

И. А. Аитов, Ю. А. Шаранин, С. Н. Коваленко

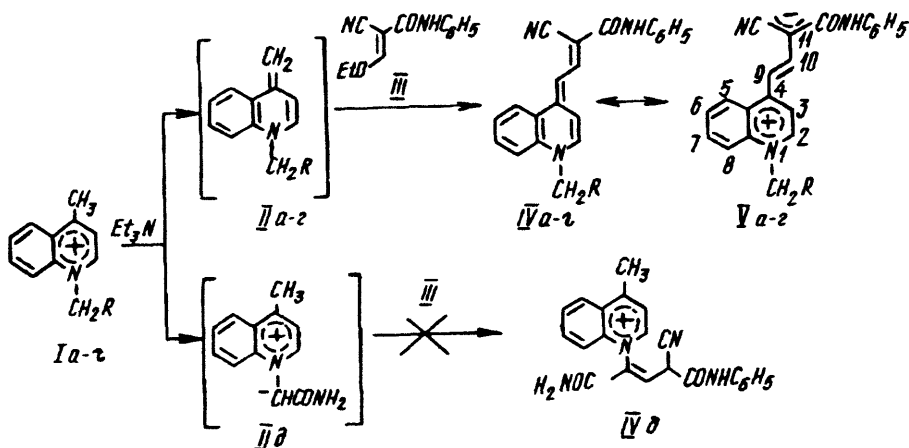
СИНТЕЗ 1-*R*-МЕТИЛ-4-(3-ФЕНИЛКАРБАМОИЛ-3-ЦИАНОПРОПЕН-2-ИЛИДЕН)-1,4-ДИГИДРОХИНОЛИНОВ

Реакцией галогенидов 1-*R*-метиллепидиния ($R=H, CH_3, CH_2=CH, H_2NOC$) с этоксиметиленцианацетанилидом получены мероцианины ряда 1-*R*-метил-4-(3-фенилкарбамоил-3-цианопропен-2-илиден)-1,4-дигидрохинолинов. Показано, что для соли лепидиния ($R=H_2NOC$) реакция протекает региоспецифически. На основании спектроскопических данных и результатов расчета по методу молекулярной механики (ММХ) сделан вывод о значительном внутримолекулярном переносе заряда у синтезированных соединений и существовании для них *E,Z*-изомеров.

В литературе известны мероцианины, получаемые взаимодействием солей 1-этиллепидиния с этоксиметиленмалоннитрилом и этоксиметиленциануксусным эфиром [1]. Однако реакция солей лепидиния с этоксиметиленцианацетанилидом не исследовалась [2—4].

Восполнить этот пробел является задачей настоящей работы. Представлялось целесообразным изучить регионаправленность реакции этоксиметиленцианацетанилида (III) с иодидом 1-карбамоилметиллепидиния (I г) и разработать приемлемый метод синтеза 1-*R*-метил-4-(3-фенилкарбамоил-3-цианопропен-2-илиден)-1,4-дигидрохинолинов (IV).

Реакцию галогенидов 1-*R*-метиллепидиния (I а—г) с этоксиметиленцианацетанилидом (III) [5—7] осуществляли в метаноле в присутствии эквимолярного количества триэтиламина при непродолжительном нагревании. В качестве конечных продуктов с хорошими выходами выделены 1-*R*-метил-4-(3-фенилкарбамоил-3-цианопропен-2-илиден)-1,4-дигидрохинолины (IV а—г).



I, II, IV, V: X=I, R=H (а), R=CH₃ (б); R=CH₂=CH; X=I, R=H₂NOC (г).

Полученные соединения (IV а—г) хорошо растворяются в ДМФА, ДМСО, имеют слабую растворимость в метаноле, этаноле, ацетонитриле, не растворяются в воде.

Механизм реакции солей I а—в с неперелынным нитрилом III нам представляется аналогичным показанному в работе [4], который предполагает образование под действием триэтиламина ангидрооснований II а—в. Последующее их взаимодействие с нитрилом III приводит к замещению этоксильной группы и получению соединений IV а—в.

В случае соли I г ($R=H_2NOC$) под действием основания возможно образование ангидрооснования II г, а также илида II д. Вследствие этого

Т а б л и ц а 1

Константы, выходы и данные элементного анализа мероцианинов IV а—г

Соединение	$T_{пл}$, °С (растворитель)	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
IV а	228–230 (CH ₃ CN—ДМФА)	75	76.9	5.2	12.7	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O	77.0	5.2	12.8
IV б	200–201 (CH ₃ CN—ДМФА)	67	77.3	5.8	12.5	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O	77.4	5.6	12.3
IV в	201–202 (CH ₃ CN)	71	78.3	5.6	11.8	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O	78.2	5.4	11.9
IV г	268–269 (BuOH—ДМФА)	82	82	5.0	15.3	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂	71.3	4.9	15.1

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики мероцианинов IV а—г

Соединение	ИК-спектр, ν , см ⁻¹				$\lambda_{макс}$, нм	Спектр ПМР, δ , м. д.
	NHC ₆ H ₅ NH ₂	C=N	CONHC ₆ H ₅ CONH ₂	C=C		
IV а	3330	2184 2178	1650 1599	1628	552	3.82 с (3H, N—CH ₃); 6.45 д (1H, C ⁴ =CH, J_{H-H} = 13 Гц); 6.82—7.98 м (1OH, C ³ H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H, C ⁸ H, C ₆ H ₅); 8.12 д (1H, C ² H); 8.45 д (1H, CH=C—CN, J_{H-H} = 13 Гц); 9.47 с (1H, NH)
IV б	3307	2190 2180	1652 1597	1624	552	1.36 т (3H, CH ₃); 4.30 к (2H, N—CH ₂); 6.45 д (1H, C ⁴ =CH, J_{H-H} = 13 Гц); 6.94—7.92 м (1OH, C ³ H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H, C ⁸ H, C ₆ H ₅); 8.12 д (1H, C ² H); 8.47 д (1H, CH=C—CN, J_{H-H} = 13 Гц); 9.51 с (1H, NH)
IV в	3279	2198 2191	1647 1596	1632	552	4.77—5.11 м (2H, =CH ₂); 5.24 д (2H, N—CH ₂); 5.81—6.27 м (1H, CH=CH ₂); 6.48 д (1H, C ⁴ =CH, J_{H-H} = 13 Гц); 6.91—7.93 м (1OH, C ³ H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H, C ⁸ H, C ₆ H ₅); 8.12 д (1H, C ² H); 8.46 д (1H, CH=C—CN, J_{H-H} = 13 Гц); 9.53 с (1H, NH)
IV г	3465 3318 3193	2194 *	1673 1654 1599	1625	550	4.88 с (2H, N—CH ₂); 6.48 д (1H, C ⁴ =CH, J_{H-H} = 13 Гц); 6.91—7.94 м (2H, C ³ H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H, C ₆ H ₅ , NH ₂); 8.12 д (1H, C ² H); 8.47 д (1H, CH=C—CN, J_{H-H} = 13 Гц); 9.55 с (1H, NH)

* Наблюдается плечо средней интенсивности.

можно было бы получить мероцианин IV г и цвиттер-ион IV д. Однако присутствие соединения IV д в выделенном осадке методом ТСХ (ацетон—бензол 2:1) нами не обнаружено. Учитывая последнее и высокий выход мероцианина IV г (82 %), можно говорить о региоспецифичности реакции соли лепидиния (I г) с этоксиметиленцианацетанилидом (III) в присутствии триэтиламина.

Строение полученных соединений IV а—г доказано данными элементного анализа (табл. 1) и спектроскопическими исследованиями (табл. 2).

В их ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения амидных групп, сопряженных групп C=N и C≡C. Отнесение полосы поглощения группы C=C сделано с учетом данных для 1-этил-4-(3,3-дицианопропен-2-илиден)-1,4-дигидрохиолина [1]. Для полосы нитрильной группы (2178—2198 см⁻¹) и первой амидной полосы (1647—1654 см⁻¹) фениламида наблюдается понижение частот поглощения по сравнению с этоксиметиленцианацетанилидом (III) (2213 и 1668 см⁻¹ соответственно). Это свидетельствует о заметной локализации

электронной плотности в акцепторном фрагменте $C_6P_5NHOC(NC)C^-$ и согласуется с данными рентгеноструктурного исследования, ПМР- и ИК-спектрами ($\nu_{CN} = 2180 \text{ см}^{-1}$), 1-метил-4-(3-тиокарбамоил-3-цианопропен-2-илиден)-1,4-дигидрохинолина [8]. Поглощение группы $C\equiv N$ наблюдается в виде дублета полос средней интенсивности или одной полосы с плечом. Кроме того, в обоих случаях имеются перегибы, усложняющие контур полос. Указанный сложный характер поглощения нитрильной группы мы объясняем наличием *E*- и *Z*-изомеров по связи $C_{10}=C_{11}$.

Это предположение было высказано нами на основании результатов расчета по методу молекулярной механики [9] ММХ для структур IV а \leftrightarrow V а. Расчет полиеновой модели показал, что *E*- и *Z*-изомеры исследуемого продукта (IV а) имеют энергию 16.79 и 19.52 ккал/моль соответственно, тогда как для модели с полным переносом заряда для условных *E*- и *Z*-изомеры (V а) эти величины имеют значения 10.49 и 12.04 ккал/моль. Это позволяет сделать вывод о возможности существования геометрических изомеров и преобладании вклада мезомерной граничной структуры с полным переносом заряда над полиеновой структурой для полученных соединений, что согласуется с данными их ИК-спектров.

В спектрах ПМР легко определяются сигналы протонов заместителей у атома азота хинолинового цикла (кроме сигналов протонов амидной группы соединения IV г ($R=H_2NOC$), синглет протона фениламидной группы, дублет протона при атоме С-8 и два дублета протонов фрагмента $=CH-CH=C(CN)-$ в областях 6.45–6.48 и 8.45–8.47 м. д. с КССВ $J_{H-N} = 13$ Гц. Последнее свидетельствует о трансoidalном расположении атомов водорода в указанном фрагменте.

Электронные спектры поглощения соединений IV а–г по расположению и интенсивности полос (длинноволновый максимум поглощения мероцианина IV в имеет $\epsilon = 11.07 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) аналогичны спектры 1-этил-4-(3-циано-3-этоксикарбонилпропен-2-илиден)-1,4-дигидрохинолина [1], где максимум поглощения в длинноволновой области находится при 540 нм.

ИК-спектры получены на приборах "Specord M80" в таблетках KBr, "Specord 75IR" в вазелиновом масле для соединения IV б; спектры ПМР — на приборе WP-100 SY "Bruker" (100 МГц) в $DMCO-d_6$ относительно TMS; электронные спектры — на приборе "Specord M40" в метаноле; ТСХ — на пластинках "Silufol UV-254" в системе ацетон—бензол (1:3).

1-R-Метил-4-(3-фенилкарбамоил-3-цианопропен-2-илиден)-1,4-дигидрохинолины (IV а–г). Смесь 2 ммоль соответствующего соединения I и 2 ммоль соединения III в 3 мл метаноле для синтеза IV г в 10 мл метанола нагревали до растворения и прибавляли 2 ммоль триэтиламина. Смесь перемешивали при комнатной температуре 2-3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом, изопропанолом, гексаном. Выходы, температуры плавления и растворитель для перекристаллизации полученных соединений приведены в табл. I.

РЕЗЮМЕ. Реакцією галогенідів 1-*R*-метиллепідинію ($R=H, CH_3, CH_2=CH, H_2NOC$) з етоксиметиленціанацетанілідом одержані мероціаніни ряду 1-*R*-метил-4-(3-фенілкарбамоїл-3-ціанопропен-2-іліден)-1,4-дигідрохінолінів. Доведено, що для солі лепідинію ($R=H_2NOC$) реакція протікає регіоспецифічно. На основі спектроскопічних даних та результатів розрахунку за методом молекулярної механіки ММХ зроблено висновок про значний внутрішньомолекулярний перенос заряду у синтезованих сполуках та існуванні для них *E*, *Z*-ізомерів.

SUMMARY. 1-*R*-Methyl-4-(3-cyano-3-phenylcarbamoylpropen-2-ylidene)-1,4-dihydroquinolines have been prepared by reaction of 1-*R*-methyllepydinium salts ($R=H, CH_3, CH_2=CH, H_2NOC$) with ethoxymethylenecyanoacetanilide. It was shown that reaction of the lepydinium salt ($R=H_2NOC$) is regiospecific. On the basis of spectroscopic data and molecular mechanics MMX calculation results we came to the conclusion that a considerable intramolecular charge transfer in prepared compounds occurs and about the existence of their *E*, *Z*-isomers.

I. Strell M., Braunbruk W. B., Reithmay L. // Liebig's Ann. Chem. -1954. -587, Helf 3. -S. 195—206.

- Hamer F. M. The Cyanine Dyes and Related Compounds. -New York: Intersci. Publ., 1964.
- Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. -Л.: Химия, 1975. -Т. IV.
- Rodd's Chemistry of Carbon. A Morden Comprehensive Treatise. -2nd ed. / Ed. by S. Coffey.-Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Sci. Publ. Company, 1977. -Vol. IV, Pt. B.
- Кулаева Л. Н., Калинин В. Н., Пельжис П. С. // Журн. орган. химии. -1980. -16, № 19. -С. 2229—2233.
- Граник В. Г., Ершов Л. В., Гризик С. И., Чистяков В. В. // Химия гетероцикл. соединений. -1984. -№ 9. -С. 1252—1256.
- Zayed E. M., Elbannany A. A., Ghozlan S. A. S. // Prep. and Proceed. Int. -1985. -17, № 1. -P. 70—72.
- Нестеров В. Н., Шестопалов А. М., Шаранш Ю. А. и др. // Изв. АН СССР. -Сер. хим. -1991. -№ 4. -С. 896—902.
- Буркер У., Эллингджер Н. Молекулярная механика. -М.: Мир, 1986.

Восточноукраинский ун-т, Луганск

Поступила 6.07.93,
вторично —15.07.94

УДК 547.979.733

С. В. Водзинский, З. И. Жилина,
Д. М. Пыхтеев, Ю. В. Коровин, А. В. Мазепа

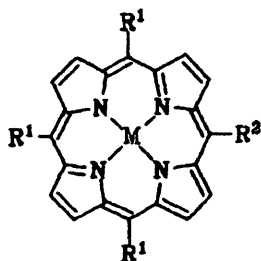
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИТТЕРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

Получен ряд синтетических мезо-замещенных порфиринов и производных природных β -замещенных порфиринов с активными функциональными группами, в том числе и водорастворимых. Взаимодействием с ацетилацетонатом иттербия в расплаве бензимидазола синтезированы соответствующие иттербиевые комплексы. Изучены флуоресцентные характеристики синтезированных соединений в связи с возможностью их использования в системах, перспективных в иммунофлуоресцентном анализе.

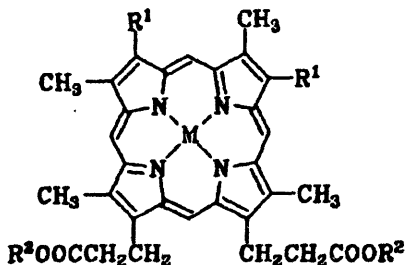
Благодаря специфической флуоресценции Yb^{3+} в ближней ИК-области (980 нм), сохраняющейся и у порфиринов иттербия, последние находят применение в иммунофлуоресцентном анализе [1, 2]. Высокая селективность метода обеспечивается ковалентным связыванием флуоресцентного зонда — порфирина иттербия с моноклональными антителами, которые тропны антигенам лишь определенного вида.

Нами получены иттербиевые комплексы некоторых порфиринов, в том числе и водорастворимых, которые могут найти применение в этой области.

Свободные основания порфиринов (I, IV, VI) мы получали, опираясь на методы, описанные в литературе [3—5]:



I—III, VII—IX



IV—VI, X—XI

I: $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $M = 2H$; II: $R^1 = \gamma-C_5H_4N$; III: $R^1 = \gamma-C_5H_4N$; $R^2 = C_6H_4-O-(CH_2)_4-CN$, $M = 2H$; IV: $R^1 = CH=CH_2$, $R^2 = CH_3$, $M = 2H$; V: $R^1 = CH=CH_2$,