

А. Д. Рошаль, О. Муньос^а, Т. В. Сахно, М. Т. Буадон^а

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ БОРАНОВ С 3-ГИДРОКСИФЛАВОНОМ

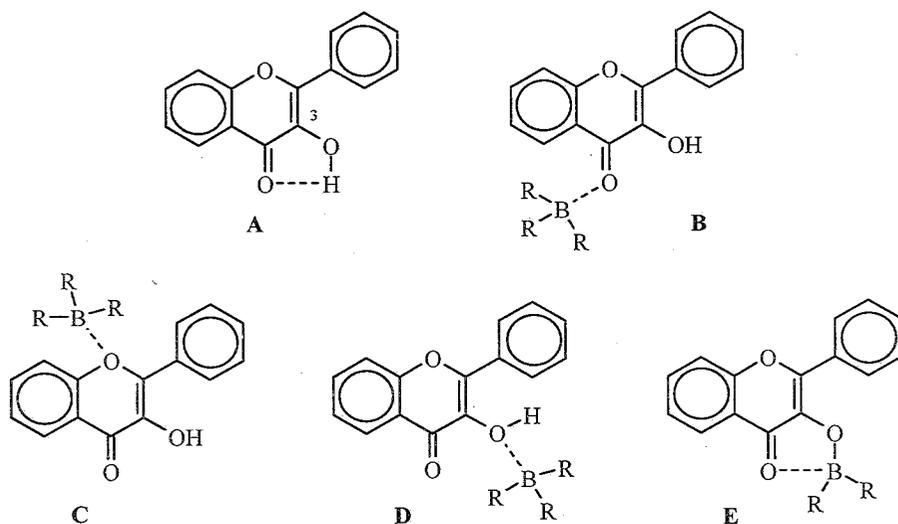
На основании анализа спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ИК и электронной спектроскопии, а также результатов квантово-химических расчетов сделано заключение о структуре комплексов флавонола и боранов различного строения. Обнаружено, что во всех комплексах, независимо от структуры и акцепторной способности боранов, образование донорно-акцепторной связи происходит между атомами бора и кислорода карбонильной группы флавонола. Несмотря на понижение электронодонорной способности атома кислорода карбонильной группы после образования связи с атомом бора, вероятным является сохранение водородной связи между карбонилем и 3-гидроксигруппой флавонола. Показано, что карбонильная группа флавонола обладает меньшей электронодонорной способностью, чем аналогичная группа алифатических и ароматических кетонов.

Ключевые слова: бораны, комплексы флавонолов, флавонол, спектроскопия ЯМР флавонов, ИК и электронная спектроскопия флавонолов.

Производные 3-гидроксифлавонона (флавонолы) (схема) используются как аналитические реагенты для определения концентрации Sc^{3+} , Ga^{3+} , Th^{3+} [1, 2] и являются перспективными реагентами для анализа щелочно-земельных металлов. Исследуя взаимодействие флавонолов с ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} , мы обнаружили, что в зависимости от размера последних могут образовываться комплексы двух типов – хелаты и, так называемые, «внешние» комплексы [3, 4]. В последнем случае, донорно-акцепторная связь возникает между ионом металла и "внешней" электронной парой атома кислорода карбонильной группы, не связанной внутримолекулярной водородной связью с 3-гидроксигруппой.

Комплексы флавонолов обладают интересными спектральными свойствами, однако их изучение в ряде случаев не может быть осуществлено. Это обусловлено тем, что металло-комплексы присутствуют в растворах только при достаточно высоких концентрациях ионов металлов и не могут быть получены в кристаллическом виде. Кроме того, образование этих комплексов возможно лишь в некоторых полярных растворителях, где растворяются соли соответствующих ионов-акцепторов.

В силу указанных причин, мы попытались синтезировать другие комплексы флавонолов сходного строения, в качестве молекул-акцепторов для таких комплексов используя бораны. Согласно литературным данным комплексы с производными бора более устойчивы [5], чем металло-комплексы, и могут быть выделены в кристаллическом состоянии [6]. Кроме того, размеры молекулы акцептора и акцепторную способность атомов бора можно легко варьировать, применяя ряды боранов с разными заместителями.



Возможные структуры комплексов боранов с флавонами

Для синтеза комплексов нами были использованы бораны, имеющие как донорные, так и акцепторные заместители различного размера: трифторид и трихлорид бора BF_3 , BCl_3 , трифенилборан BPh_3 и триизопробилборат $\text{B}(\text{OPr-}i)_3$. Полученные вещества растворимы в средах различной полярности и устойчивы как в растворах, так и в кристаллическом состоянии. Поскольку с ионами металлов флавонолы образовывали комплексы двух типов, первоначальной задачей наших исследований было определение структуры полученных боросодержащих комплексных соединений.

В данной работе описано получение комплексов незамещенного флавонола с боранами, а также исследование строения этих соединений с помощью электронной, ИК, ЯМР спектроскопии и квантово-химических методов.

Обсуждение результатов

Как следует из структуры флавонола **A**, в молекуле этого вещества есть три различных центра, способных к образованию химических связей с боранами. Это атомы кислорода в карбонильной и гидроксильной группах, а также мостиковый атом кислорода в пирановом цикле. Все атомы кислорода имеют вакантные электронные пары и потенциально могут образовывать донорно-акцепторную связь с атомом бора **B-D**. Кроме того, возможны замещение атома водорода в гидроксигруппе и образование циклических комплексов с внутримолекулярной донорно-акцепторной связью (структура **E**).

Сведения о соединениях, имеющих строение **B-D** в литературе отсутствуют. Образование комплексов типа **E** с трифторидом бора при комнатной температуре описано в случае производных дезоксибензоина [7]. Замещение водорода фрагментом BX_2 и образование циклических

Рассчитанные энтальпии образования комплексов флавонола с боранами для гипотетических структур В–Е

Комплексы	ΔH_f , ккал/моль			
	В	С	Д	Е
BF_3	-315.14	-301.55	-298.50	-232.78
BCl_3	-132.53	-108.40	-124.75	-107.94
BPh_3	54.70	57.02	59.08	12.87
$\text{B(OPr-}i\text{)}_3$	-266.31	-247.10	-262.76	-205.87

комплексов наблюдается, по-видимому, когда фрагмент BX_2 замыкает шестичленный цикл. Этим можно объяснить сообщения о комплексах типа **Е** в случае 2-гидроксиспиритов, 5-гидроксифлавонов [8], производных ацетилбензоилметана [9]. В случае, если замыкание не приводит к образованию шестичленного цикла, для замещения атома водорода в реакции с трифторидом бора необходимы более жесткие условия [10].

Структуру полученных комплексов определяли в два этапа. На первом теоретическом этапе была сделана оценка оптимальной геометрии молекул, рассчитаны локализации электронной плотности и термодинамических характеристик комплексных соединений с использованием квантово-химических методов. Вторым этапом включал спектральные исследования синтезированных продуктов и выбор наиболее вероятной структуры комплексов на основе анализа полученных экспериментальных данных.

Как показали расчеты оптимальной геометрии и термодинамических характеристик изомерных структур типа **В**, **С** и **Д**, меньшее значение энтальпии образования, а, значит, и большую устойчивость, имеют комплексы типа **В**, в которых бораны образуют донорно-акцепторную связь с атомом кислорода карбонильной группы (табл. 1). Аналогичный вывод можно сделать на основе анализа значений зарядов на атомах кислорода молекулы флавонола: атом кислорода карбонильной группы имеет более отрицательный заряд (-0.319), чем мостиковый атом кислорода пиридинового цикла (-0.128) и атом кислорода гидроксигруппы (-0.247), поэтому электрофильная атака молекул борана по карбонильной группе является более вероятной.

Осуществить теоретический анализ сравнительной устойчивости структур **В** и **Е** не представляется возможным из-за различия в их химическом составе, поэтому для окончательного определения строения комплексов флавонола с боранами нами были использованы методы ЯМР, ИК и электронной спектроскопии.

Анализ спектров ЯМР ^1H комплексов флавонола позволил однозначно исключить из рассмотрения циклическую структуру типа **Е**: в спектрах всех комплексов имеется пик водорода гидроксильной группы, расположенный в области слабых полей относительно пика аналогичного лиганда (табл. 2).

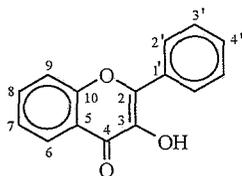
Спектральные характеристики комплексов флавонола и боранов

Комплекс	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., 3-гидроксигруппы	ИК спектр, ν , cm^{-1}			
		$>\text{C}=\text{O}$	$\text{O}-\text{H}$	$\text{B}\rightarrow\text{O}$	$\text{B}-\text{R}$ в боранах
Флавонол	7.12	1628	3210	—	—
Комплекс флавонола с BF_3	7.44	1622	3223	1432	1070, 1177 ($\text{B}\rightarrow\text{F}$)
BCl_3	7.84	1618	3220	1431	754, 778, 790 ($\text{B}\rightarrow\text{Cl}$)
BPh_3	7.34	1620	3243	1441	1470, 1194, 702 ($\text{B}\rightarrow\text{Ar}$)
$\text{B}(\text{OPr}-i)_3$	7.62	1622	3222	1470	1194, 817 ($\text{B}\rightarrow\text{O}$)

Полосы гидроксигруппы наблюдаются и в ИК спектрах комплексов. Они смещены в область высоких частот относительно аналогичной полосы незамещенного флавонола. Небольшие сдвиги и значительная ширина пиков говорят, по нашему мнению, о частичном сохранении в комплексах внутримолекулярной водородной связи между карбонильной группой и гидроксилком.

Анализ спектральных данных позволяет сделать выводы и об относительной устойчивости структур типа **B**, **C** и **D**. Так, косвенные заключения о структуре образовавшихся комплексов можно сделать путем сравнения направлений смещений пиков в спектрах ЯМР ^{13}C с изменениями зарядов на атомах пиринового цикла в процессе комплексообразования. В случае образования структуры **C**, согласно расчетам, должно происходить увеличение электронной плотности на атоме $\text{C}2$ пиринового цикла и уменьшение электронной плотности на атоме $\text{C}5$. Следовательно, атом $\text{C}2$ в комплексе типа **C** должен быть экранирован больше, чем в свободном лиганде, а атом $\text{C}5$, наоборот, более дезэкранирован. В этом случае, при образовании комплекса **C** пик атома $\text{C}2$ должен смещаться в область сильных, а пик атома $\text{C}5$ — в область слабых полей. При образовании комплексов типа **B** или **D** изменение электронной плотности на этих атомах имеет противоположный характер, и сдвиг соответствующих пиков будет противоположным предсказанному для структуры **C**. Как следует из табл. 3, во всех комплексах пик атома $\text{C}2$ смещается в область слабых полей, а пик атома $\text{C}5$ — в область сильных полей, что соответствует комплексам типа **B** и **D**. Таким образом, сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных позволяет отдать предпочтение структурам **B** и **D**.

Более четкие заключения позволяют дать методы колебательной и электронной спектроскопии. Сравнение ИК спектров свободного флавонола и флавонола-лиганда показывает, что комплексообразование приводит к некоторому смещению полосы карбонила в область низких частот. Этот факт свидетельствует об участии карбонильной группы в образовании донорно-акцепторной связи с боранами и, таким образом, подтверждает предположение о том, что комплексы имеют структуру типа **B**.

Отнесение пиков в спектрах ЯМР ^{13}C флавонола и его комплексов с боранами

	2	3	4	5	6	7
—	145.0	136.6	173.6	120.7	125.5	124.6
BF_3	156.1	144.9	173.5	114.3	132.9	124.7
BCl_3	156.4	142.8	173.1	114.3	133.8	125.0
BPh_3^*	155.5	138.5	173.6	118.5	—	—
$\text{B(OPr-}i\text{)}_3$	156.1	143.5	173.7	114.6	131.2	124.7

	8	9	10	1'	2', 6'	3', 5'	4'
—	133.7	118.3	155.5	131.1	127.8	128.7	130.3
BF_3	136.4	118.9	150.0	128.7	129.3	127.3	128.5
BCl_3	137.3	119.2	152.0	128.0	129.6	129.0	128.0
BPh_3^*	—	115.4	145.0	—	—	—	—
$\text{B(OPr-}i\text{)}_3$	133.8	114.6	145.1	129.4	129.2	128.3	125.6

* Положение пиков атомов С 6–8 и 1'–6' невозможно определить из-за наложения пиков атома С в бензольных кольцах трифенилборана.

Различия в электронном строении флавонола и комплексов **B–D** в основном и возбужденном состояниях обуславливают разные спектральные проявления процесса комплексообразования в спектрах поглощения. Так, появление донорно-акцепторной связи между боранами и карбонильной группой (комплекс **B**) приводит к увеличению смещения электронной плотности с бокового фенильного цикла на бензопириновый фрагмент при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ и появлению нового электронного перехода с межфрагментным переносом заряда. В спектрах поглощения это проявляется в виде образования новой длинноволновой полосы поглощения или кажущегося смещения длинноволновой полосы поглощения в красную область. Образование донорно-акцепторной связи между бораном и атомом кислорода гидроксильной группы (комплекс **D**) или мостиковым атомом кислорода в пириновом цикле (комплекс **C**) приводит к нарушению передачи эффекта сопряжения в цепи боковой фенил–двойная связь–карбонил в пириновом фрагменте и, следовательно, к противоположному эффекту – гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения. Согласно расчетам электронных спектров поглощения, образование комплекса типа **B** должно приводить к смещению полосы лиганда в длинноволновую область примерно на $2570\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, а образование комплексов **C** и **D** к

Пики ЯМР ^{11}B свободных и связанных в комплекс с флавонолом боранов.
Спектрально-абсорбционные характеристики комплексов боранов

	ЯМР ^{11}B , δ , м. д.			Поглощение*, cm^{-1}	
	комплекс	своб. боран	$\Delta\delta^{**}$	ν_{abs}	$\Delta\nu_{abs}$
BF_3	8.0	41.8 [8]	33.8	26180	3220
BCl_3	15.3	41.9	26.6	25000	4400
BPh_3	11.1	30.0	18.9	24040	5360
B(OPr-i)_3	11.0	18.1	7.1	24670	4730

* Спектры поглощения измерены в ацетонитриле. $\Delta\nu_{abs}$ – смещение длинноволновой полосы поглощения комплекса по сравнению с аналогичной полосой свободного флавонола.

** $\Delta\delta$ – смещение пика борана за счет комплексообразования.

гипсохромному сдвигу полосы на 1200–2000 cm^{-1} . Согласно экспериментальным данным, приведенным в табл. 4, комплексообразование со всеми боранами приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения, что однозначно свидетельствует об образовании комплекса **B**.

Электронодонорная способность флавонола как лиганда была оценена с помощью спектроскопии ЯМР ^{11}B . Свободные бораны, в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей у атома бора (σ -составляющая) и от наличия π -связывания между атомом бора и соседними атомами, имеют пики от 18 до 40 м. д. Образование комплекса приводит к исчезновению плоской структуры боранов и уменьшению экранирующего влияния π -составляющей, в то время как дополнительное экранирование достигается за счет образования связи с электронодонорной карбонильной группой. Для трифторидов и трихлоридов, в которых атом бора имеет наиболее сильные акцепторные свойства, относительное смещение пика атома ^{11}B в спектре при образовании комплексов с флавонами достигает соответственно 33.8 и 26.6 м. д. Смещения пиков ^{11}B в спектрах более слабых акцепторов – трифенилборана и триизопропилбората, соответственно, 18.9 и 7.1 м. д. Большие различия в $\Delta\delta$ ^{11}B говорят о том, что бораны с различной электроакцепторной способностью приводят к разным по глубине изменениям электронного строения лиганда, что, в свою очередь, должно проявляться в электронных спектрах поглощения и флуоресценции комплексных соединений. Тем не менее, в отличие от комплексов боранов с диэтиловым эфиром (δ ^{11}B = -0.73 м. д. для BF_3), насыщенными и цепочными ненасыщенными кетонами (δ ^{11}B = -0.9 – +1.8 м. д.) и метанолом (δ ^{11}B = -0.74 м. д. для BF_3) [11], пики ^{11}B в спектрах комплексов флавонолов находятся в интервале ~8–15 м. д. (табл. 4), что свидетельствует о том, что донорная способность флавонола более низкая, чем насыщенных спиртов, кетонов и эфиров.

На основании спектральных и теоретических исследований можно сделать следующие выводы: независимо от размера молекул и акцепторных свойств боранов, комплексы последних имеют одинаковое строение. Донорно-акцепторная связь образуется между атомом бора и атомом кислорода карбонильной группы флавонола, таким образом, по строению комплексы боранов соответствуют "внешним" комплексам флавонолов с ионами щелочно-земельных металлов. Несмотря на понижение электронодонорной способности атома кислорода карбонильной группы после образования связи с атомом бора, вероятным является также сохранение водородной связи между карбонилем и гидроксильной группой флавонола. Флавонол обладает более низкой электронодонорной способностью, чем насыщенные и цепочные ненасыщенные кетоны. Комплексообразование вызывает значительные изменения в электронной оболочке лиганда, что приводит к различиям в электронных спектрах комплексных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{11}B зарегистрированы на спектрометре Bruker 200 (ЯМР ^1H – 200, ^{13}C – 50, ЯМР ^{11}B – 64 МГц, относительно эфирата трифторида бора), растворитель дейтерированный хлороформ. ИК спектры получены на Фурье-спектрофотометре Perkin-Elmer 1760X в таблетках KBr, спектры поглощения – на спектрофотометре Hitachi U3210. Для спектроскопии и синтеза использованы растворители, флавонол и производные борана фирмы Aldrich. Энтальпии образования, заряды на атомах и теоретические спектры поглощения рассчитаны методом AM1 по программе MORAC 6.0 [12, 13]. Конфигурационный состав при расчете спектров поглощения – 20×20 .

Комплекс флавонола и трифторборана. К 0.05 моль насыщенного раствора флавонола в обезвоженном дихлорметане по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество эфирата трифторида бора. Раствор приобретал ярко-желтую окраску. Затем, при постепенном упаривании раствора на две трети объема, в осадок выпадали желтые кристаллы комплекса. Осадок отделяли от маточного раствора, сушили и перекристаллизовывали из обезвоженного дихлорметана. Выход 85%, т. пл. 240–241 °С (с разл.). Найдено, %: С 58.64; В 3.50. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{BF}_3$. Вычислено, %: С 58.87; В 3.53.

Комплекс флавонола и трихлорборана. К насыщенному раствору флавонола добавляли раствор трихлорида бора в дихлорметане (коммерческий продукт). Объем последнего раствора добавляли так, чтобы молярное соотношение трихлорид бора–флавонол составляло 1.2 : 1. Ярко-желтые кристаллы образуются уже при смешении растворов. Полученную смесь упаривали на две трети, кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из обезвоженного дихлорметана. Выход 92%, т. пл. <300 °С. Найдено, %: С 50.55; В 3.11. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{BCl}_3$. Вычислено, %: С 50.69; В 3.04.

Комплекс флавонола и триизопроксиборана. В атмосфере аргона к насыщенному раствору флавонола в обезвоженном дихлорметане (0.05 М) приливали эквимолярное количество изопропилбората. Раствор упаривали до начала кристаллизации, затем охлаждали. Светло-желтые кристаллы перекристаллизовывали из дихлорметана, выход 56%. Т. пл. 180–181 °С (с разл.). Найдено, %: С 67.80; В 2.51. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{B}(\text{OPr-}i)_3$. Вычислено, %: С 67.62; В 2.54.

Комплекс флавонола и трифенилборана. В атмосфере аргона к суспензии флавонола (0.05 М) в обезвоженном дихлорметане добавляли эквимолярное количество трифенилборана, затем растворитель упаривали. Образовавшуюся коричневую смолу экстрагировали в аппарате Сокслета 25 мл циклопентана в атмосфере аргона. Раствор комплекса в циклопентане упаривали в 10 раз, ярко-желтый осадок перекристаллизовывали из циклопентана. Выход 86%. Т. пл. 242–244 °С. Найдено, %: С 82.60; В 2.32. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{BPh}_3$. Вычислено, %: С 82.51; В 2.25.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Indicators*, Ed. E. Bishop, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, 1972.
2. Z. Marczenko, *Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastkow*, Naukowo-Techniczne Wyd., Warszawa, 1968.
3. A. D. Roshal, A. V. Grigorovich, A. O. Doroshenko, V. G. Pivovarenko, A. P. Demchenko, *J. Phys. Chem.*, **A**, **102**, 5907 (1998).
4. A. D. Roshal, A. V. Grigorovich, A. O. Doroshenko, V. G. Pivovarenko, A. P. Demchenko, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **127**, 89 (1999).
5. J. J. Gajewski, P. Ngermeesri, *Org. Lett.*, **2**, 2813 (2000).
6. M. T. Reetz, M. Hüllmann, W. Massa, S. Berger, P. Rademacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2405 (1986).
7. S. Balasubramanian, D. L. Ward, M. G. Nair, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 567 (2000).
8. D. Rochal, V. G. Mitina, V. D. Orlov, O. A. Ponomariov, *Polyphenol Communications*, Bordeaux, 1996, 147.
9. G. Görlitz, H. Hartmann, V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, in *Abstracts of XVIIIth International Conference on Photochemistry*, Warsaw, Poland, 1997, O5.1
10. F. Umland, E. Hohaus, K. Brodte, *Chem. Ber.*, **106**, 2427 (1973).
11. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
12. V. Lobanov, MOPAC 6.0 program, Florida University, 1996.
13. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).

Отдел физико-органической химии НИИ химии
при Харьковском национальном университете
им. В. Н. Каразина, Харьков 61077, Украина
e-mail: Alexandre.D.Rochal@univer.kharkov.ua

Поступило в редакцию 06.03.2001

^aUniversité Paul Sabatier,
Toulouse 31062, France
e-mail: pom@gdp.ups-tlse.fr