

УДК 540.143

О.М. Верста-Ядлош

## Вплив метильного замісника в $\beta$ -положенні хінолінового ядра на величини порядків зв'язків індолінових похідних четвертинних солей 1-Алкіл(Арил)-3,4-диметилхінолінію

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Вивчена реакційна здатність четвертинних солей 3,4-диметилхінолінію активної 4-метильної групи в присутності 3-метильної групи, розраховано кванто-хімічну основу – електронні параметри цих сполук методом Хюккеля на основі програми НМО.

**Ключові слова:** піридин, хінолін, індолін, хіноціаніни, індохінокарбоціаніни, порядки зв'язків, ефективна довжина, ефективний заряд.

O.M. Versta-Yadlosh

## Influence of Methyl Substitute in $\beta$ -position of Quinoline Nucleus on the Values of Orders Bonds of Indoline Derivatives of Quaternary Salts of 1-Alk(Ar)-3,4-dimethylquinoline

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The reactivity of quaternary salts of 3,4-dimethylquinoline of active 4-methyl group in the presence of 3-methyl group has been studied, the quantum-chemical base – electronic parameters of these compounds have been calculated using the Hukel method on the base of NMO program.

**Key words:** pyridine, quinoline, indoline, quinocyanines, indoquinocarbocyanines, orders of bonds, effective length, effective charge.

*Стаття поступила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.*

### Вступ

У роботах [1-7] приведено синтез хіноліну та деяких його похідних. Раніше [5-7] було розроблено синтез четвертинних солей хінолінію методом Дебнера-Міллера та введено замісник у 3-малоактивне  $\beta$ -положення хінолінового ядра.

**Метою даної роботи** є виявлення активності 4-метильної групи, тобто  $\gamma$ -метильної групи, реакційна здатність якої доведена правилом Порай-Кошиця [3-5] та Хромова-Борисова [4-5]. У результаті експериментальних досліджень було синтезовано сполуки Сп. 31-40 при взаємодії четвертинних солей хінолінію 1-10 [1-2] з альдегідом Фішера – 1,3,3-триметил-2-формілін-доліном.

### I. Експериментальна частина

Синтезовані триметиніндохінокарбоціаніни – триметинові барвники несиметричної будови виявились високоактивними протимікробними препаратами [6-8], вони були досліджені на протимікробну активність на таких штаммах мікроорганізмів як золотистий стафілокок, кишкова паличка, сenna паличка та інші, також виявлено високу протигрибкову активність цих препаратів. Варто було виявити вплив введеного метильного замісника на розподіл  $\pi$ -електронної густини в триметиновому угрупованні. На основі кванто-хімічних розрахунків [2-9] було встановлено порядки цих зв'язків, які приведені в табл. 1, та порядки зв'язків сполук-аналогів без

метильного замісника в  $\beta$ -положенні піридинового ядра – табл. 2. На рис. 1 зображені сполуки Сп. 33-42, що охарактеризовані в табл. 1, а на рис. 2 – сполуки-аналоги барвників Сп. 33-42, що охарактеризовані в табл. 2.

## II. Результати та обговорення

Проведена аналіза результатів кванто-хемічних розрахунків показує, що для сполук Сп. 30-41 порядок зв'язку  $p_1$ , прилеглого до піридинового ядра, має такі значення: в основному стані – 0,4810-0,5175; а в збудженому стані – 0,5446-0,6007. Як видно, у збудженому стані порядок зв'язку зростає від 0,06 – 0,08, проте найважливіше порівняння цього порядку зв'язку із порядком зв'язку аналогів без 3-метильного замісника. У цих сполуках  $p_1$  має дещо вищі значення: в основному стані – 0,5378-0,5582, а в збудженому стані – 0,5327-0,5828. Тут різниця у величині порядку зв'язку в основному і

збудженому стані становить лише 0,005-0,03 і в збудженому стані величини порядків зв'язків не вищі, а навпаки нижчі, як в основному, приблизно на 0,005-0,03.

Отже, введення метильного замісника в сусіднє орто-положення до триметинового угруповання приводить до зниження порядку першого зв'язку  $p_1$  триметинової групи, що зв'язує хінолінове та індолінове ядро [9-12]. Очевидно, що позитивний індукційний ефект 3-метильної групи не проявляється через переважання стеричного ефекту 3-метильного замісника, який перекиває можливість проходження позитивного індукційного ефекту на систему спряження і навіть зменшує величину порядку зв'язку  $p_1$  на 0,05 в основному стані, і на 0,02 – у збудженому стані. Це досить дивний стеричний ефект для такої невеликої за розмірами групи як метильна, який не лише перевищує позитивний індукційний ефект 3-метильного замісника, але й знижує порядок сусіднього з ним триметинового зв'язку.

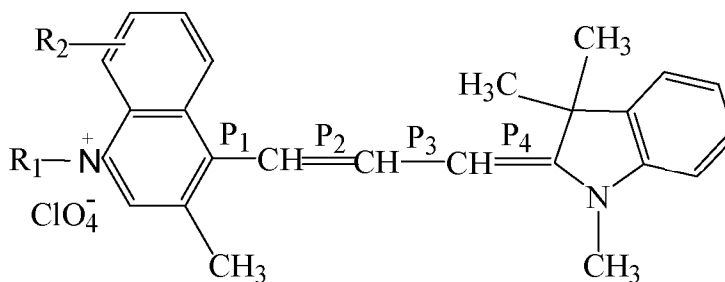


Рис. 1. Триметинове угруповання сполук Сп. 33-42.

Таблиця 1

Порядки  $\pi$ -зв'язків у триметиновому угрупованні сполук Сп. 33-42

№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Кванто-хемічний стан	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	$\Delta P$
33	CH <sub>3</sub>	H	0	0,4810	0,7295	0,5629	0,6535	0,16
			3	0,5919	0,5672	0,6888	0,5140	0,08
34	CH <sub>3</sub>	6-OH	0	0,4879	0,7244	0,5693	0,6484	0,13
			3	0,5977	0,5963	0,6660	0,5504	0,05
35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	0	0,4814	0,7307	0,5596	0,6563	0,14
			3	0,5885	0,5682	0,6891	0,5112	0,06
36	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	0	0,4814	0,7307	0,5596	0,6563	0,14
			3	0,5885	0,5682	0,6894	0,5112	0,09
37	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	0	0,5175	0,6012	0,6875	0,5430	0,07
			3	0,5642	0,6513	0,6390	0,5802	0,05
38	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	0	0,4906	0,7230	0,5692	0,6485	0,12
			3	0,5794	0,6354	0,6452	0,5757	0,04
39	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	0	0,4874	0,7263	0,5640	0,6530	0,13
			3	0,6007	0,5692	0,6855	0,5227	0,08
40	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	0	0,4909	0,7234	0,5671	0,6506	0,13
			3	0,5994	0,6015	0,6625	0,5571	0,05
41	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензо-[f]	0	0,4989	0,7171	0,5738	0,6973	0,13
			3	0,5446	0,6357	0,6318	0,5920	0,05
42	1-o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S-8		0	0,5007	0,7144	0,5796	0,6402	0,11
			3	0,5824	0,6329	0,6444	0,5764	0,04

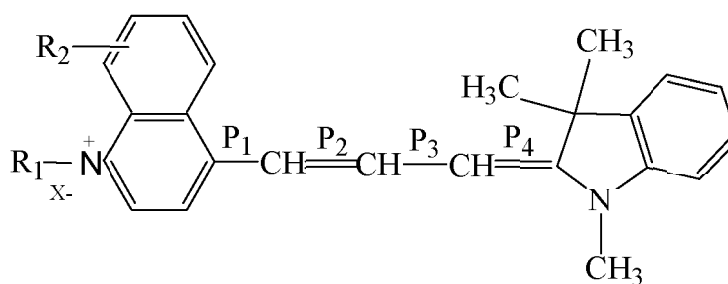


Рис. 2. Триметиновий ланцюг сполук-аналогів барвників Сп. 33-42.

Таблиця 2

Порядки  $\pi$ -зв'язків у триметиновому ланцюзі сполук-аналогів барвників Сп. 33-42

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Кванто-хемічний стан	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	$\Delta P$
CH <sub>3</sub>	6-OH	0 3	0,5378 0,5492	0,7073 0,6153	0,5773 0,6043	0,7185 0,6259	0,1120 0,0422
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	0 3	0,5532 0,5381	0,6951 0,6265	0,5871 0,5977	0,7096 0,6273	0,0962 0,0491
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	0 3	0,5542 0,5407	0,6944 0,6263	0,5876 0,5978	0,7081 0,6291	0,0953 0,0490
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	0 3	0,5582 0,5367	0,6909 0,6317	0,5902 0,5966	0,7060 0,6303	0,0907 0,0532
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензо-[f]-	0 3	0,5426 0,5327	0,7026 0,6322	0,5811 0,6008	0,7147 0,6272	0,1063 0,0542
1-o-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S-8		0 3	0,5475 0,5828	0,7001 0,6298	0,5818 0,5929	0,7143 0,6750	0,1031 0,0523

Що ж до порядку зв'язку  $p_2$  тут, як і сподівалось, порядок зв'язку сполук з 3-метильним замісником вищий, як їх аналогів: в основному стані – на 0,02-0,03, а в збудженому стані – на 0,02. Проте для деяких сполук в збудженому стані спостерігаються нижчі значення порядків зв'язків на 0,04 для сполук з 3-метильним замісником, як для їх аналогів. Це явище спостерігається для речовин, які мають алкільний чи арильний замісник біля азоту і не містять замісника в іншому положенні хінолінового ядра. Проте порядок зв'язку  $p_2$  для сполук з 3-метильним замісником на 0,02-0,03 вищий, порівняно з аналогами, і на 0,22-0,37 вищий, порівняно з  $p_1$ . Для сполук-аналогів різниця між порядками зв'язків  $p_1$  і  $p_2$  значно нижча і становить 0,07-0,016 і це є проявом відсутності впливу орто-метильного замісника в аналогах.

Коли розглянути порядок зв'язку  $p_3$ , синтезованих нами сполук, то цей зв'язок на 0,08-0,09 вищий, як  $p_1$  і на 0,08-0,16 нижчий, як  $p_2$ . Розгляд цього ж зв'язку ( $p_3$ ) сполук-аналогів показує, що він на 0,03-0,04 вищий, як  $p_1$  і на 0,1-0,12 нижчий, як  $p_2$ .

Введення метильного замісника в орто положення до поліметинового спряження приводить до меншого вирівнювання порядків зв'язків і до загального підвищення порядку зв'язку в триметиновому ланцюгу. Розглянувши

зв'язок  $p_4$ , що знаходиться поряд з індоленіновим ядром, треба відмітити, що для сполук Сп. 31-42 він значно вищий в основному стані, як у збудженому, а саме – на 0,1-0,14; у сполук-аналогів ця різниця дещо нижча і становить 0,07-0,08, проте тут спостерігаються вищі значення порядків зв'язків  $p_4$ , як синтезованих нами сполук Сп. 33-42 з 3-метильним замісником на 0,05-0,07 як в основному, так і в збудженому стані. Значить введений метильний замісник вносить електронну густину перш за все в подвійні зв'язки триметинового ланцюга [1, 12].

Явище вирівнювання порядків зв'язків 3-метилзаміщених індоотриметинхінолінієвих солей в основному стані має значення 0,07-0,16, а в збудженому стані 0,04-0,09. Що ж до аналогів без метильної групи в піридиновому ядрі – тут вирівнювання порядків зв'язків в основному стані 0,09-0,11, а в збудженому 0,04-0,05. Таким чином, можна стверджувати, що введення метильного замісника в малоактивне 3-положення хінолінового ядра приводить до підвищення явища вирівнювання порядків зв'язків в основному стані молекул на 0,05 і на 0,04 – в збудженому стані молекул.

У роботі [1] вказується, що для несиметричних поліметинів (індохінокарбоціанів) спостерігається гіпсохромний зсув, порівняно з їх аналогами без 3-метильного замісника (-3-21 нм), що не узгоджується з правилом Ферстера-Дьюара-

Нотта. Значить, поворот частини молекули відносно зв'язку близького до одинарного приводить до гіпсохромного зсуву і стеричний ефект тут переважає над електронним ефектом. Проте у випадку сполук з об'ємними замісниками ми маємо батохромний зсув. Це сполуки з бензо-f- і фентіозамісниками.

Для виявлення впливу електронодонорної метильної групи отримані сполуки [5], порівняно з їх аналогами без метильного замісника, які були розраховані аналогічним методом. Порівняння проведено для сполук як в основному, так і в збудженому стані.

При порівнянні спектральних характеристик симетричних триметинів спостерігається батохромний зсув (100-130 нм), порівняно з несиметричними індохінокарбоціановими барвниками.

Приведені результати спектральної аналізи синтезованих поліметинів та їх аналогів

симетричної та несиметричної будови показують, що у випадку симетричних триметинів введення 3-триметильного замісника приводить до батохромного зсуву (6-48 нм), а це узгоджується з правилом Ферстера-Дьюара-Нотта.

## Висновки

1. Явище вирівнювання порядків зв'язків у поліметинівому ланцюзі симетричних триметинів веде до повороту частини молекули за зв'язками, близькими до подвійного і, як наслідок, до батохромного зсуву.

2. Найбільш явище вирівнювання порядку зв'язків виявляється у сполучі Сп. 31 з найдовшою системою спряження (табл. 1), при цьому для сполук-аналогів значення порядків зв'язків нижчі (табл. 1, 2). Цей факт доводить позитивний індукційний ефект 3-CH<sub>3</sub> групи у триметинах.

## Література

1. **Верста О., Гуцуляк Б., Ганущак М.** Електронна будова та спектральні параметри молекул похідних хіноліну з поліметинівим ланцюгом // Вісник Львівського університету. Серія "хімічних наук", вип. 41. – Львів, 2002. – С. 145-151.
2. **Верста О.М., Гуцуляк Б.М., Мельник М.В., Новицький З.Л.** Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей. – В кн.: Тезисы 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей" – Москва, 1989. – С. 83-84.
3. **Lunch B.N., Huckel M.O.** Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengths and Hammett Substituent Anilines / Tetrahedron Letters. 1969, – N 17, – p. 1350-1360.
4. **Стрейтвизер Э.** Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. – Москва: Мир, 1965. – С. 435-440.
5. **Качковский А.Д.** Строение и цвет полиметиновых красителей. – Київ: Наукова думка, 1989.
6. **Гуцуляк Б.М., Новицький З.Л., Мельник М.В., Верста О.М., Петровский Р.С., Чучина В.М.** Полиметиновые красители из 3-замещенных солей хинолиния. – В кн.: 4-Всесоюзный симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей" – Москва, 1985. – С. 44-45.
7. **Корнилов М.Ю., Гуцуляк Б.М., Туров О.В., Верста О.М.** Взаимодействие ароматических аминов с формальдегидом и метилэтилкетонем в присутствии хлорной кислоты // Журнал органической химии. – 1982. – Т.17. – №6. – С. 1295-1303.
8. **Верста О.М., Гуцуляк Б.М., Дзюбак С.Т. та ін.** // Протимікробна активність перхлоратів триметинхіноціанінів симетричної і несиметричної будови // Фармацевтичний журнал. – Київ, 2001. – № 3. – С. 64-67.
9. **Верста О.М., Луцишин Н.І.** Синтез пара-диметиламінофеніл заміснених похідних ксантену і акридину і термохромних спіропіранів // Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія». Випуск II. – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – С. 145-154.
10. **Верста О.М.** Квантовохімічні параметри метиленових основ четвертинних солей 4-метилхінолінію // Вісник Прикарпатського університету. Серія "Хімія", Випуск I. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – С. 44-47.
11. **Верста О.М.** Синтез стирілових барвників на основі п-ДМАБА і четвертинних солей хінолінію // Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія». Випуск I. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – С. 14-18.
12. **Гуцуляк Б.М., Дзюбак С.Т., Верста О.М., Кинина Е.С.** Противомикробная активность перхлоратов триметинхиноцианинов симметричного и несимметричного строения // Деп. Хим.-фарм. Журнал. – Москва, 1988. – №4794.

*Верста-Ядлош О.М.* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

### Рецензент

*Лучкевич Є.Р.* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.