

УДК 547.835.5:541.623

ТАУТОМЕРИЯ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА 9-АКРИДИНТИОНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ

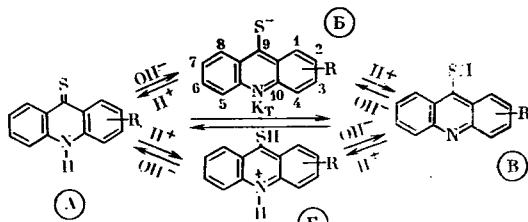
П. Б. КУРАПОВ, А. А. МАРТЫНОВСКИЙ, Н. А. КЛЮЕВ, А. И. ПАНАСЕНКО,
И. И. ГРАНДБЕРГ, Л. А. КАРАНДАШОВА

(Кафедра органической химии)

Ранее [7] нами изучалось влияние фазовых переходов, температуры и полярности растворителей на положение таутомерного равновесия в ряду замещенных 9-акридинтионов (соединения I—X) методами ИК- и УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии. В результате установлено, что в водном растворе таутомерное равновесие полностью смещено в сторону тиона, тогда как в большинстве органических растворителей заметно присутствие тиольной формы (5—15 %).

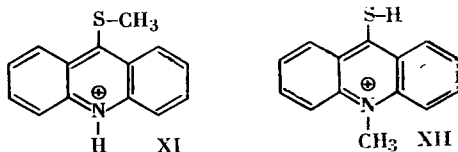
Настоящая работа посвящена исследованию кислотно-основных свойств замещенных 9-акридинтионов и определению константы тион-тиольного таутомерного равновесия (K_T) по найденным значениям pK_a [5, 10].

Как уже отмечалось, в растворах соединения I—X могут существовать в двух таутомерных формах — тионной и тиольной, и тогда их кислотно-основные превращения должны описываться приведенной ниже схемой.



где I R=H, II R=2-Cl, III R=3-Cl, IV R=4-Cl, V R=2-OC₂H₅, VI R=2-OCH₃, VII R=4-OC₂H₅, VIII R=4-OCH₃, IX R=3-NO₂, X R=2-NO₂.

Таутомерные формы A и B имеют общий катион Г и анион Б. И в катионе, и в анионе акридиновый фрагмент ароматичен, следовательно, их УФ-спектры должны быть похожи. Они также сходны со спектрами катионов 9-метилмеркаптоакридиния (XI) и 10-метил-9-акридинтиона (XII).



Это мы и наблюдали в действительности (таблица). Наши данные согласуются с литературными [8].

Таким образом, таутомеры A и B в щелочном растворе имеют общий анион Б, а в кислой среде — катион Г. Выполнение этого условия дает возможность применить метод pK_a [5, 10] для определения K_T в системе замещенных 9-акридинтионов.

Нами были определены значения pK_a и pK_b для соединений I—XII в водных растворах этанола (50 % об.) и в воде при температуре 25° (таблица).

Как отмечалось выше, в водных растворах таутомерное тион-тиольное равновесие фактически полностью смещено в сторону тионной формы A. Следовательно, в этом случае значение $pK_{a \text{ изм.}}$ (таблица) характеризует NH-кислотность замещенных 9-тиоакридинов, причем найденные значения кислотности соединений I—X больше, чем NH-кислотность 9-акридина, которая равна в ДМСО 16,4 [2, 11]. Заместитель R в фениленовом цикле существенно влияет на pK_a и pK_b соединений I—X (таблица).

Экспериментально найденные значения pK_a удовлетворяют двухпараметровой корреляции с использованием индукционных (σ_i) и резонансных (σ_c) констант заместителей [4].

$$pK_a = 10,26 - 1,45 \sigma_i - 1,35 \sigma_c, r = 0,972. \quad (1)$$

Найденное из уравнения (1) соотношение ρ_i и ρ_c , равное 1,07, обычно для NH-кислот, содержащих кислотный центр в боковой цепи [1, 2].

Согласно приведенной схеме, протонирование в молекуле 9-тиоакридина протекает по атому серы, т. е. последний является более нуклеофильным, чем атом азота [12, 13]. Поэтому молекулу 9-тиоакридина в реакциях с кислотами можно рассматривать как винилот амида тиокарбоновой кислоты. Значения pK_b коррелируют с σ -константами Гаммета [4].

$$pK_b = -1,28 - 2,11 \sigma, r = 0,982. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) доказывают наличие линейной связи между электронными свойствами заместителя R и найденными нами кислотно-основными свойствами соединений (I—X).

Для расчета K_T по найденным значениям pK_a необходимо учитывать пространственную геометрию молекулы 9-акридинтиона. Из данных PCA [6] известно, что акриди-

Кислотно-основные свойства замещенных 9-акридинтионов

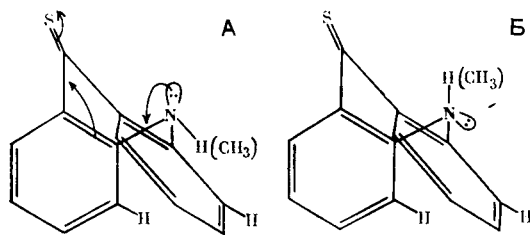
Соединение	pK _a		УФ-спектры					
	50% Et OH, 25°*	H ₂ O, 25°**	нейтральная молекула		катион		анион	
			λ _{макс} , нм	lg ε	λ _{макс} , нм	lg ε	λ _{макс} , нм	lg ε
I	10,26	-1,19	{ 424 3,27 447 3,48 474 3,53		342 3,50 358 3,69 405 3,36 425 3,47 448 3,40		345 3,23 363 3,32 406 3,42 430 3,41 450 3,36	
II	9,98	-1,75	{ 454 3,71 474 3,78 505 3,51 (пл)		346 3,78 363 4,04 385 3,52 (пл) 409 3,67 428 3,74 453 3,57		446 3,26	
III	9,83	-2,13	{ 422 3,56 (пл) 449 3,70 472 3,77 496 3,51 (пл)		346 3,88 363 4,14 403 3,69 424 3,71 447 3,54		362 400 443	
IV	9,01	-2,17	{ 448 3,76 467 3,83 496 3,68 (пл)		357 4,05 412 3,76 434 3,80 462 3,61		414 (пл) 441 460 (пл)	
V	9,92	-0,86	{ 350 3,71 430 3,69 (пл) 456 3,97 481 4,02		352 3,85 367 4,07 406 3,63 (пл) 430 3,79 452 3,75		345 3,42 362 3,67 442 3,84	
VI	10,23	-0,71	{ 350 3,74 361 3,67 430 3,72 454 4,02 481 4,08		350 3,80 366 4,08 406 3,58 430 3,75 451 3,81		349 364 400 427 455 (пл)	
VII	10,89		{ 405 (пл) 430 (пл) 450 477				429 450 (пл)	
VIII	10,86	-0,99	{ 370 3,88 427 3,77 (пл) 451 4,03 477 4,04		343 3,84 359 4,01 415 3,55 447 3,69 477 3,53		430 450 (пл)	
IX	9,30	-2,84	490 3,67		352 3,85 370 3,93 422 3,68 445 3,75 470 3,63		500	
X	8,76		{ 388 464 492				338 401 508	
XI		4,91±0,02	{ 348 3,89 364 4,15 380 3,86 400 3,78		348 3,72 (пл) 364 3,97 409 3,74 460 3,56			

Соединение	pK _a		УФ-спектры					
	50% EtOH, 25°**	H ₂ O, 25°**	нейтральная молекула		катион		анион	
			λ _{макс} , нм	lg ε	λ _{макс} , нм	lg ε	λ _{макс} , нм	lg ε
XII		-2,28	424	3,32	344	3,57		
			454	3,37	360	3,83		
			477	3,61	392	3,18		
			504	3,53	(пл)			
					416	3,45		
					438	3,55		
					461	3,37		

* Воспроизводимость ±0,02 ед. pH.

** Воспроизводимость ±0,05 ед. H₀.

новое ядро в молекуле N,N'-диметил-9,10,9',10'-тетрагидро-9,9'-биакридила (аналог соединения I) неплоское. Центральное кольцо в акридиновом фрагменте имеет конформацию ванны, а угол перегиба молекулы по линии C₉.....N₁₀ составляет 36°. Подобное строение характерно для молекулы I (рисунок). Как видно из этого рисунка, свободная электронная пара азота находится в сопряжении с π-электронами фенильных ядер только в случае аксиального расположения (структура A). При замене атома водорода у гетероатома более объемной метильной группой (10-метил-9-акридинтион) из-за стерического взаимодействия, по нашим оценкам, оно >12 ккал/моль [3],



Конформации 9-акридинтиона.

A — экваториальное расположение N(CH₃), B — аксиальное расположение N(CH₃).

между группой —CH₃ и атомами водорода в положениях 1 и 8 акридинового цикла более выгодно аксиальное расположение метильной группы и экваториальное — свободной электронной пары атома азота (структура B). При этом сопряжение между свободной электронной парой азота и π-электронами фенильных ядер невозможно, нуклеофильность атома серы при этом уменьшается и основность N-метилпроизводного (XII) снижается (pK_a на 1,1 единицы H₀)

по сравнению с аналогичными показателями у соединения I (таблица), что необходимо учитывать при определении K_τ. Было бы неправомерным использовать при оценке K_τ значение K_o модельного соединения XII. В общем случае константа K_τ в системе 9-тиоакридона согласно работам [5, 10] равна

$$K_t = \frac{[\text{SH-формы}]}{[\text{NH-формы}]} = \frac{K_b^B}{K_b^A}, \quad (3)$$

где K_o — константа основности таутомеров A и B. Однако данные значения нельзя получить экспериментально, поэтому допускают, что K_b^B = K_b соединения XI (таблица). В то же время известно [5, 10], что K_b^{I изм.} = K_b^A + K_b^B, где K_b^{I изм.} — константа основности соединения I. Отсюда K_b^A = K_b^{I изм.} - K_b^B, но поскольку K_b^{I изм.} ≥ K_b^B, то в пределах точности эксперимента можно считать, K_b^A = K_b^{I изм.}

По нашим оценкам, значение K_τ = (7,9 ± 0,5) · 10⁻⁷. Найденное значение K_τ хорошо соответствует значению K_τ молекулы 9-акридона в воде (K_τ = 10⁻⁷) [11].

Из результатов эксперимента следует, что у атома серы по сравнению с атомом кислорода тенденция к диссоциации связи гетероатом — водород выражена сильнее (кислотность тиофенола pK_a = 6,5 выше, чем фенола pK_a = 9,98 на три порядка), поэтому логично было ожидать у тиоакридона большего смещения равновесия в сторону тиона A (см. схему). Однако, по-видимому, за счет выигрыша в энергии ароматизации в 9-тиоакридоне (по сравнению с 9-акридоном) значения K_τ тиолактам-тиолактамного и лактим-лактамного равновесий в этих структурах близки.

Экспериментальная часть

Значения pK_a и pK_b измеряли в 50% (об.) водном этаноле спектрофотометрическим методом. Растворы серной кислоты в воде с известными значениями H₀ приготовлены согласно [8]. Для измерения pH

использовали титри-pH-метр типа ОР-401/1 (Венгрия) со стеклянным и каломельным электродами. Для определения pK_a и pK_b производили 6—7 параллельных измерений. Ошибка при определении pK_a составляла

$\pm 0,02$ единицы pH, при определении pK_b
 $\pm 0,05$ единицы N_b . УФ-спектры записаны
на спектрофотометре «Hitachi» модель

ESP-3T. Все измерения проводили при тер-
мостатировании растворов ($t 25 \pm 0,5^\circ$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Валькова Г. А., Щербо С. Н., Шигорин Д. Н. К систематике молекул по спектрально-люминесцентным свойствам — ДАН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 884. — 2. Войновская Н. Н., Терехова М. И., Сахно Т. В. и др. О равновесной NH-кислотности акрида, фенантридона, 9-акридона и его замещенных. — Химия гетероцикл. соедин., 1982, № 9, с. 1241. — 3. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. — 4. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1966. — 5. Кабанчик М. И. О некоторых проблемах таутомерии. — Усп. химии, 1956, т. 25, с. 137. — 6. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. М.: Наука, 1982. — 7. Куратов П. Б., Мартыновский А. А., Ключев Н. А. и др. Таутомерия в ряду замещенных 9-акридинтионов. — Химия гетероцикл. соедин., 1984, № 11. — 8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965. — 9. Максимец В. П., Попилин О. Н. Спектры поглощения и строение тиокридона. — Химия гетероцикл. соедин., 1970, № 2, с. 191. — 10. Темникова Т. И., Семенова С. Н. Молекулярные перегруппировки в органической химии. Л.: Химия, 1983. — 11. Шейнкер Ю. Н. Вопросы таутомерии замещенных азинов. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1980, № 2, вып. 1, с. 37. — 12. Edinger A., Arnold W. — J. Pr. Chem., 1901, vol. 64, p. 471. — 13. Galy J. P., Vincent E. J., Galy A. M. a. o. — Bull. Soc. Chim. Belg., 1981, vol. 90, N 9, p. 947.

Статья поступила 7 июня 1984 г.

SUMMARY

Acid and basic properties of substituted 9-acridinethiones are studied and constants of thione-thiol tautomeric equilibrium is obtained by pK_a method.