

Оксана Верста –Ядлош

КВАНТОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ МЕТИЛЕНОВИХ ОСНОВ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ 3-МЕТИЛЛЕПІДИНІУ

Наявність атома азоту в лепідиновому циклі приводить до перерозміщення електронної густини в хінолінієвому ядрі [5, с.1350]. Чотириковалентний атом азоту в четвертинних солях 1-10 несе на собі значний позитивний заряд. Вступаючи у спряження з електронами атомів вуглецю гетероароматичної системи, він індукує позитивний заряд в α - і γ - положеннях хінолінієвого ядра. Оскільки синтезовані солі мають мстильні замісники в 3- і 4-положеннях хінолінієвого ядра, то слід чекати, що атоми водню в цих сполуках будуть особливо рухливі в 4-положенні хінолінієвого ядра. Це явище повністю підтверджується правилом Порай-Кошиця [1, с.83; 2, с.41; 3, с.44], пізніше доповненого Хромовим-Борисовим [3, с.44]. Гетероатом азоту, маючи більшу електронегативність порівняно з вуглецем, відтягує на себе електронну густину з хінолієвого ядра, через це виникають позитивні-дефіцитні центри в гетероциклічній системі.

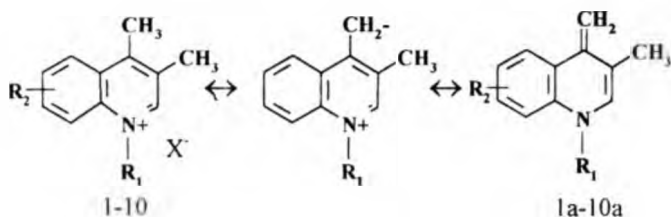
Синтезовані солі 1-10 (крім активної 4-метильної групи) містять малоактивну 3-метильну групу. Атоми водню 3-метильної групи малорухливі, оскільки атом вуглецю, з яким вони зв'язані, несе на собі деякий негативний заряд. Присутність у хінолінієвому ядрі в орто-положенні до 4-метильної групи ще й 3-метильної групи викликає просторові утруднення при підході в реакційну зону нуклеофільних реагентів. Вищезазначені міркування поставили питання про реакційну здатність отриманих четвертинних солей 1-10.

З цією метою були проведені експериментальні дослідження, в яких у реакціях нуклеофільного заміщення 4-метильній групи були використані *p*-диметиламінобензальдегід, кетон Міхлера [1, с.83], триетилорто-форміат, 1,3,3-триметилформілметиленіндоленін [1, с.83; 2, с.41; 3, с.44], а також 1-етилхіноліній йодид, 5-нітросаліциловий та 5-бромсаліциловий альдегіди, біфенілтреазен. Були підібрані карбонільні нуклеофільні реагенти з різними замісниками, котрі здатні збільшувати електронну густину атома вуглецю карбонільної групи, збільшуючи його активність. Крім того, кетон Міхлера має об'ємні захисники, що можуть викликати просторові утруднення.

Результати експерименту (табл.1,2) показують, що солі 1-10 реагують з усіма випробуваними реагентами, але кетон Міхлера

реагує лише з чотирма із отриманих десяти солей, саме з тими, котрі містять фенольні замісники 1, 8, 9, 10.

Для передбачення реакційної здатності синтезованих солей метиллепідинію доцільно було обчислити електронні параметри цих сполук (табл. 1, 2). До цих характеристик відносяться: ефективний заряд на метиленовій групі та порядки зв'язків у хінолінієвому ядрі. Інтермедіатом четвертинних солей метиллепідинію в реакціях з п-диметиламінобензальдегідом є метиленові основи, які утворюються із четвертинних солей при відщепленні водню від 4-метиленової групи. Вони можуть бути утворені в рамках методу валентних зв'язків двома граничними структурами:



Таблиця 1

Ефективні заряди на метиленовій групі
в метиленових основах 1a-10a

№	R ₁	R ₂	Метиленові основи	
			Осн. стан	Збудж. стан
1a	C ₆ H ₅	H	-0,2025	-0,1035
2a	CH ₃	H	-0,2333	-0,0891
3a	CH ₃	6-OH	-0,2364	-0,1001
4a	C ₂ H ₅	H	-0,2201	-0,1080
5a	Бензил	H	-0,2203	-0,1081
6a	Бензил	6-CH ₃	-0,2203	-0,1080
7a	C ₁₀ H ₇	6-OCH ₃	-0,2273	-0,1109
8a	Феніл	H	-0,1965	-0,1103
9a	Феніл	Бензо-{f}	-0,2328	-0,1096
10a	1-орто-C ₆ H ₄ -S-8		-0,2290	-0,1205

Ефективні заряди на метиленовій групі основ 1a-10a мають значні негативні заряди (табл.1). Найбільші значення негативних зарядів належать метиленовим основам, котрі не містять електронодонорних

Таблиця 2.

Порядки зв'язків у метилових основах з четвертинних солей 3-метиллепідинію.

№	R ^I	R ^{II}	Основний стан				
			C _γ -метел	N-C _α	C _α -C _β	C _β -C _γ	N-Ar
1a	Феніл	H	0,7898	0,3845	0,8148	0,4431	0,3110
2a	Метил	H	0,7822	0,3921	0,8057	0,4458	
3a	Метил	6-OH	0,7874	0,4324	0,8199	0,4964	
4a	Етил	H	0,7890	0,3766	0,8144	0,4444	
5a	Бензил	H	0,7898	0,3765	0,8144	0,4444	
6a	Бензил	6-CH ₃	0,7878	0,3779	0,8131	0,4454	
7a	Бензил	6-OCH ₃	0,7851	0,8099	0,8099	0,4477	
8a	Нафтил	H	0,7897	0,8144	0,8144	0,4433	0,3269
9a	Феніл	Бензо-	0,7869	0,8144	0,8144	0,4419	0,3115
10a	Фентію		0,7825	0,8066	0,8066	0,4487	0,3001
			Збуджений стан				
			C _γ -CH ₂	N-C _α	C _α -C _β	C _β -C _γ	C _π -C _γ
1a	Феніл	H	0,5129	0,4124	0,6310	0,5414	0,3499
2a	Метил	H	0,5058	0,4250	0,6314	0,5368	
3a	Метил	6-OH	0,5121	0,5324	0,6607	0,6464	
4a	Етил	H	0,5101	0,5324	0,6607	0,6464	
5a	Бензил	H	0,4970	0,4141	0,6261	0,5411	
6a	Бензил	6-CH ₃	0,5125	0,4141	0,6261	0,5411	
7a	Бензил	6-OCH ₃	0,5486	0,3719	0,6985	0,5059	
8a	Нафтил	H	0,6147	0,4550	0,6539	0,5249	0,3670
9a	Феніл	Бензо-	0,6135	0,4340	0,7097	0,4835	0,3760
10a	Фентію		0,5461	0,3809	0,6755	0,5183	0,3699

замісників; найвищі у сполук з OH-, метил- та мегокси- замінниками в ядрі лепідинію. У збудженому стані значення ефективних зарядів на метиленовій групі зростають (табл. 1).

Порядки зв'язків у метилових основах (1a-10a) наведені в табл. 2. Порядки зв'язків C_γ - метиленова група вищі як в основному стані, так і у збудженому, мають вищі значення порівняно із зв'язками N-C_α і N-Ar і зростають при збудженні молекул метилових основ 1a-10a. Електронодонорні замінники підвищують порядки зв'язків у хінолінієвому ядрі.

Другим обчисленим параметром реакційної здатності є самополяризація четвертого вуглецевого атома (табл. 2). Легше піддаються самополяризації гама-вуглецеві атоми сполук 1, 8, 10, що

містять більш протяжну систему спряження. Для більшості катіонів четвертинних солей існує оберненопропорційний зв'язок між квадратом нижньої вакантної молекулярної орбіталі і константою швидкості реакції та прямопропорційний зв'язок між нею і енергією активації. Виняток становлять деякі солі з об'ємними замісниками.

1. Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей/ О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З.Л. Новицкий // Тез. 5 Всесоюз. симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей» – М., 1989. – С. 83.
2. Направленный поиск ЭВМ гетероциклов для цианиновых красителей/ М.Ю. Корнилов, М.И. Дехтять, А.Д. Качковский // Химия гетероциклических соединений. – 1984. - №2. – С.41.
3. Полиметиновые красители из 3-замещенных солей хинолиния/ Б.М. Гуцуляк, З.Л. Новицкий, М.В. Мельник, О.М. Верста// Тез. 4 Всесоюз. симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей» . - М., 1985. – С. 44.
4. Стрэйтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков органиков // М.: Мир, 1965. – С.435.
5. Lunch B.N., Heckel M.O. Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengs and Hammet Substituend Anilines // Tetrahedron Letters – 1969. – N17. – P.1350.

Versta-Yadlosh O.M. The quantal-chemical arguments methylene bases, obtained from quaternary of saltes 3-methyllepidiny. Is calculated quantal-chemical arguments methylene bases, obtained from quaternary of saltes 3-methyllepidiny. The effective charges on methylene bunch and orders (sequences) of communication (connections) in a quinolinic core with the help of a method Hewkel and program NMO are determined. Tabl.2, Litr.5.