

УДК 547.835

ВЗАЄМОДІЯ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ ЦИКЛОПЕНТА[С]ХІНОЛІНІЮ З КОНДЕНСОВАНИМИ В РІЗНИХ ПОЛОЖЕННЯХ АРОМАТИЧНИМИ І НАСИЧЕНИМИ ЦИКЛАМИ З 5-АРИЛФУРФУРОЛАМИ

Боднарчук О.В.

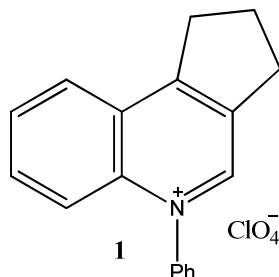
Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2. 76000 Івано-Франківськ, Україна
olesya_bodn@mail.ru

Взаємодією четвертинних солей циклопента[с]хінолінію з 5-арилфурфуролами отримано серію нових сполук з різними замісниками біля гетероатому в ароматичному і фурановому кільцях. Методами квантово-хімічних розрахунків вивчено вплив замісників на перерозподіл електронної густини та геометрію молекул. Виявлено залежність спектрів поглинання від цих замісників.

Ключові слова: циклопента[с]бензо[ф]хіноліни, ароматичні аміни, 5-арилфурфуроли, спектри поглинання.

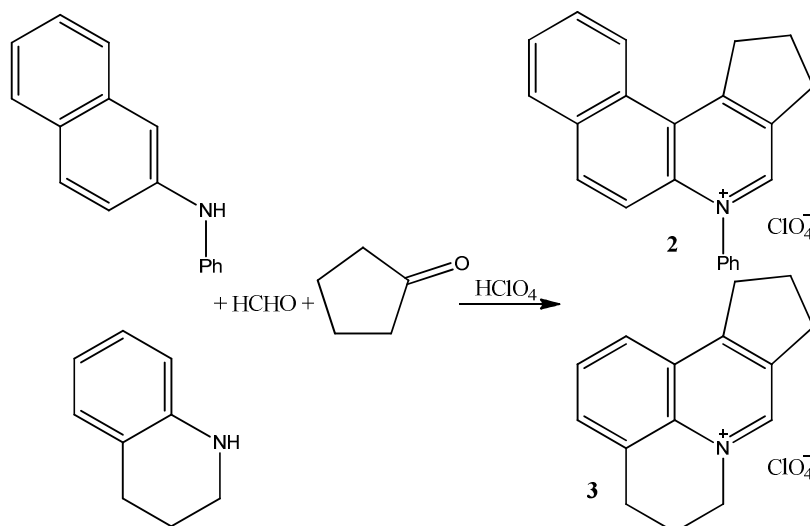
Похідні хінолінію відомі своєю високою біологічною активністю [1], люмінесцентними властивостями [2]. Наявність в структурі хіноліну різних циклів може бути використано для вивчення впливу їх на електронну будову та біологічну активність хінолінового циклу.

Спосіб синтезу похідних хінолінію, що дозволяє вводити в структуру хіноліну циклопентанові кільце в положення [с], а також анельоване бензольне кільце в положення [f] та насичений шестичленний цикл у положенні [i] хінолінового циклу було описано нами раніше [3].



Сполуки **2** і **3** отримували взаємодією відповідних ароматичних амінів з формальдегідом і циклопентаном в суміші

бутанолу і нітробензену в кислому середовищі в одну стадію:

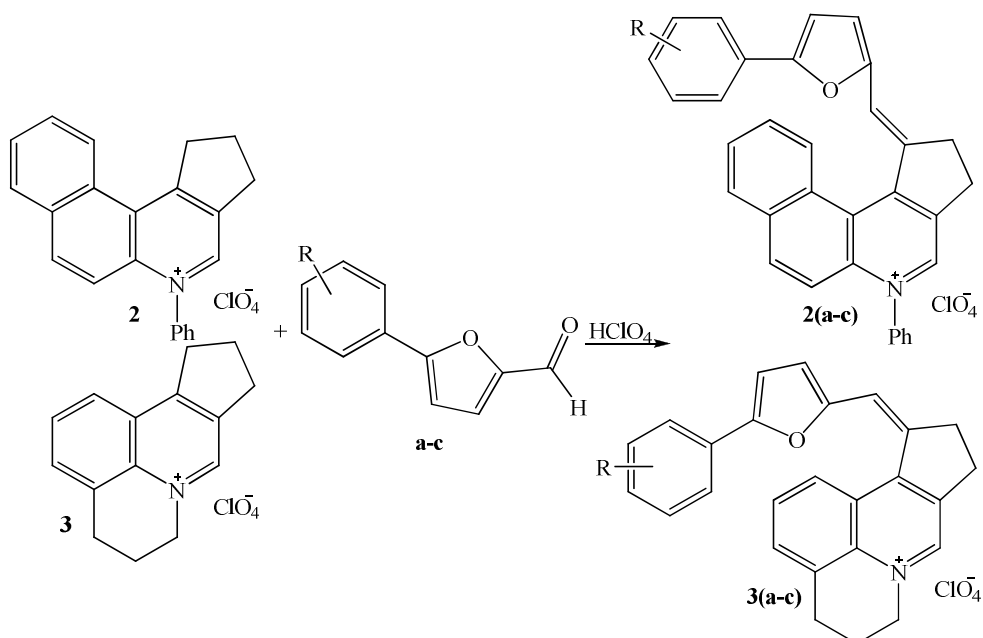


Наявність додаткового ароматичного кільця в хіноліновому циклі сполуки **1** та насиченого шестичленного циклу біля атома N сполуки **2** робить ці сполуки зручними моделями для вивчення впливу різних циклів в хіноліновому ядрі на реакції циклоконденсації та взаємодії з різними заміщеними альдегідами по активній метиленовій групі.

Успішне використання в реакції з циклопента[с]хінолінієвими солями альдегідів гетероциклічного ряду [4] значно

розширило межі її використання і дозволило одержувати сполуки, перспективні для біологічних досліджень.

Ми дослідили взаємодію солей **2-3** з похідними 5-арилфурфуролі. Введення в молекулу фурфуролі в положення 5 арильної групи замісників 4-NO₂, 4-Br, 2,5-Cl₂ приводить до стабілізації і деякого зниження активності альдегідної групи, що робить такі сполуки зручними реагентами. Встановлено, що при цьому утворюються сполуки **2 (a-c)**:



R = 4-NO₂ (a), 4-Br (b), 2,5-Cl₂(c).

Відомо, що в γ -положенні піридинового циклу таких сполук метиленові групи є активними в реакціях конденсації з ароматичними альдегідами. Надлишок електронної густини у положенні 1 циклопентанового кільця засвідчують і квантово-хімічні розрахунки четвертинних солей циклопента[с]хінолінію [5].

Моделювання геометрії та електронної будови синтезованих молекул проводили методом AM1; процедура оптимізації припинялася при досягненні градієнта енергії

0,01 ккал/моль. Ці розрахунки дозволили дослідити розподіл зарядів на атомах, енергію молекулярних орбіталей (енергетичних рівнів) та форму молекулярних орбіталей МО.

Катіони вихідних солей **1-3** є електроннедефіцитними системами і енергії їх енергетичних рівнів знаходяться набагато нижче рівнів альдегідів, які є електронозбалансованими системами, з якими вони вступають в реакцію, наприклад альдегід **b** (табл. 1).

Таблиця 1. Енергії граничних і близьких до них МО в еВ, розраховані напівемпіричним методом AM1.

Орбіталь	1	2	3	b	1b	2b
НВМО-4	-2,939	-2,849	-2,371	1,029	-2,814	-2,882
НВМО-3	-3,111	-3,16	-3,024	0,4966	-3,143	-3,093
НВМО-2	-3,387	-3,285	-3,27	-0,0414	-3,307	-3,27
НВМО-1	-4,169	-4,195	-4,264	-0,1039	-3,825	-3,992
НВМО	-5,142	-4,939	-5,24	-1,101	-5,127	-4,959
ВЗМО	-12,92	-12,19	-12,83	-9,075	-10,7	-10,63
ВЗМО+1	-13,2	-12,53	-13,65	-10,31	-11,82	-11,75
ВЗМО+2	-13,27	-13,11	-14,14	-10,51	-11,91	-11,87
ВЗМО+3	-13,55	-13,16	-15,25	-11,12	-12,67	-12,4
ВЗМО+4	-14,24	-13,54	-15,51	-11,18	-12,8	-12,78

Як показує розрахунок енергетичні рівні сполук **1** і **3** розташовуються на одному рівні та мають однакову форму МО (рис. 1) густіше розташування енергетичних рівнів сполуки **1** відбувається за рахунок високо розташованих енергетичних рівнів фенільної групи (ВЗМО-1 та ВЗМО-2). Подібна ситуація із вакантними орбіталями сполук **1** та **3**. В сполуці **2** додаткове ароматичне кільце, що спряжене з циклопента[с]хінолінієвим фрагментом подовжує систему спряжень і збільшує енергію заповнених орбіталей і меншим

чином впливає на енергію вакантних орбіталей, через малий вклад у формування вакантних орбіталей атомів додаткового ароматичного кільця. Таке розташування граничних та близьких до них енергетичних рівнів відбивається на формі спектрів поглинання цих сполук. Так спектри поглинання сполук **1** та **3** повинні бути практично однаковими, а смуги поглинання сполуки **2** зсунуті в більш довгохвильову область спектру оскільки зменшується різниця в енергіях між граничними орбіталями.

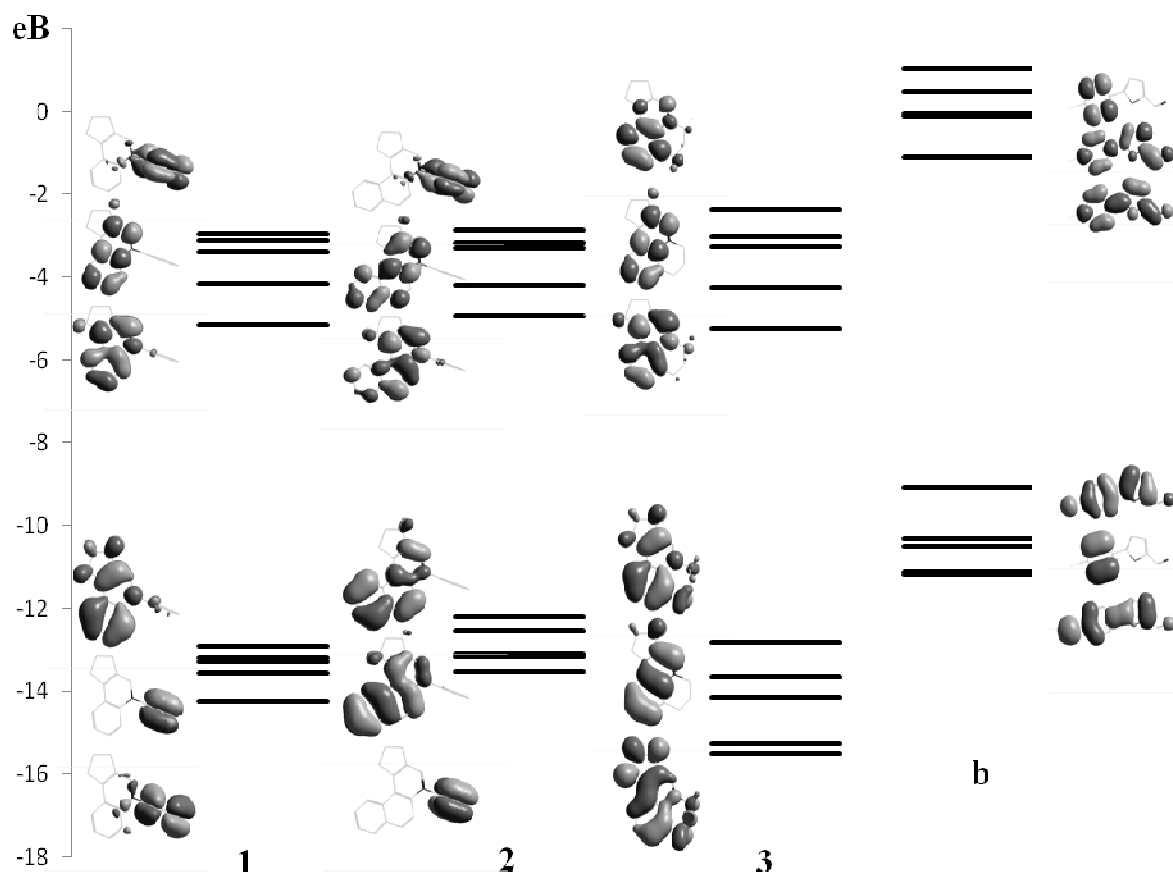


Рис 1. Енергетичні рівні та форма шести гарничних МО (HВМО+2, HВМО+1, HВМО, ВЗМО, ВЗМО–1, ВЗМО–2) вихідних солей **1–3** та альдегіду **b**.

Розподіл зарядів, розрахованих методом АМ1 в сполуках **1–3** показує незначну відмінність заряду на першому атомі карбону циклопентенового кільця по якому відбувається приєднання альдегідів. Заряд на цьому атомі карбону становить $-0,153$ в сполуці **1**, $-0,150$ в сполуці **2** та

$-0,153$ в сполуці **3**. Тому різна будова вихідних катіонів не повинна впливати на їх реакційну здатність в даній реакції, проте наявність додаткового ароматичного кільця в сполуці **2** створює додаткові стеричні затруднення при утворенні барвників.

Таблиця 2. УФ-спектри четвертинних солей циклопента[с]хінолінію.

№ сполуки	УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ)
1	210(3,46) 240(3,40) 330(2,65)
2	230(3,53) 245(3,49) 286(3,11)
2в	222(4,0); 300(3,5); 418(3,1); 514(3,4)
3	205 (3,95) 245(3,52) 265 (3,27)
3а	285(3,2); 363(3,2); 514(2,8)
3в	240(4,2); 317(3,3); 504(3,6)

У спектрах поглинання синтезованих речовин **2–3(a–c)**, порівняно зі спектрами вихідних солей **1–3**, появляється смуга при 514 нм. Відзначимо люмінесценцію циклопента[с]хінолінієвих солей з арилфурановими фрагментами **2–3(a–c)** під дією УФ-випромінювання, що робить їх цікавим об'єктом до вивчення електронної будови квантово-хімічними методами.

Сполуки **1–3(a–c)** містять довшу спряжену систему, що відображається на їх спектрах поглинання. Розрахунки енергетичних рівнів досліджуваних речовин дозволяють проаналізувати їх спектральні

характеристики, які залежать від електронних переходів та їх взаємодії.

Молекулярні орбіталі сполуки **2b** утворюються за рахунок взаємодії молекулярних орбіталей солі **2** та альдегіду **b**. Енергетичні рівні молекулярних орбіталей солі **2** знаходяться доволі низько і відповідно низько розташовані вакантні МО продукту **2b** є практично такими ж, як і у вихідній солі **2**, як за формою так і за енергією. НВМО солі **2** має невеликий коефіцієнт на першому атомі циклопентанового кільця, тому незначно взаємодіє з π -орбітальми вихідного альдегіду, в результаті чого енергія НВМО сполуки **2b** є дещо нижчою ніж в сполуці **2**.

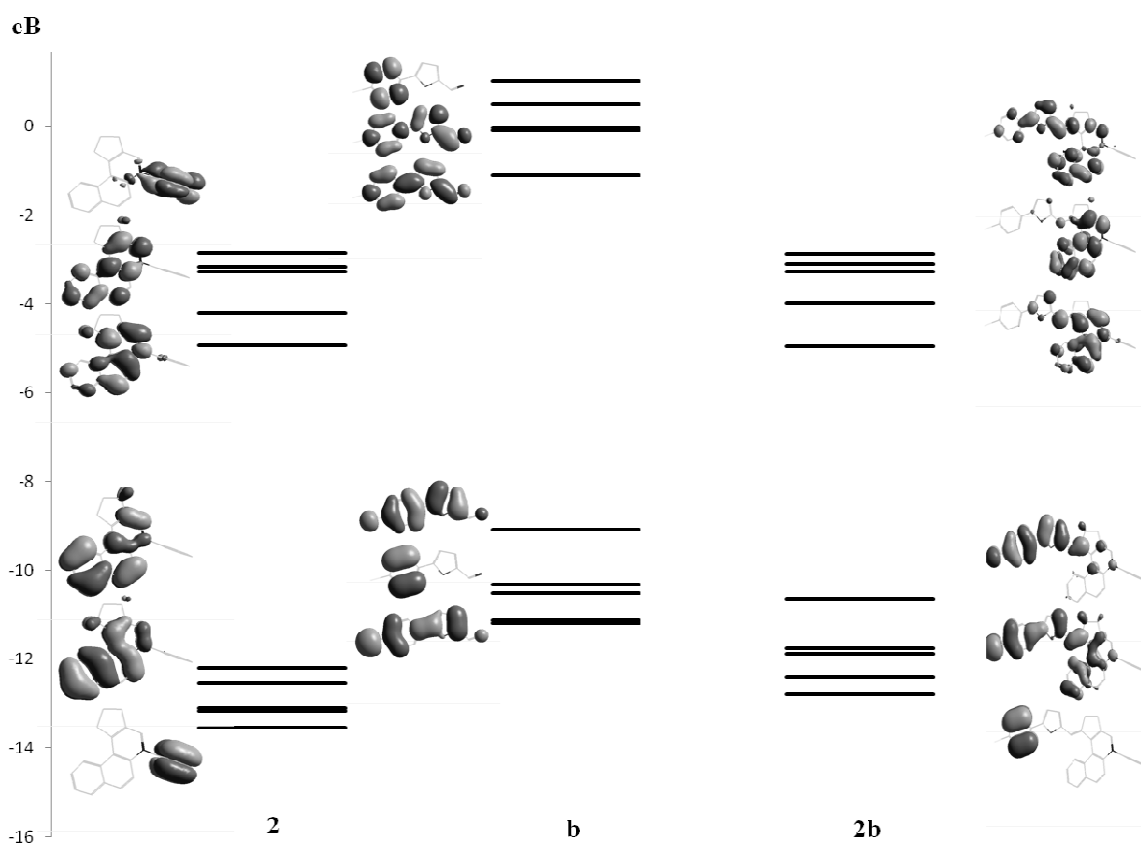


Рис. 2. Енергетичні рівні та форма шести гарничних МО (НВМО+2, НВМО+1, НВМО, ВЗМО, ВЗМО–1, ВЗМО–2) солі **2**, альдегіду **b** та сполуки **2b** розраховані методом АМ1.

Енергетичні рівні відповідних альдегідів, що вступали в реакцію, розташовуються значно вище, оскільки це є електронно-збалансована система. Відповідно верхні заповнені МО сполуки **2b**

формуються саме з високо розташованих заповнених орбіталей відповідних альдегідів. Форма молекулярних орбіталей сполуки **2b** подібна до відповідних МО альдегіду, проте енергетичні рівні цих орбіталей є значно

нижчими, оскільки вони знаходяться в електронно-дефіцитній системі. Енергетичні рівні МО сполуки **2b** утворені з високо розташованих заповнених енергетичних рівнів альдегіду та низько розташованих рівнів вихідної солі **2**, за рахунок чого енергетична щільність (різниця енергій між

ВЗМО і НВМО) зменшується в порівнянні зі сполукою **2**, що призвело до появи нової смуги поглинання в довгохвильовій області спектру.

Фізико-хімічні характеристики одержаних сполук **2** і **3 (а-в)** наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Фізико-хімічні характеристики одержаних сполук **2** і **3 (а-в)**.

№ сполуки	R	Ви-хід, %	Т. топл. °С	Знайдено, %			Формула	Вирахувано, %		
				С	Н	N		С	Н	N
2a	Ph	51	252	66,30	3,74	4,60	$C_{33}H_{23}ClN_2O_7$	66,61	3,90	4,71
3a	$(-CH_2)_3$	36	238	61,21	3,94	5,38	$C_{26}H_{21}ClN_2O_7$	61,36	4,16	5,50
2б	Ph	78	241-243	62,94	3,52	2,11	$C_{33}H_{23}BrClNO_5$	63,02	3,69	2,23
3б	$(-CH_2)_3$	56	201-203	57,28	3,85	2,40	$C_{26}H_{21}BrClNO_5$	57,53	3,90	2,58
2с	Ph	80	270-272	64,32	3,78	2,35	$C_{33}H_{22}Cl_3NO_5$	64,04	3,58	2,26
3с	$(-CH_2)_3$	61	207-209	58,80	3,63	2,56	$C_{26}H_{20}Cl_3NO_5$	58,61	3,78	2,63

Експериментальна частина

УФ-спектри синтезованих сполук отримані на спектрометрі Specord-40M. ІЧ-спектри зняті на спектрометрі Specord-80M. Спектри ЯМР 1H записані в ДМСО- d_6 на спектрометрі Varian Mercury-400 з робочою частотою 400 МГц відносно ТМС (внутрішній стандарт).

Синтез альдегідів а-с. Реакції з 5-арилфурфурами.

Змішували 0,1 моль відповідного ароматичного аміну, 30 мл соляної кислоти і 10 мл води. При потребі суміш нагрівали до повного розчинення аміну, а потім охолоджували. До охолодженої (0÷ -10°C) суміші при перемішуванні прикрапували розчин 7 г нітриту натрію в 15 мл води.

Температуру під час діазотування підтримували < 5°C. Одержаний розчин хлориду арендіазонію зразу використовували для арилювання фурфуролу.

У тришийковій колбі змішували 3 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 15 мл фурфуролу та 50 мл ацетону. При перемішуванні прикрапували охолоджений розчин хлориду арендіазонію. Реакцію проводили до припинення виділення азоту. Одержаний осад відфільтровували, промивали спиртом, ефіром, перекристалізували зі спирту. Альдегід **в** виділяли наступним чином: органічний шар після проведення синтезу відділяли, водний екстрагували ефіром; після відгонки розчинників залишок переганяли у вакуумі при 143-142°C / 2 мм рт.ст.

Перхлорат-1-[[5-(4-нітрофеніл)-2-фурил]метилен]-5-феніл-2,3-дигідро-1*H*-бензо[*f*] циклопента [*c*]хінолінію

Суміш еквімолярних кількостей (0,01 моль) солі **2** і альдегіду кип'ятили протягом 0,5 год при 100°C в 15 мл піридину, додавши декілька крапель піперидину. Через добу осад, що випав, обробляли діетиловим ефіром і перекристалізували зі спирту.

Література

1. Гуцуляк Б.М. Соли хинолиния как биологически активные вещества // Успехи химии – 1972. – Т. 41, № 2. – С. 346–374.
2. Красовицкий Б.М., Болотный Б.М. «Органические люминофоры». – М., 1984.
3. Мельник М.В., Туров А.В., Новицкий З.Л., Стецьків А.О., Боднарчук О.В., Ганущак Н.И. Циклизация вторичных ароматических аминов с формальдегидом и циклопентаном // Журн. общ. хим. – 2006. – т. 76, Вып. 4. – С. 668-671.

Сполуки **2 в-с** та **3 а-с** (таб. 3) синтезували за аналогічною методикою. Для сполуки **2 в** у спектрі ЯМР ¹H хімічні зміщення 2,37 м (2H, CH₂), 3,35 м (2H, CH₂), 7,10 д (1H, Fu, J = 3,6 Гц), 7,30 – 7,95 м (14H, Ar + Fu₁ + CH=), 8,11 т (1H, Ar, J = 8,2 Гц), 8,42 д (1H, Ar, J = 8,2 Гц), 8,55 д (1H, Ar, J = 8,8 Гц), 9,66 с (1H, N=CH)

4. Обушак М.Д., Мельник М.В., Боднарчук О.В., Мельник Д.О., Калин Т.І. / Взаємодія четвертинних солей циклопента[*c*]хінолінію з 5-арилфурфурами і дослідження електронної будови продуктів реакції // Тези доп. VII міжнар. науково-практичної конференції „Перспективні напрацювання в науці і техніці”. – Пшемешль, 2011. – С 49-52.
5. Мельник М., Боднарчук О., Мельник Д. Застосування квантово-хімічних розрахунків при вивченні реакційної здатності похідних циклопента[*c*]хінолінію // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2009. – Вип. 50. – С. 226-230.

INTERACTION OF CYCLOPENT [C] QUINOLINE QUATERNARY SALTS WITH FUSED IN DIFFERENT POSITIONS AROMATIC AND SATURATED CYCLES WITH 5-ARYLFURFUROLS**Bodnarchuk O.V.**

By means of interaction of cyclopent [c] quinoline quaternary salts with 5- arylfurfurols we have obtained a series of new compounds with different substituents near the heteroatom in aromatic and furan rings. By means of quantum-chemical calculation we have studied the influence of substituents on the disproportionation of electronic density and molecules geometry. The dependence of absorption spectrum upon these substituents has been found out.

Key words: cyclopent[*c*]benzo[*f*]quinolines, aromatic amines, 5-arylfurfurols, absorption spectra.