

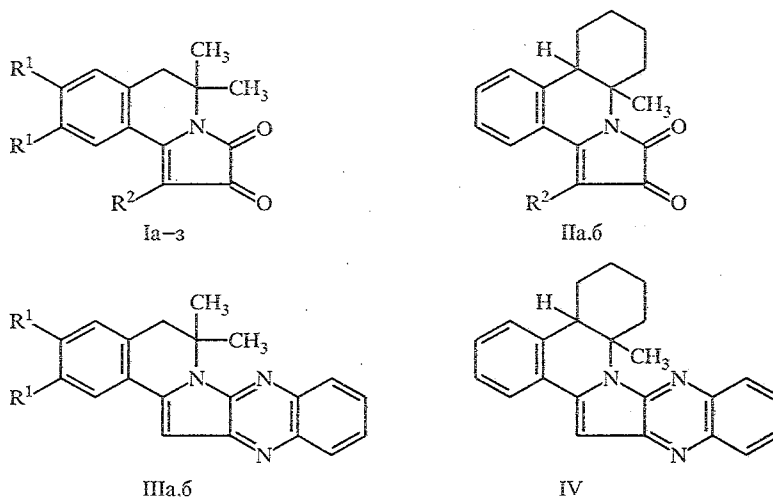
А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРИРОВАННЫХ
ПИРРОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ
И ПИРРОЛО[1,2-*f*]ФЕНАНТРИДИНОВ

Изучены электронные спектры поглощения диоксо соединений ряда пирроло[2,1-*a*]изохинолина, пирроло[1,2-*f*]фенантридина и продуктов их конденсации с *o*-фенилендиамином. Показано влияние заместителей, описаны явления галохромии в среде серной кислоты, обсуждены спектры люминесценции.

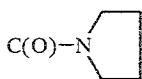
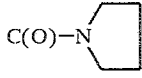
Диоксо соединения ряда пирроло[2,1-*a*]изохинолина и пирроло[1,2-*f*]фенантридина представляют интерес для химии алкалоидов и их синтетических аналогов [1—8]. Приведенные работы посвящены изучению реакционной способности этих соединений. В то же время в названных публикациях не отмечено одно существенное свойство синтезированных веществ — их яркая окраска, обусловленная особенностями электронного строения. Целью настоящей работы является исследование электронных спектров этих соединений и установление связи структуры со спектральными свойствами.

В качестве примера выбраны вещества I—IV, полученные в работе [8], так как этот ряд представляет достаточно широкое разнообразие заместителей (табл. 1). Вещества I и II окрашены в ярко-красный цвет различных оттенков. Хиноксалины III и IV, представляющие собой продукты конденсации соединений I и II с *o*-фенилендиамином, имеют лимонно-желтую окраску. При облучении их растворов лучом лазера можно визуально наблюдать люминесценцию.



УФ спектры поглощения I—IV регистрировали в метаноле (см. табл. 1) начиная с длины волны 200 нм. Все вещества имеют в своей структуре ароматические фрагменты, что четко проявляется в спектрах. Так, для всех соединений характерно наличие β -полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода [9—11] в области 200...234 нм, $\lg \epsilon = 3,55...4,62$. Общей является также ароматическая p -полоса (245...294 нм, $\lg \epsilon = 3,60...4,62$). В спектрах всех соединений наблюдается K -полоса общего $\pi - \pi$ -сопряжения молекулы [12] в области 315...413 нм, $\lg \epsilon = 3,89...4,47$. В то же время спектры хиноксалинов III, IV

УФ спектры соединений I—IV в метаноле

Соединение	R ¹	R ²	Полосы поглощения, λ_{\max} , нм (lg ϵ)		
			β	ρ	κ
Ia	H	H	200 пл. (4,02), 212 пл. (4,00)	276 (3,97), 303 пл. (3,72)	372 (4,25), 383 пл. (4,08)
Iб	OCH ₃	H	203 (4,20)	246 (4,12), 292 (3,60)	375 (4,45), 388 пл. (4,40)
Iв	H	CO ₂ C ₂ H ₅	212 (3,55)	255 (3,91), 276 пл. (3,70)	308 пл. (3,83), 352 (4,09)
Iг	OCH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	210 (3,88)	246 (4,25)	309 пл. (3,70), 354 (4,19), 443 пл. (3,39)
Id	H		204 (4,58)	260 (3,96), 300 (3,78)	364 (4,10)
Ie	OCH ₃		203 пл. (4,20)	248 (4,28), 288 пл. (3,92)	362 (4,32), 370 пл. (4,08)
Iж	H	C(O)C ₆ H ₅	204 (4,62), 229 пл. (4,12)	254 (4,18), 291 (4,02)	356 (4,00)
Iз	H	C(O)CCl ₃	200 (4,14), 218 пл. (4,01)	294 (3,85)	315 (3,89)
IIa	—	H	200 пл. (4,13), 209 пл. (4,11), 225 пл. (3,90)	280 (3,85), 299 пл. (3,78)	374 (4,21), 388 пл. (4,20)
IIб	—	CO ₂ C ₂ H ₅	200 пл. (4,13), 209 пл. (4,20), 226 пл. (4,01)	256 (4,01), 278 (3,90), 313 пл. (3,90)	351 (4,08)
IIIa	H	—	207 пл. (4,34), 210 пл. (4,37), 222 (4,46), 232 (4,45)	267 пл. (4,51), 274 (4,60)	362 пл. (4,41), 374 (4,44), 408 (4,11), 427 пл. (3,94)
IIIб	OCH ₃	—	206 пл. (4,26), 220 пл. (4,44), 230 (4,49)	245 (4,50), 274 пл. (4,35), 283 (4,38)	385 (4,47), 413 (4,39)
IV	—	—	207 пл. (4,34), 210 пл. (4,38), 224 (4,46), 234 (4,47)	268 пл. (4,53), 274 (4,62)	362 пл. (4,39), 376 (4,43), 408 (4,11), 427 пл. (3,94)

существенно отличаются от спектров диоксопирролинов I, II. Спектры хиноксалинов имеют более интенсивное поглощение в ароматической области, кроме того, κ -полоса спектров оснований III и IV (374...413 нм) по сравнению с соединениями I, II (315...375 нм) испытывает батохромный сдвиг.

В ряду диоксопирролинов I, II обращает на себя внимание ряд спектральных закономерностей. Как и следовало ожидать, появление углеводородной надстройки (CH₂)₄ (соединения IIa,б) практически не меняет картины спектра по сравнению с соответствующими структурами Ia,в. Достаточно четко проявляется эффект аукохромной группы OCH₃. Так, во всех трех случаях (пары веществ Ia,б, эфиры Iв,г и амиды Id,е) налицо гиперхромный эффект этой группы: величины lg ϵ для κ -полосы возрастает соответственно на 0,20, 0,10 и 0,22. Положение κ -полосы

УФ спектры соединений IIIa, б и IV в серной кислоте

Соединение	Растворитель	Полосы поглощения, λ_{\max} , нм (lg ϵ)		
		β	ρ	κ
IIIa	H ₂ SO ₄	220 (4,46)	265 пл. (3,60), 269 (4,23), 287 (4,15), 298 (4,15), 298 (4,15)	323 (3,56), 455 (4,30), 461 (4,43), 515 (4,22), 547 (4,26), 588 (4,03)
IIIб	H ₂ SO ₄	214 (4,38)	245 (4,42), 270 (4,04)	319 (4,00), 391 пл. (3,87), 4,31 (4,02), 468 (4,55), 617 (4,57)
	H ₂ SO ₄ : H ₂ O, 1 : 1	225 (4,47)	250 (4,24), 261 пл. (4,16)	319 (4,05), 357 пл. (4,18), 472 (4,36), 588 (3,88)
	H ₂ SO ₄ : H ₂ O, 1 : 3	220 пл. (4,31)	248 (3,89), 256 пл. (4,11), 292 пл. (3,91), 3,09 (3,99)	357 (3,88), 472 (3,85)
IV	H ₂ SO ₄	220 (4,38)	260 пл. (4,12), 269 (4,17), 287 (4,03), 299 (3,98)	327 (3,38), 435 (4,18), 465 (4,29), 515 пл. (4,15), 547 (4,20), 588 пл. (4,00)

находится в прямой зависимости от акценторных свойств заместителя R²: с ростом последних эта полоса гипсохромно сдвигается от 375 нм, lg $\epsilon = 4,45$ (вещество Ib, R² = H), достигая минимума в случае наиболее электроотрицательного заместителя C(O)CCl₃ в соединении Iз ($\lambda_{\max} = 315$ нм, lg $\epsilon = 3,89$), что сопровождается гипсохромным эффектом.

Аналогично названным закономерностям в спектрах хиноксалинов III, IV тетраметиленовая надстройка (соединение IV) практически не меняет спектра по сравнению с соответствующим изохинолином IIIa. Группа OCH₃ вызывает батохромный сдвиг K-полосы на 11 нм.

Для соединения IIIa, б и IV обнаружены явления галохромии. Так, например, при растворении вещества IIIб в 95% H₂SO₄ или 70% HClO₄ раствор приобретает темно-синюю окраску. Цвет галохромного раствора этого соединения зависит от разбавления: разбавление 1 : 1 (по объему) меняет окраску на светло-зеленую, 1 : 3 (3 части воды) дает оранжевый цвет. Другие концентрированные кислоты (азотная, фосфорная, соляная, трифторуксусная, уксусная) изменений такого рода не дают. Раствор вещества IIIб окрашен в них одинаково в малиновый цвет, сходный с цветом раствора соединений IIIa, IV. Последние окрашены в малиновый цвет во всех названных кислотах, включая 95% H₂SO₄ и 70% HClO₄.

УФ спектры хиноксалинов IIIa, б и IV, снятые в растворах 95% H₂SO₄ и при разбавлении, представлены в таблице 2. Сравнение спектров в метаноле (см. табл. 1) со спектрами в 95% H₂SO₄ показывает резкий батохромный сдвиг K-полосы под действием кислоты, а главное — прямое влияние группы OCH₃. Батохромный сдвиг для соединения IIIб по сравнению с веществами IIIa, IV составляет соответственно 156 и 151 нм, что сопровождается соответствующим гиперхромным эффектом.

Наблюдаемая галохромия связана, вероятно, с возможностью образования устойчивого катиона пирроло[2,3-*b*]хиноксалиния, в котором положительный заряд стабилизирован за счет делокализации по трем циклам общей ароматической системы. Если предположить, что группа OCH₃ в 95% H₂SO₄ полностью протонирована [13, 14], то возможность ее прямого полярного сопряжения с гетероароматическим катионом исключается, молекула должна иметь в своей структуре только положительные заряды. Образуется сложный катион, сольватированный H₂SO₄, дающий синюю окраску. При разбавлении водой уменьшается степень протонирования групп OCH₃, что сопровождается изменением степени сольватации и соответствен-

но поглощения. При этом исчезает соответствующая синей окраске полоса при 617 нм.

Спектры люминесценции хиноксалинов III, IV представляют собой широкие бесструктурные полосы (полуширина 70...80 нм), лежащие в видимой области спектра. Величины максимумов флуоресценции (λ_{\max}) и квантовых выходов (γ) относительно родамина 6Ж составляют для веществ IIIa,b и IV соответственно 484 нм (85%), 490 нм (90%) и 482 нм (80%).

Наличие флуоресцирующих свойств у соединений IIIa,b и IV подтверждает копланарность гетероароматического фрагмента их молекулы. Сравнительно большая величина стокова сдвига (больше 100 нм) показывает, что при возбуждении молекула претерпевает структурные изменения [15]. Группа ОСН₃ вызывает небольшой батофлорный сдвиг и увеличивает величину γ . Спектры соединений IIIa и IV, как и следовало ожидать, практически идентичны, так как тетраметиленовая цепочка не участвует в общем ароматическом π -сопряжении.

Как видно из приведенных данных, квантовые выходы изученных соединений достаточно велики. Следует учитывать, что среди конденсированных изохинолинов и фенантридинов люминофоры до настоящего времени не были известны. Это делает интересным дальнейшие поиски люминофоров в ряду названных гетероциклических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения сняты на приборе Specord M-40, во всех растворителях $c = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектры люминесценции записаны для тех же метанольных растворов, что и спектры поглощения, но при разбавлении раствора в 5 раз, т. е. в концентрации 10^{-5} моль/л.

Для получения спектров люминесценции использован спектрометр-монокроматор ДФС-24 с регистрирующим блоком ДВК-3. Возбуждение флуоресценции осуществлялось азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны возбуждения 337 нм. Квантовые выходы рассчитаны относительным методом по эталону — родамину 6Ж, абсолютный квантовый выход которого равен 95%. Относительная погрешность в измерении γ составляет 5...7%.

Чистоту веществ [8] контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон—хлороформ, 1 : 9, проявление в УФ свете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Михайловский А. Г., Вахрин М. И. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 963.
2. Михайловский А. Г., Вахрин М. И. // Енамины в органическом синтезе: Тез. Уральской конф. — Пермь, 1986. — С. 50.
3. Михайловский А. Г., Шкляев В. С., Александров Б. Б. // ХГС. — 1990. — № 6. — С. 808.
4. Sano T., Toda J., Kashiwaba N., Tsuda Y., Iitaka Y. // Heterocycles. — 1981. — Vol. 16. — P. 1151.
5. Sano T., Toda J., Tsuda Y. // Chem. Pharm. Bull. — 1983. — Vol. 31. — P. 356.
6. Sano T., Tsuda Y. // J. Synth. Org. Chem. Jap. — 1988. — Vol. 46. — P. 49.
7. Chawla A. S., Jackson A. H. // Natur. Prod. Rept. — 1989. — Vol. 6. — P. 55.
8. Михайловский А. Г., Шкляев В. С. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 946.
9. Мейсон С. Ф. // Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А. Р. Катрицкого. — М.: Химия, 1966. — С. 319.
10. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1985. — С. 94.
11. Клар Э. Полициклические углеводороды. — М.: Химия, 1971. — 455 с.
12. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. — М.: Издатинлит, 1957. — С. 159.
13. Арнетт Э. М. // Современные проблемы физической органической химии. — М.: Мир, 1967. — С. 246.
14. Джиллеспи Р. Дж., Робинсон Е. А. // Неводные растворители / Под ред. Т. Ваддингтона. — М.: Химия, 1971. — С. 184.
15. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984. — 336 с.