

УДК 547.751'831+547.751'835:535.34+535.372

## О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ ЯДЕР В ИНДОЛИЛХИНОЛИНАХ И ИНДОЛИЛАКРИДИНАХ

П. Б. КУРАПОВ, Н. А. КЛЮЕВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Результаты спектрально-люминесцентного и масс-спектрометрического исследования индолилхинолинов и индолилакридинов свидетельствуют о значительном сопряжении между гетарильными ядрами [5]. Такое взаимодействие приводит к частичной двое-связанности межъядерной связи. В случае симметричных гетариллов, например в дипиридинах или дипиразолах [1], оба ядра являются электронодонорными по отношению друг к другу, что и обеспечивает повышенные электронной плотности в районе межъядерной связи. В несимметричных бисгетарилах, вероятно, происходит значительное смещение  $\pi$ -электронной плотности от одного гетарильного фрагмента к другому, что связано с электронным характером ядер.

Как показали квантово-химические расчеты, гетероатом пиридинового цикла может быть одновременно  $\delta$ - и  $\pi$ -акцептором, тогда как пиррольный гетероатом —  $\pi$ -донором и  $\delta$ -акцептором [8]. Следовательно, можно

предположить, что в индолилхинолинах и индолилакридинах сопряжение является результатом сдвига  $\pi$ -электронной плотности от пиррольного ядра к пиридиновому.

Для выяснения характера внутримолекулярного взаимодействия нами были определены величины  $pK_a$  сопряженных кислот для модельных соединений II, III, индолилхинолинов IV—VIII и индолилакридинов IX—XII, измерены интегральные интенсивности (A) и частоты максимумов полос  $\nu_{NH}$  индолилхинолинов IV, VI и индолилакридинов IX, XII в ацетоне, изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции индолилхинолинов IV—VII в неполярных растворителях в температурном интервале от +18 до  $-70^\circ$  и получены величины квантовых выходов флуоресценции в этом же интервале температур (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что при переходе от хинолина II к индолилхинолинам IV—VIII  $pK_a$  возрастает примерно на единицу

Кислотно-основные свойства индолилхинолинов и индолилакридинов

Соединение	$\lambda$ аналитическая, нм	рКа сопряженной кислоты	Частота полосы $\nu$ NH, см <sup>-1</sup>	Коэффициенты поглощения	
				в максимуме $\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	интегральный $A \times 10^{-4}$ , моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>
Индол I	—	—	3385	134	5,29
Хинолин II	326	3,99	—	—	—
Акридин III	428	4,48	—	—	—
2-(индолил-3)хинолин IV	410	5,18	3345	232	10,39
2-(1-метилиндолил-3)хинолин V	417	4,97	—	—	—
4-(индолил-3)хинолин VI	458	4,83	3350	173	8,12
4-(1-метилиндолил-3)хинолин VII	416	4,89	—	—	—
2-(1-метилиндолил-2)хинолин VIII	416	4,91	—	—	—
9-(индолил-3)акридин IX	494	4,65	3360	155	7,55
9-(1-метилиндолил-3)акридин X	502	4,87	—	—	—
9-(1-фенилндолил-3)акридин XI	493	4,89	—	—	—
9-(2-метилндолил-3)акридин XII	510	4,50	3371	139	6,78

рН. Аналогичный, хотя и более слабый эффект, характерен и для индолилакридинов IX—XI; их основность на 0,17—0,41 единицы рН выше, чем у акридина III.

Известно, что изменение основности связано с эффектом сопряжения [1]. В этом случае увеличение двухгранного угла между плоскостями ядер рассматриваемых систем должно приводить к заметному снижению сопряжения. Действительно, введение в общем-то донорной метильной группы в  $\alpha$ -положение индольного ядра (соединение XII) приводит к уменьшению величины рКа на 0,15 единицы рН по сравнению с ее величиной у незамещенного индолилакридина IX (табл. 1).

Таким образом, изучение кислотно-основных свойств соединений II—XII показало, что в индолилхинолинах и индолилакридинах имеется заметное сопряжение между ядрами (что мы ранее доказывали другими методами) [5], которое, вероятно, определяется смещением  $\pi$ -электронной плотности от индольного к хинолиновому или акридиновому фрагменту. Эффект сопряжения сильнее проявляется в индолилхинолинах, чем в индолилакридинах, что, по-видимому, связано с большим двухгранным углом между плоскостями циклов в индолилакридинах.

При смещении  $\pi$ -электронной плотности от индольного ядра должны усилиться кислотные свойства протона N—H группы индольного фрагмента и, следовательно, возрасти прочность H-комплексов индолилхинолинов и индолилакридинов с основаниями по сравнению с незамещенным индолом.

Согласно правилу интенсивностей Йогансена [3] ( $\Delta H = 2,19 \Delta A_{1/2}$ ) увеличение прочности (или энергии —  $\Delta H$ ) связи H-комплексов приводит к усилению и смещению [4] полос  $\nu$ NH в ИК-спектре.

Определенные нами значения интегральных интенсивностей и частоты полос  $\nu$ NH приведены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что при переходе от индола I к индолилхинолинам IV и VI интегральная интенсивность А полосы  $\nu$ NH возрастает в 1,5—2 раза, а для индолилакридина IX в 1,4 раза, а частота максимумов полосы  $\nu$ NH смещается для соединений IV, VI, IX на 25—40 см<sup>-1</sup>. Введение метильной группы в  $\alpha$ -положение индольного ядра (соединение XII) по сравнению с незамещенным индолилакридином IX приводит к ослаблению полосы  $\nu$ NH из-за стерических препятствий, вызывающих уменьшение сопряжения между ядрами.

Индол при температуре — 197° в неполярных растворителях уже при концентрациях  $\sim 10^{-4}$  моль/л образует самоассоциаты, что связано с возникновением водородных связей [7, 9]. При усилении кислотных свойств NH группы индольного фрагмента в индолилхинолинах и индолилакридинах склонность этих соединений к самоассоциации должна возрасти. Можно предположить, что самоассоциаты будут существовать и при более высоких температурах.

Образование самоассоциатов за счет NH группы индола существенно влияет на спектрально-люминесцентные характеристики индола [7]. На наш взгляд, самоассоциация скажется на УФ-спектрах и на флуоресценции индолилхинолинов IV и VI. Замещение атома водорода NH группы индольного фрагмента на метильную группу исключает возможность образования самоассоциатов, в этом случае (соединения V и VII) спектрально-люминесцентные характеристики при понижении температуры не должны изменяться.

В продолжение ранее начатой работы нами были изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции индолилхинолинов IV—VII в неполярных растворителях при температуре от +18 до —70° и измерены квантовые выходы флуоресценции в этом же интервале температур.

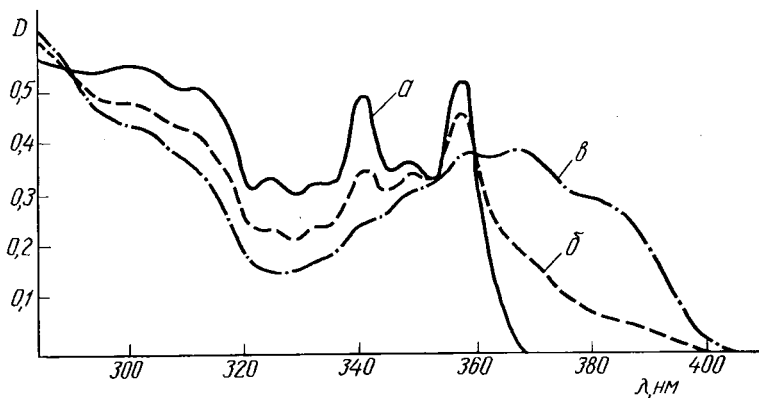


Рис. 1. УФ спектр 4-(индолил-3) хинолина (VI) при температуре 18° (а), -20° (б) и -40° (в). Растворитель — смесь циклогексана и гексана (1:1),

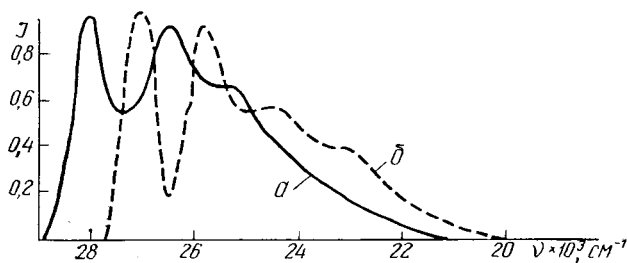


Рис. 2. Спектр флюоресценции 4-(индолил-3) хинолина (VI) при температуре 18° (а) и -75° (б). Растворитель — смесь циклогексана и гексана (1:1),  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм.

Действительно, мы обнаружили, что УФ-спектры соединений IV и VI во многом зависят от температуры. При понижении ее до  $-70^\circ$  в длинноволновой области появляются новые полосы поглощения, и спектр становится менее структурированным, причем этот процесс носит обратимый характер (рис. 1). Изменение температуры также влияет на флюоресценцию этих соединений (рис. 2). При  $-75^\circ$  наблюдается перераспределение интенсивности полос и тушение флюоресценции индолилхинолинов IV и VI. Величина квантового выхода флюоресценции этих соединений при  $-70^\circ \sim$  в 10 раз ниже, чем при комнатной температуре (табл. 2).

Замещение атома водорода на метильную группу у атома азота индольного ядра исключает возможность образования самоас-

социатов, действительно, УФ-спектры и флюоресценция индолилхинолинов V и VII не зависят от температуры (рис. 3, табл. 2).

Таким образом, в результате проведения спектральных исследований показано, что сопряжение между ядрами хинолина и акридина, с одной стороны, и индола, с другой, обусловлено смещением  $\pi$ -электронной плотности от индольного к хинолиновому и акридиновому фрагментам, причем интенсивность  $\nu_{\text{NH}}$  возрастает прямо пропорционально увеличению основности атомов азота хинолинового и акридинового ядер и удовлетворяет регрессионному уравнению  $\rho_{\text{Ka}} = 0,709 (A - A_{\text{индола}})^{1/2} - 1116,05$  (вычисленному по методу наименьших квадратов) при  $r = 0,996$ . При повышении кислотных свойств протона NH группы индольного фрагмента из-за сдвига  $\pi$ -электронной плот-

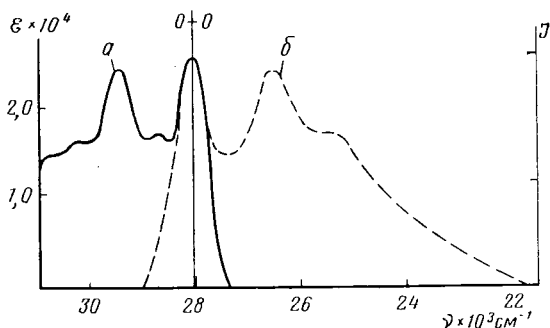


Рис. 3. УФ спектр и флюоресценция 4-(1-метилндолил-3) хинолина (VII) при температурах от 18 до  $-65^\circ$ . Растворитель — смесь циклогексана и гексана (1:1),  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм.

Т а б л и ц а 2

Величины квантовых выходов  
флюоресценции ( $\Phi_f$ ) индолилхинолинов  
IV—VII при различных температурах

Соединение	$\Phi_f$	Температура, °C	Растворитель
IV	0,30	+18	Циклогексан
	0,04	-65	Циклогексан — гексан (1 : 1)
V	0,26	+18	Циклогексан
	0,20	-65	Циклогексан — гексан (1 : 1)
VI	0,67	+18	» » »
	0,04	-65	» » »
VII	0,48	+18	Циклогексан
	0,45	-40	Циклогексан — гексан (1 : 1)

ности склонность индолилхинолинов IV и VI к самоассоциации возрастает по сравнению с таковой у незамещенного индола.

#### Экспериментальная часть

Спектрально-люминесцентные исследования проводили на спектрофотометре «Хитаки» (модель ESP-3Т), снабженном флюоресцентной приставкой G-3 при комнатной температуре. Спектры при пониженной температуре были получены на этом же спектрофотометре при помощи специального приспособления для съемки низкотемпературных спектров, аналогичному приведенному в работе [2]. Относительные квантовые выходы флюоресценции ( $\Phi_f$ ) определяли по методике [6]. В качестве эталона использова-

ли раствор  $10^{-5}$  моль/л бисульфата хирина в 0,1 н. серной кислоте ( $\Phi_f=0,55$ ) [6].

Величину рКа измеряли в 50% (объемн.) этаноле, поскольку изучаемые соединения плохо растворимы в воде. Значения рКа определяли спектрофотометрическим методом (донор оксоний-ионов соляная кислота). Наличие в УФ-спектрах изобестических точек свидетельствует о двухкомпонентности изучаемых систем. Для измерения величины рН использовали титри-рН-метр типа ОР-401/1 (Венгрия) со стеклянным и каломельным электродами. Для определения рКа производили 6—7 параллельных измерений. Ошибка составляла  $\pm 0,02$  единицы рН.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 (ГДР) в условиях полного исключения инструментальных искажений в неразъемных кюветках NaCl толщиной от 0,012 до 0,04 см. В качестве основания использовали ацетон, так как в этом случае прочность Н-связи невелика, что исключает ферми-резонансные возмущения валентного колебания обертонами деформационных [4]. Интегральные интенсивности

$$A = 2,3 (cd)^{-1} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \lg I_0/I \, d\nu$$

вычисляли методом Кабана и Сандорфи. Концентрация растворов для ИК-спектров составляла 0,008—0,2 моль/л. Ошибка при измерении пиковых интенсивностей  $\epsilon$  не превышала  $\pm 3\%$ , невоспроизводимость измерений интегральной интенсивности  $A$  — менее  $\pm 5\%$ .

Индивидуальность соединений контролировали хроматографически. Индол очищали возгонкой в вакууме, ацетон (ОСЧ) и хинолин перегоняли и хранили над молекулярными ситами 4А. Растворители — этанол и циклогексан — очищали обычным образом. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг И. И., Никитина С. Б., Кост А. Н., Фаизова Г. К. О сопряжении ароматических гетероциклов. — Изв. ТСХА, 1968, вып. 6, с. 219. — 2. Гурман В. С., Пергушев В. И. Приспособление для количественной регистрации оптических спектров в применяемых при ЭПР-измерениях цилиндрических ампулах при комнатной температуре и температуре жидкого азота. — ЖФХ, 1975, т. 49, № 7, с. 1839. — 3. Иогансен А. В. Зависимость энергии Н-связи от интенсивности ИК поглощения. — Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 610. — 4. Иогансен А. В., Куркин Г. А., Фурман В. М. Усиленные и смещенные полосы  $\nu_{NH}$  в Н-комплексах пиррола. — ЖПС, 1974, т. 21, вып. 6,

с. 1036. — 5. Ключев Н. А., Шейнман А. К., Мальцева Г. А., Кальницкий Н. Р. О сопряжении между ядрами в индолилхинолинах. — ЖОрХ, 1977, т. 13, № 5, с. 1079. — 6. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., «Мир», 1972. — 7. Ewald M., Nourmamede A., Martinaud M., Lopez-Campillo A. — C. r. Acad. sci., Paris, 1976, vol. 282, ser. B, p. 467. — 8. Margiana G. — Rev. roum. chim. 1976, N 21, p. 1007. — 9. Pullman B., Pullman A. — Yquantum chemical studies of indole. Quantum Biochemistry, Interscience, John Wiley, 1963.

Статья поступила 22 марта 1979 г.

#### SUMMARY

A method of analysing the complex thermal curves of the destruction process of indolilchinelines and indolilacridines is shown, that conjugation between nucleus of chinoline and acridine — from one side and indole from other one is at the expense of the shift of  $\pi$ -electron density from to chinoline or acridine fragments and the strengthening of intensity  $\nu_{NH}$  is proportionally to the basicity of the nitrogen atom of chinoline and acridine nuclei. The rising of acidic properties of —NH group proton of indole fragment because of the shift of  $\pi$ -electron density lead to the rising of the avility of indolilchinelines to the autoassociation in comparison with unsubstituted indole.