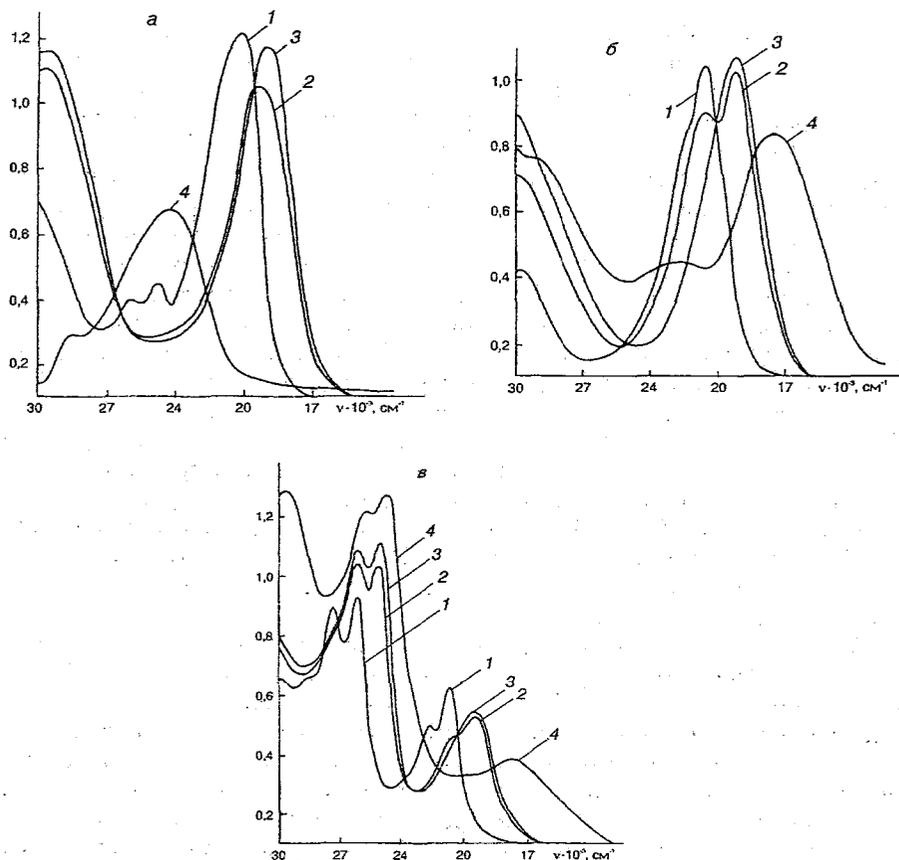
Длинноволновая полоса в ЭС соединений I—VI в значительной степени обусловлена π — π^* -переходом с ВЗМО, содержащей большой вклад π -АО атома азота аминогруппы, на НСМО, где значителен вклад π -АО атомов групп C=O и C=N. Эта полоса лежит в области 490...498 для алкиламинов II и V, в области 475...479 для фениламинов III и VI и в области 442 нм для соединения IV.

В кислых средах (в разбавленной H_2SO_4) наблюдается переход соединений I—VI в монопротонированную форму (на что указывает наличие изобестических точек), сопровождаемый bathochромным сдвигом длинноволновой полосы на 13...38 нм (см. рис.). В сильно кислых

Таблица 2

Электронные спектры поглощения соединений I—IX в различных средах

Соединение	Среда	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)
I	Пропанол-2	396 (3,34), 417 (3,45), 496 (4,03)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (разб.)	532 (4,01)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (конц.)	348 пл, 422 (3,64)
II	Пропанол-2	455 (3,87), 490 (4,04)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (разб.)	494 (3,72), 518 (3,81)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (конц.)	346 (3,32), 518 (3,55), 551 (3,74)
III	Пропанол-2	455 (3,79), 479 (4,06)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (разб.)	514 (3,93)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (конц.)	348 пл, 458 (3,65), 581 (3,92)
IV	Пропанол-2	421 (3,33), 442 (3,37)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (разб.)	436 (3,62), 455 (3,63)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (конц.)	465 пл, 490 (3,65)
V	Пропанол-2	345 (3,62), 364 (3,72), 385 (3,70), 458 (3,51), 490 (3,67)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (разб.)	364 (3,79), 385 (3,78), 399 пл, 495 (3,39), 527 (3,49)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (конц.)	349 пл, 448 пл, 518 (3,43), 546 (3,56)
VI	Пропанол-2	369 (3,99), 385 (4,02), 451 (3,43), 475 (3,60)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (разб.)	369 (4,02), 385 (4,05), 402 пл, 479 (3,33), 510 (3,45)
	Пропанол-2 + H_2SO_4 (конц.)	335 (3,85), 397 пл, 413 (4,05), 581 (3,40)
VII	Этанол	348 (3,93), 361 (4,05), 379 (4,03)
VIII	Этанол	309 (3,77), 369 (3,89), 387 (3,92)
IX	Этанол	401 (4,02), 415 (3,99), 424 (4,07)



Электронные спектры поглощения соединений I (а), III (б), VI (в) в пропанол-2 (1), в разбавленной (2, 3) и концентрированной (4) H₂SO₄.

растворах (в концентрированной H₂SO₄) наблюдается переход в дипротонированную форму, сопровождаемый bathochromным сдвигом длинноволновой полосы для соединений II—VI на 19...71 нм и гипсохромным сдвигом этой полосы для соединения I до 422 нм (табл. 2) [4].

Для получения дополнительной информации был выполнен квантово-химический расчет для 6-аминопиримидиноантрона (X), его таутомерных и ионных форм, а также незамещенного пиримидиноантрона (VII) (табл. 3). Из приведенных результатов следует, что для соединения X более устойчив таутомер А ($\Delta H = 149,797$ эВ) по сравнению с таутомером И

Таблица 3

Энергии атомизации ΔH , энергии π -связей $E(\pi)$, длины волн λ и силы осциллятора f длинноволновых полос соединения VII и таутомерных и ионных форм соединения X

Соединение	ΔH , эВ	$E(\pi)$, эВ	λ , нм (f)
VII	140,465	28,802	362 (0,41)
X _И	149,081	29,783	432 (0,51)
X _А	149,797	30,262	439 (0,46)
X _А ·H ⁺ (N(1))	154,497	30,793	459 (0,46)
X _А ·H ⁺ (N(3))	154,544	31,409	459 (0,44)
X _А ·H ⁺ (N(6))	152,530	29,363	379 (0,49)

($\Delta H = 149,081$ эВ). Этот результат согласуется с экспериментальными данными, указывающими на сохранение ν (C=O) в спектрах соединений I—VI и их существование, таким образом, в виде таутомера А.

Из расчетов следует, что монопротонирование соединения X идет предпочтительно по атому азота N₍₃₎, хотя разница в энергии атомизации для систем $X_A \cdot H^+(N_{(3)})$ и $X_A \cdot H^+(N_{(1)})$ весьма невелика. Протонирование по каждому из циклических атомов азота приводит к батохромному сдвигу на 20 нм, что качественно согласуется с указанной выше экспериментальной величиной сдвига 13...38 нм. В то же время протонирование по экзоциклическому атому азота энергетически сравнительно невыгодно и должно приводить к значительному (на 60 нм) гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы — к значению 379 нм, близкому к величине 362 нм для незамещенного пиримидиноантрона. Из расчета следует, что НСМО действительно содержит значительный вклад π -АО атомов групп C=O, C=N₍₁₎ и C=N₍₃₎ (42%), в то время как ВЗМО на 30% образуют π -АО аминогруппы. При введении аминогруппы в молекулу пиримидиноантрона, т. е. в соединение X (в отличие от соединения VII), порядок связи C=O уменьшается с 0,846 до 0,790, а ее рассчитанная длина увеличивается с 0,1255 до 0,1265 нм, что подтверждает предположение о том, что включение π -АО аминогруппы в сопряжении может привести к понижению порядка связи C=O и уменьшению ν (C=O).

Таким образом, можно полагать, что монопротонирование соединений I—VI идет по циклическим атомам азота в положении 3. В случае дипротонирования соединения I второй протон присоединяется по неподвижной паре электронов аминогруппы, выводя ее из сопряжения, что и приводит к наблюдаемому гипсохромному сдвигу с 532 до 422 нм (табл. 2). Последнее значение длины волны должно быть близко значению λ_{\max} длинноволновой полосы для монопротонированной формы соединения VII. Известно [5], что бензантрон в концентрированной серной кислоте протонируется по атому кислорода карбонильной группы, а его длинноволновая полоса при этом батохромно сдвигается до значения 506 нм, т. е. на 112 нм, в то время как 3-азабензантроны сначала протонируются по циклическому атому азота, а затем по атому кислорода карбонильной группы. При этом длинноволновая полоса сдвигается батохромно соответственно на 15...20 и 70...80 нм [6]. В этой связи можно полагать, что дипротонирование соединений II—VI, сопровождающееся батохромным сдвигом на 19...71 нм, также осуществляется по атому кислорода карбонильной группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали в области 4000...400 см⁻¹ на спектрометре Specord IR-75 в кристаллическом состоянии в таблетках KBr и растворах CCl₄. Электронные спектры поглощения регистрировали в области 300...700 нм на спектрофотометре Specord UV-vis в растворе пропанола-2 с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$... $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Квантово-химические расчеты таутомерных и ионных форм молекул выполнены методом Паризера—Парра—Поппла с оптимизацией межатомных расстояний по минимуму теплом атомизации [7].

Общая методика синтеза. Соединения I—VI получают перемешиванием 1 г 6-хлорпиримидиноантрона (VIII), 50 мл соответствующего амина и 0,1 г ацетата меди при 50 °С в течение 1 ч до исчезновения исходного вещества. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 50 мл 5% соляной кислоты, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, сушат, перекристаллизовывают.

6-Морфолино-7H-бензо[e]пиримидин-7-он (I). Выход 0,9 г (87%), $T_{\text{пл}}$ 170...172 °С (из уайт-спирта). Найдено, %: С 71,83; Н 4,90; N. С₁₉H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: С 71,91; Н 4,76; N 13,24.

6-Этаноламино-7Н-бензо[е]перимидин-7-он (II). Выход 1,0 г (92%), $T_{пл}$ 134...136 °С (из уайт-спирта). Найдено, %: С 69,85; Н 4,31; N 14,17. $C_{17}H_{13}N_3O_2$. Вычислено, %: С 70,09; Н 4,50; N 14,43.

6-Апилино-7Н-бензо[е]перимидин-7-он (III). Выход 0,84 г (76%), $T_{пл}$ 212...213 °С (из водного диоксана). Найдено, %: С 76,25; Н 4,15; N 11,70. $C_{21}H_{13}N_3O$. Вычислено, %: С 78,00; Н 4,05; N 13,00.

6-Бензоламино-7Н-бензо[е]перимидин-7-он (IV). Выход 0,87 г (85%), $T_{пл}$ 295...297 °С (из уайт-спирта). Найдено, %: С 72,92; Н 3,34; N 12,71. $C_{22}H_{13}N_3O_2$. Вычислено, %: С 73,96; Н 3,64; N 11,56.

6-Бутиламино-7Н-бензо[е]перимидин-7-он (V). Выход 0,92 г (91%), $T_{пл}$ 112...113 °С (из изопропилового спирта). Найдено, %: С 75,01; Н 5,72; N 12,34. $C_{19}H_{17}N_3O$. Вычислено, %: С 75,22; Н 5,65; N 13,85.

6-Мезидино-7Н-бензо[е]перимидин-7-он (VI). Выход 0,84 г (78%), $T_{пл}$ 123...125 °С (из уайт-спирта). Найдено, %: С 76,10; Н 5,13; N 10,94. $C_{24}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: С 78,92; Н 5,20; N 11,50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев Б. Е., Громов Д. Н., Ндонго Х. А., Одинец З. К., Шебан Г. В., Краснова Л. Б. // ХГС. — 1991. — № 3. — С. 385.
2. Солодарь С. Л. // Ж. Всесоюз. хим. о-ва. — 1976. — Т. 36. — С. 306.
3. Зайцев Б. Е., Ндонго Х. А., Одинец З. К., Громов Д. Н., Краснова Л. Б. // Ж. неорганической химии. — 1991. — Т. 36. — С. 1487.
4. Свердлов О. В. Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1973. — 248 с.
5. Михайлова Т. А., Зайцев Б. Е., Горелик М. В. // ЖОХ. — 1979. — Т. 15. — С. 1517.
6. Михайлова Т. А. Дис. ... канд. хим. наук. — М., 1979. — 115 с.
7. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972. — 474 с.

Российский университет дружбы народов,
Москва 119198

Поступило в редакцию 20.06.95