

УДК 547.814+541.127.4+542.938

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 3-ГЕТАРИЛКУМАРИНОВ

© 2001 А.А.Карасёв, З.А.Сизова, Л.Л.Лукацкая, М.И.Рубцов, А.О.Дорошенко

Методом РМЗ проведен квантово-химический расчет теплот образования ряда 3-гетарилкумаринов и 3-гетарилиминокумаринов, а также их монопротонированных форм. Получены теоретические оценки констант протолитических взаимодействий и установлены линейные корреляции $\lg K$ с σ^+ -константами заместителей. Заключение о нивелирующем влиянии сольватации на зависимость кислотно-основных характеристик производных кумарина от их строения было сделано при сопоставлении обсуждаемых в данной работе теоретических результатов с полученными нами ранее экспериментальными данными.

В предыдущих работах [1-4] нами было установлено, что для производных кумарина, используемых в качестве флуоресцентных красителей, наблюдаются хорошие линейные корреляции σ^+ -констант заместителей в положениях 6 и 7 кумаринового ядра с логарифмами констант протолитических равновесий, со скоростью гидролиза соответствующих иминокумаринов [1, 2], с величиной сдвига длинноволновой полосы поглощения в электронных спектрах поглощения (выраженном в см^{-1}) относительно $e^?$ положения в спектре незамещенного соединения как водно-спиртовой среде, так и в ацетонитриле [3], а также с π -электронными зарядами на атомах заместителей [4].

В рамках теоретического изучения передачи электронных эффектов заместителей в кумариновом цикле и с целью выявления влияния сольватации на проводимость электронных эффектов заместителей в кумариновом ряду, был проведен квантово-химический расчет теплот образования нейтральных и монопротонированных форм для представителей исследованных нами ранее реакционных серий (схема 1).

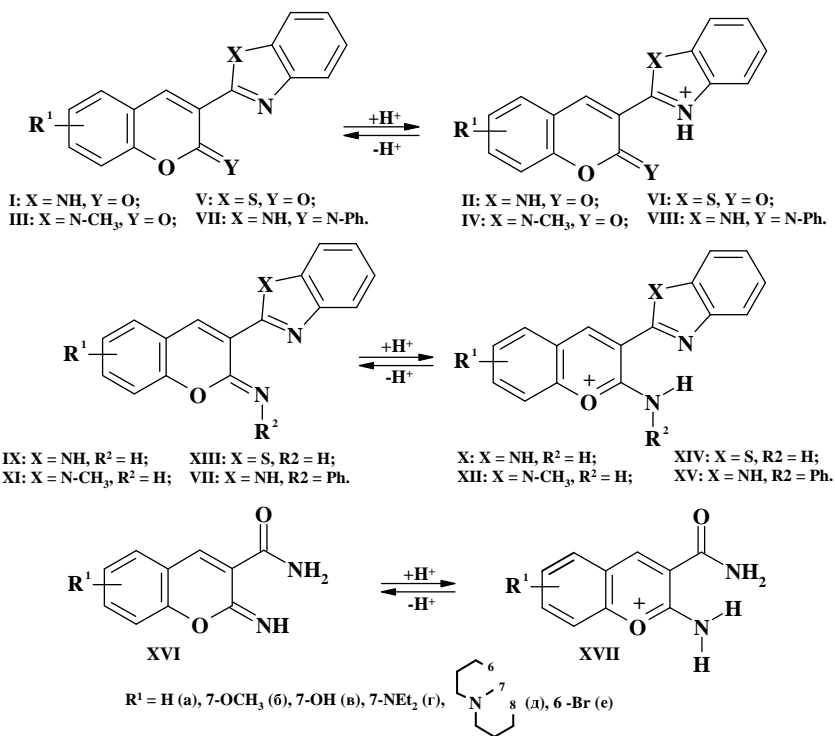


Схема 1.

Для оптимизации геометрии и расчета теплот образования соединений, представленных на схеме 1 был выбран полумпирический метод РМЗ [5,6]. Как и ожидалось, рас-

считанные разности теплот образования протонированной и нейтральной форм ($\delta\Delta H = \Delta H_{BH^+} - \Delta H_B$) для 7-гидроксикумаринов имеют несколько большие значения, чем для 7-метоксикумаринов, что свидетельствует о более высокой электронодонорной способности метоксигруппы в отсутствие сольватации. Для всех исследуемых реакционных серий (таблица 1), установлены хорошие линейные корреляции значений $\delta\Delta H$ с σ^+ -константами заместителей.

Для возможности сравнения полученных зависимостей $\delta\Delta H - \sigma^+$ с экспериментальными зависимостями $\lg K - \sigma^+$ необходимо было выразить их в сопоставимых единицах измерения, то есть получить на базе рассчитанных величин "теоретические" константы протолитического взаимодействия.

$$\lg K = -\frac{\delta\Delta G_R - \delta\Delta G_H}{2.303RT} = -0.7458 \times (\delta\Delta G_R - \delta\Delta G_H) = \rho\sigma^+. \quad (1)$$

Предполагая, что изменение энтропии при протонировании изучаемых в настоящей работе соединений – постоянная величина, не зависящая от заместителя в кумариновом цикле, имеем:

$$\delta\Delta G = \delta\Delta H + \text{const}, \quad (2)$$

таким образом

$$\lg K = -\frac{\delta\Delta H_R - \delta\Delta H_H}{2.303RT} = -0.7458 \times (\delta\Delta H_R - \delta\Delta H_H) = \rho\sigma^+, \quad (3)$$

где $\delta\Delta H_R$ и $\delta\Delta H_H$ – разности теплот образования протонированной и нейтральной форм для замещенного и незамещенного соединений соответственно.

Таблица 1. Данные расчета теплот образования (ккал/ моль)

R		H (a)	7-OCH ₃ (б)	7-OH (в)	7-N(C ₂ H ₅) ₂ (г)	Quin. (д)	6-Br (е)
I	ΔH	8.5	-30.1	-37.2	-6.9	-8.0	16.8
II		148.3	107.9	101.3	127.6	125.4	158.1
I ↔ II	ΔΔH	139.8	138.0	138.5	134.5	134.4	141.3
III	ΔH	10.6	-27.8	-35.1	-4.9	-5.5	19.0
IV		147.1	106.9	100.2	125.8	124.8	156.8
III ↔ IV	ΔΔH	136.5	134.7	135.3	130.7	130.3	137.8
V	ΔH	21.9	-16.6	-23.8	8.3	7.2	30.1
VI		165.8	124.9	118.6	144.7	141.6	175.7
V ↔ VI	ΔΔH	143.9	141.5	142.4	136.4	134.4	145.6
VII	ΔH	97.5	58.9	53.3	84.5	81.0	105.3
VIII		231.3	191.3	186.0	214.2	209.8	241.2
VII ↔ VIII	ΔΔH	133.8	132.4	132.7	129.7	128.8	135.9
IX	ΔH	68.8	30.4	23.2	54.6	53.2	77.0
X		206.4	166.2	159.7	186.9	184.0	216.5
IX ↔ X	ΔΔH	137.6	135.8	136.5	132.3	130.8	139.5
XI	ΔH	71.9	33.5	26.4	57.1	56.3	79.8
XII		205.0	164.8	158.3	184.9	183.0	215.0
XI ↔ XII	ΔΔH	133.1	131.3	131.9	127.8	126.7	135.2
XIII	ΔH	82.1	43.7	36.5	66.7	66.6	90.2
XIV		218.2	177.8	171.3	197.5	195.3	228.4
XIII ↔ XIV	ΔΔH	136.1	134.1	134.8	130.8	128.7	138.2
VII	ΔH	97.5	58.9	53.3	81.5	81.0	105.4
XV		234.9	194.5	188.8	214.7	212.5	245.4
VII ↔ XV	ΔΔH	137.4	135.6	135.5	133.2	131.5	140.0
XVI	ΔH	-16.9	-55.5	-62.5	-32.0	-33.0	-8.5
XVII		124.9	83.9	77.7	102.9	100.6	135.2
XVI ↔ XVII	ΔΔH	141.8	139.4	140.2	134.9	133.6	143.7

Параметры теоретических и соответствующих им экспериментальных корреляционных зависимостей в водно-этанольной среде приведены в табл.2.

Адекватность описания эффектов заместителей в рамках развиваемого подхода была протестирована следующим образом: с использованием полученных зависимостей были

оценены значения σ^+ -констант для amino- и диметиламиногрупп. Полученные «теоретические» значения, -1.4 и -1.8 соответственно, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными табличными величинами -1.3 и -1.7 [7]. Этот факт свидетельствует о корректности использованного в данной работе теоретического подхода к исследованию зависимости реакционной способности органических соединений от их строения. В частности, появляется возможность оценки электронных эффектов для группировок, экспериментальные величины σ^+ для которых ранее не были определены.

Таблица 2. Корреляции логарифмов «теоретических» и экспериментальных констант протолитических равновесий с σ^+ -константами заместителей (ρ – тангенс угла наклона, r – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение).

Серия	Теоретические			Экспериментальные		
	ρ	r	s	ρ	r	s
I \rightleftharpoons II	1.63	0.973	0.54	0.55	0.996	0.07
III \rightleftharpoons IV	1.80	0.977	0.54	0.39	0.972	0.11
V \rightleftharpoons VI	2.60	0.988	0.58	–	–	–
VII \rightleftharpoons VIII	1.54	0.980	0.44	0.57	0.996	0.07
IX \rightleftharpoons X	1.94	0.988	0.43	0.91	0.973	0.15
XI \rightleftharpoons XII	1.90	0.984	0.47	0.87	0.983	0.22
XIII \rightleftharpoons XIV	2.07	0.990	0.40	–	–	–
VII \rightleftharpoons XV	1.76	0.977	0.54	–	–	–
XVI \rightleftharpoons XVII	2.33	0.987	0.53	0.97	0.993	0.16

Значения полученных реакционных констант ρ (табл.2) находятся в диапазоне $1.54 \div 2.60$. Следует отметить существенно более высокие значения ρ в теоретических зависимостях по сравнению с экспериментальными. Этот факт хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым увеличением значений ρ при переходе от водной среды к газовой фазе [8]. Таким образом, из сравнения теоретических и экспериментальных значений ρ видно, что в ряду 3-гетарилкумаринов сольватация снижает чувствительность реакционного центра к влиянию заместителя в 2-4 раза.

Литература

1. Карас?в А.А., Лукацкая Л.Л., Рубцов М.И., Жикол Е.К., Ярмоленко С.Н., Пономар?в О.А. Журн. общей химии. 1995. Т.65. №9. С.1547-1557.
2. Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л., Карас?в А.А. Журн. общей химии. 1999. Т.69. №1. С.138-141.
3. Карас?в А.А., Лукацкая Л.Л., Рубцов М.И. Журн. общей химии. 2000. Т.70. №4. С.622-626.
4. Карас?в А.А. Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Сб. науч. тр. Харьк. Гос. Политехн. Унив. Вып.6. Ч.3. Харьков. 1998. С.296-298.
5. Stewart J.J.P. J. Comput. Chem. 1989. V.10. No.2. P.209-220.
6. Stewart J.J.P. J. Comput. Chem. 1989. V.10. No.2. P.221-264.
7. Hansch C., Leo A., Taft R.W. Chem. Rev. 1991. V.91. No.2. P.165-195.
8. Кабачник М.И. Успехи химии. 1979. Т.48. №9. С.1523-1547.

Поступила в редакцию 29 октября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). A.A.Karasyov, Z.A.Sizova, L.L.Lukatskaya, M.I.Rubtsov, A.O.Doroshenko. Theoretical modelling of acid-base interactions of 3-hetarylcoumarins.

Quantum-chemical calculations of the heats of formation for several 3-hetarylcoumarin and 3-hetaryliminocoumarin derivatives and their monoprotinated cations were made by the semiempirical method PM3. The correspondent protolytic equilibrium constants were evaluated on the base of these data. Good linear correlation of $\lg K$ with Hammett substituent σ^+ -constants was found. Conclusion about the aligning influence of solvation onto the substituents effects in the coumarin series was made in comparing the presented here theoretical results with the earlier obtained experimental ones.