

С. А. Ямашкин, О. Б. Томилин^а, О. В. Бояркина^а

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СВЯЗИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ПИРРОЛОХИНОЛИНОВ

Методами квантовой химии исследованы молекулы пирролохинолинов линейного и ангулярного строения. Показано, что отличительные закономерности в электронных спектрах поглощения рассмотренных изомеров определяются различным характером сопряжения структурных фрагментов в линейных и ангулярных пирролохинолинах.

Ключевые слова: пирролохинолины, хромофоры, интенсивность полос поглощения, метод MNDO, метод Хюккеля, характеристические полосы поглощения, электронные спектры поглощения.

При синтезе пирролохинолинов на основе бензаминдолов возможно образование как линейных, так и ангулярных изомеров [1, 2]. Дальнейший прогресс в разработке новых способов получения пирролохинолинов в значительной степени зависит от методов идентификации структуры полученных соединений. Естественно, что возможно применение традиционных методов определения молекулярной структуры – микроволновой спектроскопии, РСА, электронографии, спектроскопии ЯМР ¹H, масс-спектроскопии. Однако использование прямых методов определения структуры, несмотря на технологический прогресс, требует достаточно больших материальных и временных затрат. Исследование электронных спектров поглощения (видимая и ультрафиолетовая области электронного спектра) ряда производных пирролохинолинов ангулярного и линейного строения с различными заместителями, полученных авторами [3], показало определенные закономерности, связывающие спектральные характеристики со строением исследуемых молекул.

В спектрах пирролохинолинов как линейного, так и ангулярного строения в основном наблюдаются 3 максимума (электронные спектры поглощения пирролохинолинов измерялись в этаноле на спектрофотометрах Cary-219, Spereord в интервале длин волн 200–400 нм). При этом следует отметить, что для линейных пирролохинолинов интенсивность первой коротковолновой полосы поглощения всегда меньше второй, для ангулярных же – наоборот. Интенсивность максимумов, лежащих в длинноволновой области, для любых изомеров всегда меньше интенсивности полос поглощения, рассмотренных выше. Доказательство объективного характера природы этих закономерностей может дать основу для обоснования экспресс-способа установления структуры синтезированных пирролохинолинов различного строения с помощью электронной спектроскопии.

Полосы поглощения в спектрах пирролохинолинов обусловлены наличием в структуре таких сильных хромофоров, как пиррол, пиридин и бензол. В связи с этим в настоящей работе для интерпретации характеристического поведения спектров линейных и ангулярных изомеров пирролохинолинов изучено взаимодействие этих хромофорных фрагментов в молекулярной системе.

Закономерности характеристических спектров пиррола, пиридина, бензола и их ароматических производных исследованы достаточно подробно [4–8].

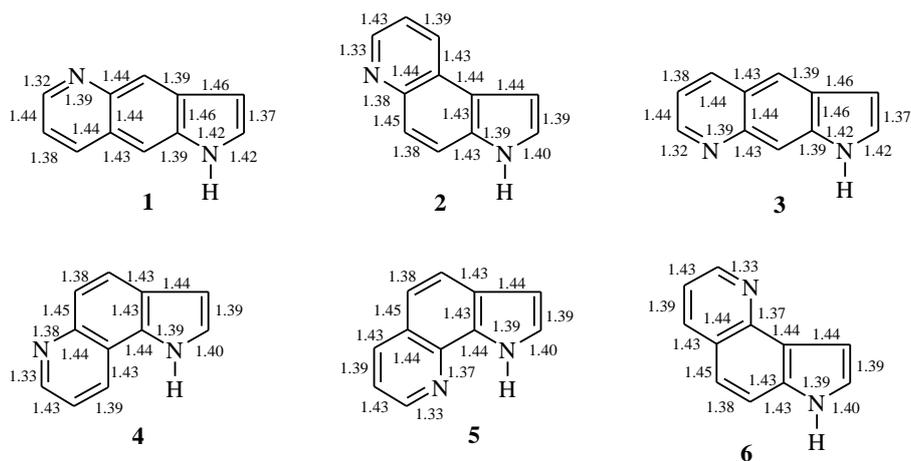
На основании анализа литературных данных, можно утверждать, что в спектрах линейных и ангулярных изомеров пирролохинолинов характеристическое поглощение в интервале 200–240 нм обусловлено таким хромофором, как пиррол, в интервале 260–310 нм – пиридином, в интервале 340–380 нм – бензольным кольцом. Естественно предположить, что различие в спектрах линейных и ангулярных пирролохинолинов определяется различным характером взаимодействия этих хромофоров.

Результаты расчета серии производных пирролохинолинов линейного и ангулярного строения с различными заместителями в рамках метода MNDO с полной оптимизацией геометрии позволили сделать следующие выводы:

1) Все молекулы пирролохинолинов представляют собой плоские структуры;

2) ВЗМО и НСМО, а также ряд молекулярных орбиталей, лежащих по энергии ниже НСМО и выше ВЗМО, относятся к π -типу. Так как именно характеристики этих орбиталей определяют спектральные свойства исследуемых молекул, то можно утверждать, что основную роль в формировании спектров поглощения пирролохинолинов играет π -электронная система каркасов, а заместители оказывают только корректирующее влияние.

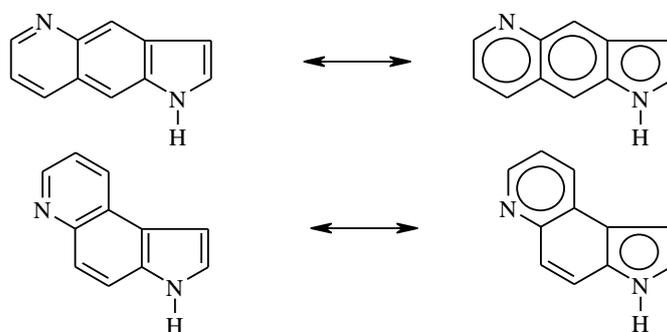
В связи с изложенным выше, объяснение характеристического поведения электронных спектров поглощения линейных и ангулярных изомеров пирролохинолинов рассматривалось на основе следующих модельных систем:



Как известно из литературы (см., например, [7]), степень сопряжения в молекуле во многом определяет структуру электронного спектра поглощения. В качестве количественной меры степени сопряжения можно использовать энергию резонанса $E_{рез.}$, оценивающую взаимодействие изолированных двойных связей и неподеленных электронных пар. Значения $E_{рез.}$ для модельных систем **1–6**, рассчитанные в рамках простого метода Хюккеля [9, 10] с параметрами для гетероатомов из данных работ [11], показывают, что значения энергии резонанса рассмотренных модельных пирролохинолинов достаточно близки между собой (различие не превышает 2%). Таким образом, характеристики π -электронной системы линейных и угловых модельных пирролохинолинов в случае наиболее оптимальных условий взаимодействия электронов практически не различаются и, следовательно, не объясняют причины проявления закономерностей в структуре измеряемых спектров.

Обратимся к анализу возможных причин указанного выше результата. Метод Хюккеля, являясь чисто топологическим в своей основе, неявно предполагает существование в ароматических системах незначительного альтернирования длин связей в резонансных структурах, которое обеспечивает действительно оптимальные условия для взаимодействия двойных связей и образования объединенной π -электронной системы. Структурные отклонения от стандартных, реализующиеся в реальных линейных и угловых изомерах пирролохинолинов, по-видимому, являются причиной изменения характера взаимодействия двойных связей и неподеленных электронных пар. Для выяснения структурных особенностей выбранных модельных систем **1–6** в рамках метода MNDO-PM3 для них найдена оптимизированная геометрия.

Как следует из приведенной выше схемы, значения длин связей C–C и C–N в пиридиновом и пиррольном фрагментах линейных и угловых пирролохинолинов в общем случае достаточно близки между собой. Но в бензольном кольце угловых пирролохинолинов углеродная связь, соединяющая пиррольный и пиридиновый фрагменты, существенно больше аналогичной связи в линейных системах (1.39 и 1.44 Å соответственно). Можно утверждать, что при угловой конденсации пиридинового кольца нарушается альтернирование длин связей в бензольном фрагменте, что препятствует образованию π -электронной системы, охватывающей все атомы общего каркаса. Учитывая реальную структуру линейных и угловых изомеров пирролохинолинов, характер реализуемого в них сопряжения можно представить схемой:



Для ангулярных пирролохинолинов, представленных структурой взаимодействующих пиррола и пиридина, $E_{рез.} \sim 1.52-1.53\beta$. Энергия резонанса же для линейных модельных систем колеблется в интервале $5.48-5.49\beta$. Структурные различия линейных и ангулярных модельных молекул порождают существенные различия в характеристиках образующейся π -электронной системы, что, естественно, должно проявляться в спектральных свойствах изомеров пирролохинолинов.

В связи с этим можно утверждать, что для пирролохинолинов с линейным сочленением колец УФ спектры обусловлены свойствами системы сопряженных хромофоров, и поэтому в качестве модели для интерпретации спектров может служить спектр молекулы антрацена.

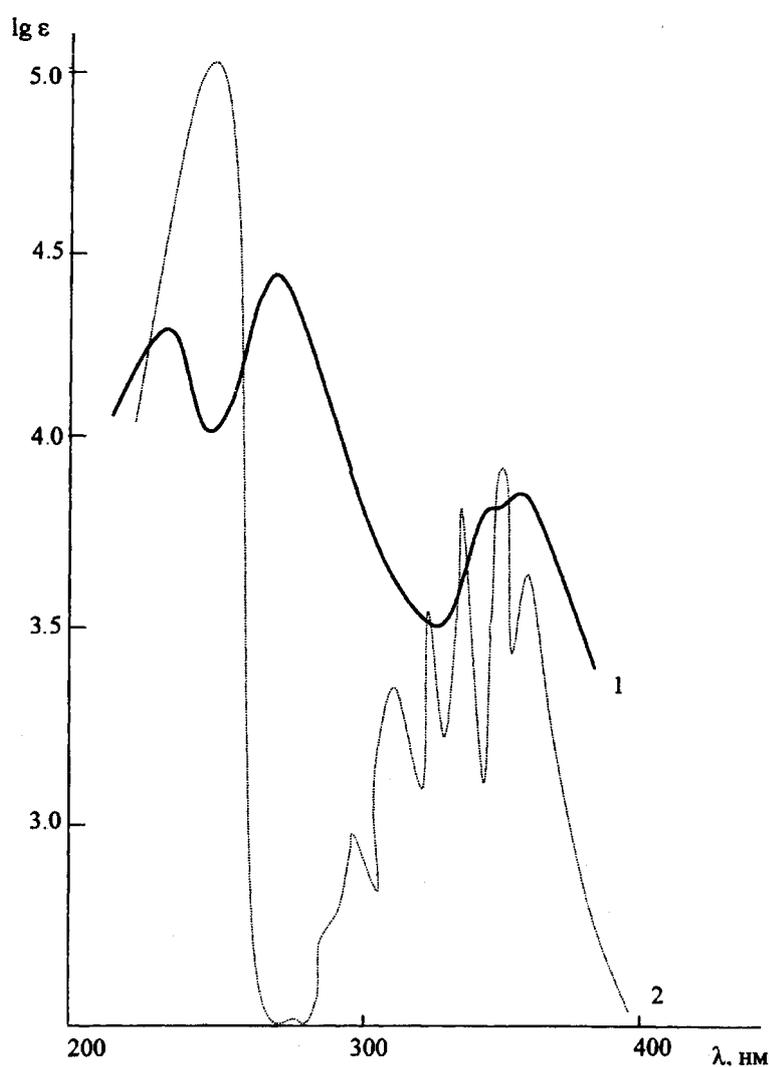


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 1 – 2,3,6,8,9-пентаметилпирроло-1H-[2,3-g]-хинолина; 2 – антрацена

Как показано на рис. 1, β -полосой, отличающейся очень высокой интенсивностью в спектрах конденсированных полициклических ароматических углеводородов, в спектрах линейных пирролохинолинах является полоса поглощения при λ 260–310 нм. Таким образом, это объясняет увеличение интенсивности второй из двух коротковолновых полос по сравнению с первой, которая определяется электронными переходами в пиррольной части молекулы.

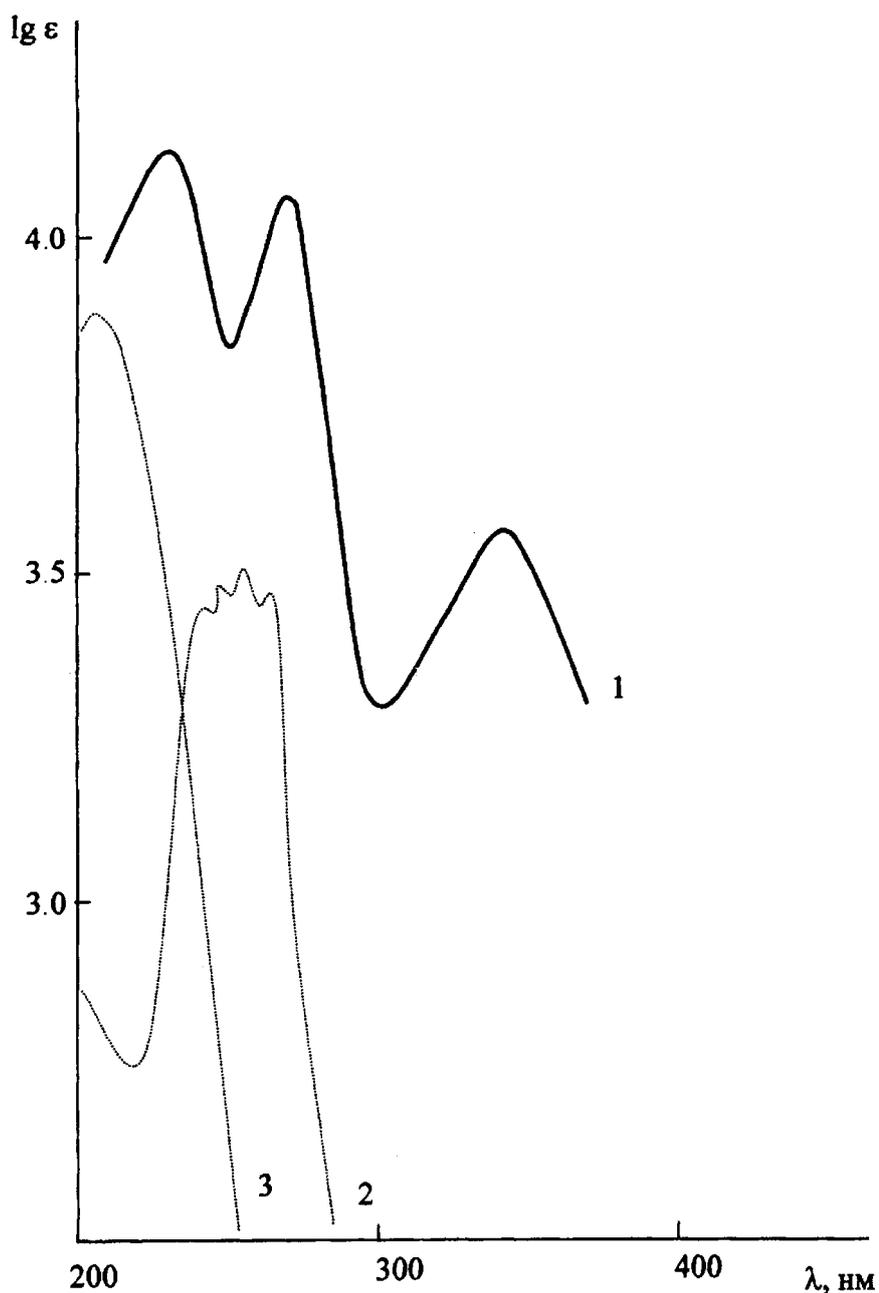


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 1 – 1,2,4,7,9-пентаметилпирроло-3H-[3,2-f]-хинолина; 2 – пиридина; 3 – пиррола

Для ангулярных пирролохинолинов УФ поглощение по существу представляет собой наложение поглощений, обусловленных отдельными хромофорами – пирролом и пиридином (см. рис. 2), и закономерности в изменениях интенсивностей двух первых полос поглощения в спектрах объясняются соотношением интенсивностей характеристических полос в спектрах пиридина и пиррола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. А. Ямашкин, И. В. Трушков, О. Б. Томилин, И. И. Терехин, М. А. Юровская, *ХГС*, 1223 (1998).
2. С. А. Ямашкин, М. А. Юровская, *ХГС*, 1587 (2001).
3. С. А. Ямашкин, Дис. докт. хим. наук, Москва, 1998, 302.
4. Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская, *Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии*, Мир, Москва, 1979, 240.
5. Э. Штерн, К. Тиммонс, *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии*, Мир, Москва, 1974, 296.
6. О. В. Свердлова, *Электронные спектры в органической химии*, Химия, Ленинград, 1973, 242.
7. Д. Браун, *Спектроскопия органических веществ*, Мир, Москва, 1992, 300.
8. Дж. Бранд, Г. Эглинтон, *Применение спектроскопии в органической химии*, Мир, Москва, 1967, 280.
9. Э. Стрейтвизер, *Теория молекулярных орбиталей*, Мир, Москва, 1965, 580.
10. Дж. Робертс, *Расчеты по методу молекулярных орбиталей*, Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1963, 151.
11. Б. Пюльман, А. Пюльман, *Квантовая биохимия*, Мир, Москва, 1965, 624.

Мордовский государственный педагогический институт, Саранск 430007, Россия

Поступило в редакцию 10.04.2001

^a*Мордовский государственный университет, Саранск 430033, Россия
e-mail: balsamovau@mrsk.ru*