

54
A 83

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

Я. Ф. ФРЕЙМАНИС

**ХИМИЯ β -АМИНОВИНИЛКЕТОНОВ,
 β -АМИНОВИНИЛИМИНОВ
И β -АМИНОВИНИЛТИОКЕТОНОВ**

Диссертация написана на русском языке

02.072 — Органическая химия

*Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук*

РИГА 1971

СК

Работа выполнена в ордене Трудового Красного Знамени
Институте органического синтеза Академии наук Латв. ССР

Официальные оппоненты:

докт. хим. наук, проф. Ю. Н. ШЕПНЕР (Москва),
докт. хим. наук, проф. И. В. ТОРГОВ (Москва),
докт. хим. наук, проф. Э. Ю. ГУДРИНИШЕ (РПИ, г. Рига).

Ведущее научно-исследовательское учреждение:
Институт органической химии АН СССР им. Н. В. Зелинского

Автореферат разослан 9 ноября 1971 г.

Защита диссертации состоится сентября 1971 г. на засе-

дания Объединенного ученого совета по химическим наукам при Отделении
химических и биологических наук АН Латв. ССР.

Ваш отзыв по автореферату просим направить по адресу: Латвийская
ССР, г. Рига, ГСП, ул. Туренева, 19. Отделение химических и биологиче-
ских наук АН Латв. ССР. (3 экз.)

Ученый секретарь Совета

С. В. МИХАЙЛОВА

54

A83

Химия енаминов в настоящее время усиленно развивается, благодаря тому, что эти соединения весьма реакционноспособны и находят применение в самых разнообразных синтезах. Особый интерес представляют енаминны, содержащие при β-атоме углерода электроакцепторную группу. Это — β-аминовинилкетоны (I), β-аминовинилимины (II) и β-аминовинилтионы (III).



В конце 50-х и в начале 60-тых годов были начаты исследования по некоторым из упомянутых систем под руководством создателя школы рижских химиков-органиков проф. Г. Я. Ванага. Впоследствии, автору настоящей диссертации вместе с рядом сотрудников была предоставлена возможность значительно расширить и углубить прежние исследования в Институте органического синтеза АН ЛССР.

Химические и физико-химические свойства многих енаминов изучены довольно подробно, в особенности алифатических β-аминовинилкетонов (АВК). Однако, упомянутые системы ранее не рассматривались вместе в одном исследовании и не сопоставлены между собой.

Литературные данные по химии АВК (I), β-аминовинилиминов (АВИ, II) и β-аминовинилтионов (АВТК, III), за исключением методов синтеза (I), публикуются в разных химических журналах уже в течение 80—85 лет. Однако до сих пор они никак не систематизированы.

Учитывая сказанное, могут быть сформулированы задачи настоящей работы:

— Исследование трех групп соединений, относящихся к классу акцепторно-сопряженных енаминов (короче «сопряженных енаминов»): β-аминовинилкетонов, β-аминовинилиминов и β-аминовинилтионов — особое внимание уделяя малоизученным аспектам проблемы, а именно реакциям замещения β-аминовинилиминов, спектроскопии этих соединений, свойствам сопряженных тионов, ассоциации енаминов и др.

— Обобщение свойств этих соединений, используя весь имеющийся материал по данной теме, с целью создания основ химии сопряженных енаминов. Сравнение свойств систем I, II, III

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

с нахождением общих их признаков, обусловленных повторяющейся группировкой N—C=S и отличительных черт.

— Квантово-химический анализ полученного экспериментального материала с выявлением причин появления того или иного признака или химической особенности енаминов. При этом, как обычно, критерием адекватности подхода должно служить согласие расчета с экспериментом.

— Анализ некоторых биологических свойств сопряженных енаминов, о которых до сих пор в литературе не было никаких сведений.

В качестве модели исследования для квантовохимических расчетов взят набор простых пятиатомных систем N—C—C—C=X с шестью π -электронами. Множество повторенных и видоизмененных расчетов показало, что основные выводы о сравнительной активности того или иного енамина в химических реакциях или о каком-либо другом синтетическом или физико-химическом проявлении π -электронной системы — существенно не меняются в зависимости от того, рассматриваются ли простые пентады I, II, III или равноценно замещенные более сложные системы. Расчет полной π -электронной системы необходим лишь для анализа свойств конкретных молекул, например, спектров ИК или УФ-поглощения инденовых енаминов и др.

Для экспериментальных исследований выбран ряд циклических трансфиксированных сопряженных енаминов, в основном инденового или, реже, циклогексенового ряда. В отдельных случаях для сравнения проводились опыты с алифатическими енаминами. Такой выбор соединений вызван тем, что трансфиксированные енамины не способны к образованию внутримолекулярной водородной связи, которая может существенно затруднить анализ многих явлений.

В диссертационной работе приводятся методы синтеза модельных енаминов. В особой главе рассматривается строение и таутомерия сопряженных енаминов с теоретической точки зрения.

Отдельный раздел работы посвящается анализу электронных и колебательных спектров β -аминовинилкетонов, иминов и тионов. При этом, подробно исследовано влияние структурных факторов и среды на поглощение соединений — как с квантовохимических позиций (метод ЛКАО МО в приближении Хюккеля), так и на основе обобщения экспериментальных фактов.

Рассмотрены дипольные моменты енаминов, межмолекулярная ассоциация инденовых енаминов и водородная связь между енаминами и средой.

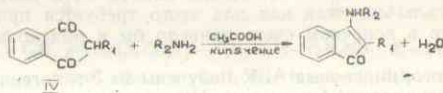
Описаны химические свойства всех трех видов сопряженных енаминов, при чем отдельно анализируются электрофильные, нуклеофильные и окислительно-восстановительные реакции.

В заключении дается анализ биологической активности инденовых енаминов, подводятся общие итоги и обсуждаются перспективы дальнейшего развития работ по химии сопряженных енаминов.

I. СИНТЕЗ МОДЕЛЬНЫХ ЕНАМИНОВ ИНДЕНОВОГО РЯДА

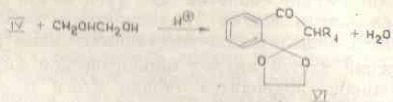
В литературе описано сравнительно немного инденовых енаминов. Изучение методов синтеза этих соединений послужило также для проверки границ применения известных методов синтеза АВК и АВИ. В ходе работы разработано и несколько принципиально новых методов получения енаминов.

β -Аминовинилкетоны. 1. Взаимодействие β -дикетонов (индадионов-1,3 (IV) или димедона) с первичными аминами или ацетатом аммония в среде ледяной уксусной кислоты. Например:

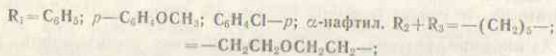
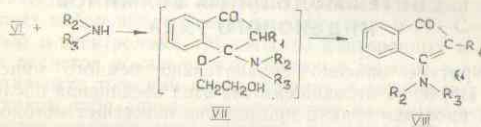


Данным методом нами получены аминонидоны (V), в которых заместитель R_1 представляет собой группы: C_6H_5 , $p-C_6H_4OCH_3$; $-C_6H_4Cl-p$; $\alpha-C_{10}H_7$; $-1-C_{10}H_6Br-4$; CH_3 ; $-1-C_{10}H_6NO_2-4$; $-C_6H_4NO_2-p$; ксантил-; бензгидрил-; C_2H_5 ; $-CH_2COOH$; $-CH_2C_6H_5$; $-C_6H_4N(C_2H_5)_2-p$. Заместитель R_2 может быть: H; CH_3 ; C_2H_5 ; $n-C_3H_7$; $n-C_4H_9$; *изо*- C_4H_9 ; $-CH_2CH_2OH$; $-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$; $-C_6H_5$; $-CH(CH_3)C_6H_5$; $CH_2C_6H_5$; CH_2COOH ; $CH_2COOC_2H_5$; $-C_6H_4COOH-p$; $-C_6H_4SO_2NH_2-p$; $-C_6H_4SO_3H-p$; $-C_6H_4NH_2-p$; $-C_6H_3C_6H_4NH_2-p$; C_6H_4OH-p ; $-C_6H_4NHCOCH_3-p$; $-C_6H_4N=NC_6H_5-p$; $-C_6H_4N(C_2H_5)-p$; $-C_6H_4NO_2-p$.

2. Синтез на основе моноэтиленкеталей индадионов-1,3 (VI), полученных по схеме:

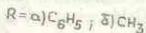
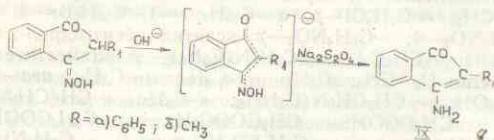


Кетали VI легко реагируют с вторичными аминами, образующим способом недоступные или труднодоступные N,N-дизамещенные АВК:



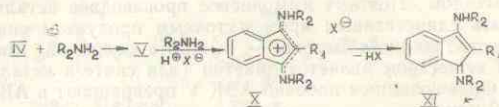
Реакцию осуществляют в среде реагирующего амина. В этих условиях первым актом реакции является аминолитз кетала с образованием оксиимина VII. Атака амином по карбонильному углероду исключена, так как для этого требуется присутствие кислоты, что в конечном счете привело бы к инденовым АВК, см. стр. 7.

Кроме того, инденовые АВК получены из 3-галогениндонов-1 или 3-метоксииндонов-1 и амина. Интересным методом получения АВК является восстановление монооксидов индандионон-1,3 гидросульфитом натрия. Эта реакция найдена впервые:



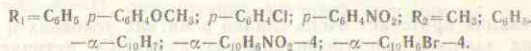
3. Взаимодействие 2-замещенных индандионон-1,3 с некоторыми вторичными аминами, с получением веществ типа VIII. **β-Аминовилимины.** 1. Прямой синтез из 2-замещенных индандионон-1,3. Очевидно, промежуточными продуктами здесь

также являются инденовые АВК (V), которые в среде уксусной кислоты взаимодействуют со второй молекулой аммиака или анилина. Реакция имеет препаративное значение при $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; C_2H_5 и $\text{R}_2 = \text{H}$; C_6H_5 :

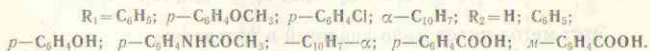
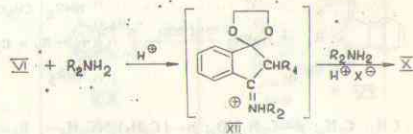


Все соли X могут быть легко превращены в свободные АВК XI.

2. Взаимодействие N-ацилированного инденового АВК с ацетатом аммония в среде ледяной уксусной кислоты. Реакция разработана впервые и имеет существенное препаративное значение ввиду универсальности применения. Синтез протекает за счет активации карбонильной группы пятичленного цикла индона ацетильной группой при азоте.

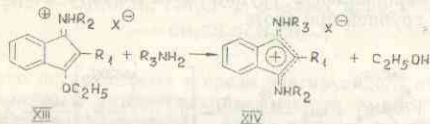


3. Взаимодействие моноэтиленкеталей β-дикетонных индандионон-1,3 с ацетатом аммония или ароматическим амином в среде ледяной уксусной кислоты. Метод разработан впервые:



В этой реакции карбонильная группа в монокетале VI, активированная протонами кислоты, оказывается более электрофильной, чем кетальный атом углерода. В качестве побочного продукта в синтезе образуется и аминонидон V, который в условиях реакции может превращаться прямо в АВИ лишь с очень низким выходом. Поэтому иммолиное производное кетала XII может быть единственным промежуточным продуктом синтеза. Преимущество данного метода — быстрота операций, так как исходным веществом является дикетон (для синтеза кетала), а не АВК. Образующийся побочно АВК V превращают в АВИ по методам 2 или 5.

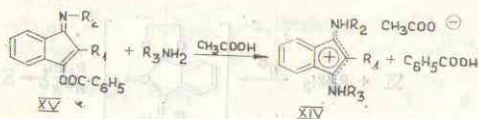
4. Взаимодействие О-алкилированных АВК XIII (см. стр. 32) с аминами в кислой среде. В основном этот способ применялся для синтеза несимметричных АВИ; метод оригинален для получения олигомерных АВИ и цепочечных систем со смешанной функцией (АВК—АВК, АВК—АВИ, АВИ—АВИ, АВК—АВИ—АВК, АВК—АВИ—АВИ—АВК и др.).



R_3 — арильный радикал или олигомерная цепь.

Эта реакция протекает очень гладко в мягких условиях и обусловлена высокой электрофильностью атома C_1 пятичленного кольца в XIII.

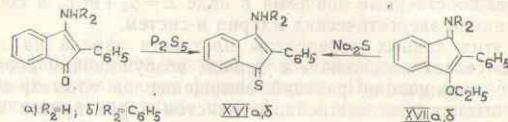
5. Другим наиболее общим методом синтеза N-арилзамещенных инденовых АВИ является взаимодействие О-бензоилированных АВК XV с ароматическими аминами в среде уксусной кислоты:



$R_1 = \text{CH}_3$; C_6H_5 ; $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; $p\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4$; $R_2 = R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$;
 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; или $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R_3 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Этот метод имеет мало аналогий в литературе.

β -Аминовиниликетоны. Этот вид сопряженных енаминов очень мало изучен. До сих пор синтезированы лишь некоторые ациклические системы. АВТК циклического строения впервые получены нами двумя путями:



Синтезированные 3-амино-2-фенилиндентионы-1 являются темносиними кристаллическими веществами, чрезвычайно склонными к различным химическим превращениям.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ЕНАМИНОВ

Применялся стандартный метод ЛКАО МО в приближении Хюккеля как наиболее простой и дающий неплохую сходимость расчетных индексов с экспериментом. Набор параметров найден несколькими циклами расчета простой системы

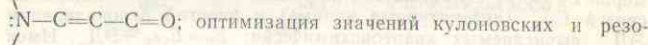


Таблица 1

Значения выбранных h_r и k_{rs} для расчета

Атом	h_r	Связь	k_{rs}
N:	1,4	C—N:	0,8
C аллил:	0	C=C	1,1
C(X)*	0,1h _x *	C—C	0,9
O:	1,0	C=O	1,1
C аром.	0	C—C бенз.	1,0
N:	0,5	C=N	1,0
S:	0,5	C=S	0,6
$\text{—N} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{**}$	1,0	C=N**	1,0
$\text{—N} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \oplus^*$	2,0	C=N $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \oplus^*$	1,0
S:	1,0	C—S	0,5

* — х-гетеротом; ** — для атомов и связей солей АВИ.

нальных интегралов проведена исходя из известных свойств реальных АВК. Система параметров приведена в табл. 1.

В зависимости от задачи, учитывались и алкильные группы в системах по гиперконъюгационной или индукционной модели. Найдены собственные значения в виде $E = \alpha_0 + m_i \beta_0$ и собственные функции энергетических матриц π -систем.

Из этих данных определены плотности заряда на атомах, порядки связей в основном и первом возбужденном состоянии, энергии локализации реакций замещения на атомах, энергии делокализации всех важнейших π -систем и ряд других квантовохимических индексов.

II. ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ АМИНОВИНИЛКЕТОНОВ, АМИНОВ И ТИОНОВ

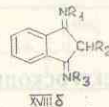
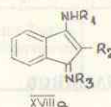
Теоретически все три типа сопряженных енаминов могут существовать в нескольких таутомерных формах: β -аминовинилкетоны (АВК) и β -аминовинилтионы (АВТК) в трех, β -аминовинилимины (АВИ) в двух формах, см. ниже.

При прочих равных условиях существование данной системы в той или иной форме должно определяться энергетической выгодностью изомеров. Приблизительно, энергии образования изомеров $E_{\text{п}}$ могут складываться из теплот образования отдельных связей $E_{\text{обр}}$ (литературные данные) и энергий делокализации $\Delta E_{\text{д}}$, вычисляемых квантовохимически: $E_{\text{п}} = E_{\text{обр.}} + \Delta E_{\text{д}}$. Имея в виду $\beta_0 = 54,6$ ккал/моль, после всех расчетов получают следующую сводку энергетических величин (в ккал/моль):

где	$\text{HN}_1-\text{C}_2=\text{O}_3-\text{O}_4-\text{O}_5$	$-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$	$\text{HN}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$
	Ia	16	Ia
ΔE	0	-10,6	-48,2
$\Delta E = E_{\text{п}} - E_{\text{п}}(\text{a})$			
	$\text{HN}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$	$-\text{N}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{N}-$	
	IIa	IIb	
	57,8	4,2	
	814,2	821,8	
	872,0	826,0	
ΔE	0	-46,0	

	$\text{HN}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{S}$	$-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{SH}$	$-\text{N}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{S}$
	IIIa	IIIb	IIIв
ΔE	0	-16,9	-53,2

Очевидно, наличие энергий делокализации делает наиболее выгодными сопряженные формы систем. Поэтому факторы, способствующие локализации связей, т. е. предотвращающие смещение электронов вдоль системы связей, должны увеличивать содержание несопряженных таутомерных форм в смесях. Вероятность появления несопряженных изомеров возрастает в порядке тионы III < кетоны I < имины II. И действительно, тионы, в том числе синтезированные автором, существуют исключительно в форме IIIa, и β -аминовинилкетоны — правда, уже с немногими исключениями в форме Ia. В то же время β -аминовинилимины инденового ряда нами получены как в енаминовой (XVIIIa), так и в β -диминовой форме XVIIIб.



1. $R_1 = R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$
2. $R_1 = \text{H}; R_3 = \text{COCH}_3$
3. $R_1 = R_3 = \text{CH}_3\text{CO}$

Энергия делокализации сравнительно мало возрастает при введении в систему дополнительных арильных колец. Следовательно, с ростом «размеров» π -системы падает удельная стабилизация сопряженной системы и возрастает вероятность существования несопряженных таутомерных форм. Например, при $R_1 = R_3 = \text{H}$ вещества XVIII существуют только в форме XVIIIa. Этот вывод подтверждается и при сравнении строения различных 1,5-дизапинов. Нагревание β -диминовых изомеров XVIIIб в высококипящих растворителях приводит к сопряженным формам XVIIIa; к такому же результату приводит нагревание XVIIIa в алколятах или конц. H_2SO_4 с последующей нейтрализацией. В противоположном направлении, с образованием XVIIIб — реакцию катализрует йод.

Существование β -аминовинилиминов в двух устойчивых дестропных формах до сих пор не описано.

Сравнение квантовохимических порядков связей $C=C$, $=C-C=$ и $C-N$ для АВК (I), АВН (II) и АВТК (III) показало, что внутреннее вращение группы облегчается в ряду $III < I < II$. Этот результат согласуется с литературными сведениями по *cis*-транс-, *s-cis*-транс- и изомерии вращения аминокислотного остатка по связи $C-N$ для этих соединений. Таким образом, квантовохимический расчет правильно отражает и объясняет ряд структурных вопросов сопряженных енаминов.

III. СПЕКТРОСКОПИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ЕНАМИНОВ

Главной задачей этого раздела является нахождение корреляций между структурными особенностями и спектроскопическими свойствами молекул. Результаты квантовохимического расчета, выполненные автором, сравниваются с собственными или литературным экспериментальным материалом по электронным и колебательным спектрам систем. Особое внимание уделено идионовым системам, так как на них проверялся ряд гипотез о корреляции структуры и химических свойств сопряженных енаминов.

I. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЕНАМИНОВ

1.1. Общие вопросы

Простейшие сопряженные енамины имеют одну полосу поглощения в области 270—400 нм, $\lg \epsilon \sim 4-5$; сила осциллятора f перехода длинноволновой полосы составляет 0,24—0,77. Полосы не сильно зависят от наличия заместителей, растворителя и других факторов. Иногда наблюдается дублет этой или других полос с вибранным расщеплением пиков на 700—1800 cm^{-1} . Второй переход находится значительно дальше в сторону коротких волн. Такой характер поглощения систем однозначно свидетельствует о сопряженном строении всех рассматриваемых пентад (напр., Ia, IIa, IIIa). В противоположном случае (структуры Ib, IIb, IIIb) соединения имели бы интенсивное поглощение только около 220 нм.

Интенсивность поглощения квантовохимически дается квадратом модуля момента перехода Q^2 , так что $\epsilon \sim f \sim Q_{ij}^2$. Для приближенного расчета мы пользовались выражениями (1)

Таблица 2

Сравнение расчетных моментов перехода с интенсивностями полос АВК в гептане (или с пересчетом на этот растворитель); часть данных

Вещество	Конфигурация π -системы	Переход	Энергия перехода в β_e	Q_{ij}^2 расч.	ϵ в исп.
4-Фенил-3-бензоилтетрагидропиридин- Δ_2		1-1*	1,1613	3,87	24000
		2-1*	1,3485		
		3-1*	1,3707		
		1-2*	1,8128	1,49	10400
		1-3*	1,8820		
		2-2*	2,0000		
4-Фенил-1-морфолинбутен-1-он-3		1-1*	1,0713	1,44	10500
		2-1*	1,3648		
		3-1*	1,5041		
		1-2*	1,7065	1,38	9570
		1-3*	1,7697		
2-Анилинпентен-2-он-4		1-1*	1,0934	0,70	1680
		2-1*	1,4487	0,34	$\sim 1,00$
		3-1*	1,5270	0,47	> 2000
5,5-Диметил-3-анилиноциклогексен-2-он-1		1-1*	1,0934	1,51	2,08
		2-1*	1,4487	0,36	0,35 ^a
		3-1*	1,5270	0,80	0,50

a — раствор неизвестной концентрации, интенсивность поглощения в произвольных единицах.

$Q_{ij, z} = \sqrt{2 \sum_r (a_{ri} \cdot a_{rj} \cdot \rho_{r(ijz)})}$, $Q^2 = Q_y^2 + Q_z^2$ (для плоских систем). Здесь a — коэффициент r -го атома на i -той молекулярной орбитали; ρ — координата этого атома, и суммирование производится по всем атомам r . Для графического нахождения координат атомов применялись следующие оценочные длины связей: $d_{C=C} = 1,37 \text{ \AA}$; $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$; $d_{C-C \text{ безв.}} = 1,40 \text{ \AA}$; $d_{C-N} = 1,47 \text{ \AA}$; $d_{C=O} = 1,41 \text{ \AA}$; $d_{C=O} = 1,27 \text{ \AA}$; $d_{C-Car.} = 1,50 \text{ \AA}$, все углы связей 120° \AA ;

Экспериментальные значения коэффициентов экстинкции полос аминovinилкетонов, имеющих заведомо известную конфигурацию связей, сравнивали с расчетными величинами Q_{ij}^2 для тех же соединений. В случае наличия близких расчетных полос

переходов оценивался Q^2 для группы ожидаемых переходов. Как видно из данных таблицы 2, для простых систем согласие прогноза с экспериментом удовлетворительное.

Квантовохимическое сравнение интенсивностей одних и тех же полос для различных енаминов удается редко.

Влияние π -электронного заместителя на энергию перехода удается проследить при сопоставлении расчетных энергий полос в единицах β_0 с фактором $1236/\lambda$, где λ — длина волны полосы поглощения енамина в инертном растворителе. При отнесении полос к определенным переходам руководствовались при необходимости расчетными моментами данных енаминов.

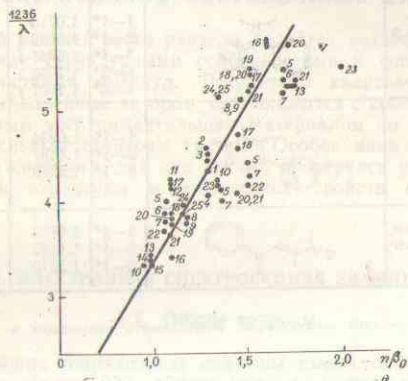


Рис. 1. Сопоставление расчетных энергий перехода со спектроскопическими данными для 25 различных АВК Ia.

Как видно из рис. 1, между расчетными и экспериментальными энергиями перехода существует линейная корреляция, и метод Хюккеля применим для теоретического анализа электронных спектров β -аминовинилкетонов.

Установлено, что эффект фенильной группы на сдвиги фронтальных орбиталей весьма близок к влиянию двойной связи $C=C$; величина сдвига заметно меняется в зависимости от места

присоединения заместителя (1, 2 или 4) к системе Ia. Это явление для β -дикарбонильных систем отмечено Э. Греном.

В работе обобщены литературные сведения по эффекту алкильного заместителя на поглощение различных типов енаминов. Теоретически этот вопрос весьма сложен, так как возможность учета метильной группы в расчете тем или иным приближением зависит от места присоединения его к группировке $N-C=C-C=A$.

Эффект растворителя учитывался в одном аспекте, а именно с точки зрения возможности енаминов к образованию межмолекулярных водородных связей (МВС) или других полярных ассоциатов со средой. Для атомов, участвующих в МВС или внутримолекулярной связи (ВВС) в расчете по методу ЛКАО—МОХ принимали $\alpha_N = \alpha^0_N - 0,2\beta_0$, а для протонакцепторного атома пентады А взяли $\alpha_A = \alpha^0_A + 0,2\beta_0$. Тогда для АВК, в согласии с опытом наблюдается снижение энергии перехода $1-1^*$ с ростом полярности среды или склонности к образованию МВС с енамином, независимо от типа ассоциации. Выведены инкременты сольватохромных сдвигов этой полосы по гептану.

В случае АВИ вопрос сложнее. Как видно из табл. 3, теоретически специфический эффект МВС зависит от типа ассоциации. Поэтому можно ожидать, что МВС вызовет дополнительный

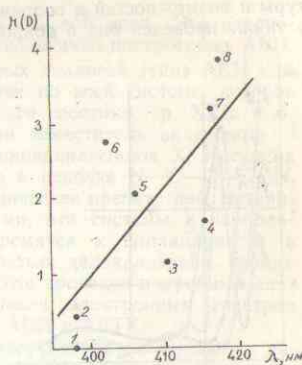


Рис. 2. Сольватохромные сдвиги $1-1^*$ 3-амино-2-фенил-1-иминоиндена-2 по мере роста диольного момента растворителя. 1 — бензол, 2 — диоксан, 3 — хлороформ, 4 — этанол, 5 — дихлорэтан; 6 — ацетон, 7 — нитрометан; 8 — диметилформамид.

Таблица 3
Расчетные энергии $1-1^*$ перехода для разных типов ассоциации АВИ

№№	Ассоциат	Энергия
1.	$H_2N-CH=CH-CH=$ $=NH$ без ассоциаций	1,2474
2.	$\dots H_2NCH=CH-$ $-CH=NH$	1,2697
3.	$H_2NCH=CH-CH=$ $=NH\dots$	1,2504
4.	$\dots H_2NCH=CH-$ $-CH=NH\dots$	1,2436

гипсохромный (ассоциат 3) или bathохромный сдвиг (ассоциат 4) полосы 1—1*, помимо обычного, главным образом, красного сдвига этой полосы с ростом полярности среды.

На рис. 2 показана сольватохромия 3-амино-2-фенил-1-иминоиндена-2, т. е. АВК, не способного к образованию ВВС. Создается впечатление, что в средах — акцепторах протонов (диоксан, ацетон, диметилформамид) характеристические точки дополнительно сдвинуты гипсохромно, а в амбидентных средах (хлороформ, этанол) наблюдается противоположный сдвиг длинноволновой полосы.

В этом случае данные расчета (табл. 3) в принципе позволяют понять большой разброс точек вокруг некой средней корреляционной прямой.

1.2. УФС инденовых енаминов

На примере этих систем подробнее изучено влияние структуры и возможностей к сопряжению из соединений, а также проведен более подробный квантовохимический анализ полного спектра енаминов.

Сопряженная структура веществ IX и их аналогов однозначно доказывается характером спектра и его сравнением с поглощением модельных систем, рис. 3. N-Незамещенные системы (АВК, АВН, АВТК) имеют 4 группы полос в районах: 220—250 нм, 250—300 нм, 300—380 нм и выше 400 нм. Последняя полоса обуславливает окраску енаминов — от оранжевой до синей. Спектры N-арилзамещенных енаминов типа IXa более сложны, но также однозначно свидетельствуют против наличия структур типа XX или XVII. N-Арильный заместитель включается в сопряжение с инденовым хромофором, поскольку УФ-спектры аналогов IX ($R_2 = C_6H_4-X-p$)

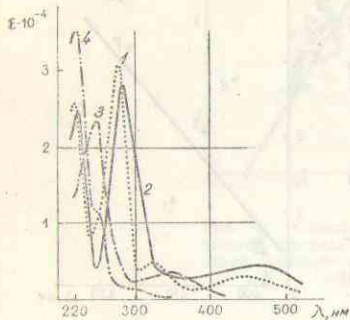
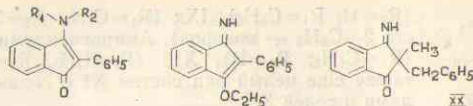
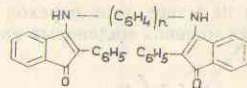


Рис. 3. УФС енаминов (в метаноле). 1 — 3-амино-2-фенилinden-2-он-1 (IXa); 2 — 3-пиперидино-2-фенилinden-2-он-1 (XIX); 3 — 1-имино-2-фенил-3-этоксинден-2 (XVIIa); 4 — 1-имино-2-метил-2-бензилinden-3 (XX).



IX a, $R_1 = R_2 = H$

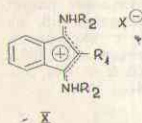
XIX, $R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$



XXI
a) $n = 1$; $\lambda_{\text{макс}} = 478 \text{ нм}$
б) $n = 2$; $\lambda_{\text{макс}} = 464 \text{ нм}$

чувствительны к заместителю X в боковой цепи. Эта закономерность соблюдается также для аналогично построенных АВН.

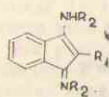
В олигомерах XXI и их азотистых аналогах (типа АВН или солей АВН) существует сопряжение по всей системе, которое угасает с удлинением фениленового мостика, ср. XXIa и б. В наибольшей степени N-арильный заместитель включается в сопряжение в катионах солей аминовинилиминов X, имеющих выравненное электронное строение в цепочке N—C—C—N.



Несмотря на стерические препятствия, вызванные заместителями, эти системы в наибольшей степени стремятся к копланарности в связи с выгодностью делокализации заряда в катионе. В работе проведен подробный анализ большого числа электронных спектров инденовых АВК, АВН и АВТК.

Квантовохимический расчет инденовых енаминов осуществлялся, используя параметры табл. 1; координаты атомов графически найдены с учетом межатомных расстояний, см. стр. 13. Заместитель N-фенил- или C₂-фенил вывернут из плоскости, чему соответствует резонансный интеграл связей 0,72 β₀ или 0,82 β₀.

Результаты вычислений. Принцип сопоставления расчетных величин с параметрами экспериментальных спектров такой же, как на стр. 14, несмотря на то, что в данном случае рассматриваются весьма сложные енамины. Это АВК IXa, IXб, IXг



XI

($R_2=H$; $R_1=C_6H_5$), IXд ($R_1=C_6H_5$; $R_2=H$; вместо 2- C_6H_5 — водород). Аминovinилимины XIа ($R_1=C_6H_5$; $R_2=H$), XIб ($R_1=CH_3$, $R_2=H$), а также еще целый ряд систем XI с N-заместителями и солей X.

Характерная особенность результатов расчетов по Хюккелю — сильно завышенная расчетная интенсивность перехода 2-1* 2-метилзамещенных инденовых енаминов; тем не менее, этот переход всегда нами отнесен ко второй полосе поглощения инденовых енаминов 300—350 нм).

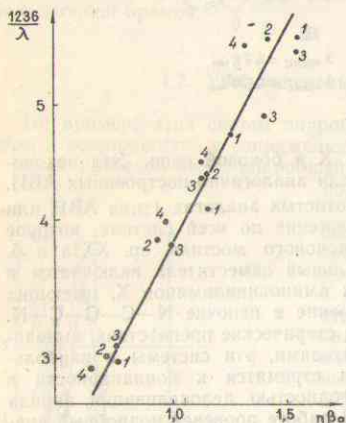


Рис. 4. Сопоставление расчетных энергий перехода ν_{β_0} инденовых АВК с экспериментальными величинами 1236/λ. Точки: 1 — IXб, 2 — IXа, 3 — IXд, 4 — IXг.

В остальном сопоставление расчетных энергий перехода ν_{β_0} упомянутых АВК и N-незамещенных АВИ (IX и XI) с экспериментальными величинами 1236/λ (в электронвольтах) приводит к линейной корреляции, при чем для АВК IX получают спектроскопическое ν_0 , равное 3,77 эв; для АВИ XI уравнение прямой 1236/λ = 2,43 n + 1,1780, см. рис. 4 и 5.

В таблице 4 в качестве примера приведены результаты расчета двух АВК и одного АВИ инденового ряда. При этом, $\lambda_{\text{макс}}$ (вычисл.) определены из корреляционных уравнений прямых рис. 3, 4, момент перехода Q^2 вычислен, исходя из графической конструкции координат енаминов, см. стр. 17, угол момента p

ЛЕНИНГРАДСКАЯ ОБЛАСТНАЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

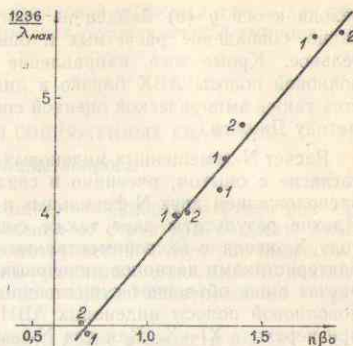


Рис. 5. Сопоставление расчетных энергий перехода ν_{β_0} инденовых АВИ с экспериментальными величинами 1236/λ. Точки: 1 — XIа; 2 — XIб.

Таблица 4

Расчетные и экспериментальные характеристики УФ-спектров некоторых инденовых енаминов. $Q^2 = Q^2_{\beta_1} + Q^2_2$

Соединение	Переход	Энергия перехода, в ν_{β_0} $\Delta E_{ij} = \nu_{\beta_0}$	Q^2	Угол момента перехода к оси y	$\lambda_{\text{макс}}$, вычисл. (нм)	$\lambda_{\text{макс}}$, экпер. (нм)	Кoeff. экстинкции, онгт
IXб	1-1*	0,7677	0,83	103,5°	427	443	2400
	2-1*	1,1614	2,03	155,5°	282	302	900
	3-1*	1,2651	1,47	87°	259	261	32700
	4-2*	1,5551	1,04	98,5°	211	221	26000
IXг	1-1*	0,6495	1,62	118°	505	455	4650
	2-1*	0,9854	0,77	83,5°	333	310	перегиб
	3-1*	1,1380	2,26	320°	288°	275	31600
	4-1*	1,1380					
	5-1*	1,1380					
	1-2*	1,2505	2,24	357°	246	224	20200
6-1*	1,3345						
XIа	1-1*	0,7429	1,60	не вычислен	415	421	3110
	2-1*	1,1299	2,07		315	320	7100
	4-1*	1,3146	0,74		283	295	15600
	1-2*	1,3384	2,67		279 ^a	277	21200
	5-1*	1,4164					
	1-3*	1,5004					
2-2*	1,7256	0,87		230	224	31000	

a — для наиболее вероятного рассчитанного перехода.

рехода к оси y (θ) найден из соотношения $\operatorname{tg} \theta = Q^2_x / Q^2_y$. Как видно, совпадение расчетных и опытных данных удовлетворительно. Кроме того, направление момента перехода длинноволновой полосы АВК близко к линии N—O, что подтверждается также эмпирической оценкой спектроскопических данных по методу Джонса.

Расчет N-замещенных инденовых АВИ (типа XI) дает плохое согласие с опытом, очевидно в связи с неизвестным взаимным расположением двух N-фенильных и одной C-фенильной группы. Плохие результаты дает также сопоставление расчета по методу Хюккеля с экспериментальными спектроскопическими характеристиками катионов инденовых АВИ (X). В данном случае расчет лишь объясняет существенный батохромный сдвиг длинноволновой полосы инденовых АВИ при солеобразовании, т. е. при переходе XI→X. Как для N-замещенных оснований XI, так и для X трудной задачей является выявление четких эмпирических зависимостей кривых поглощения от структуры, видимо, из-за сложного соотношения электронных, стерических и сольватационных воздействий N- и C-заместителей на энергию и вероятность перехода.

Результаты расчета енамина 3-амино-2-фенил-1-иминоиндена-2 (XIa) по Хюккелю в общих чертах согласуются с вычислениями этой молекулы по методу самосогласованного поля (ЛКАО—МО—ССП—ППП), что подтверждает правомочность полумпирического метода Хюккеля.

Таким образом, полные электронные спектры при прочих равных условиях в рамках метода ЛКАО—МОХ лучше всего могут быть анализированы для β -аминовинилкетонев; для этих систем удастся объяснить и интенсивности и энергии экспериментальных переходов. Сопоставление расчета с опытом, но с меньшей общностью суждений, возможно и для β -аминовинилиминов. В связи со стерической неопределенностью групп расчет электронных спектров пока невозможен для N,N-дизамещенных инденовых β -аминовинилиминов. Метод не пригоден также для анализа солей АВИ.

Расчет инденовых β -аминовинилтионов, автором не проводился, в связи со значительными трудностями достоверного выбора параметров атома и связей серы. Поэтому для АВТК ограничивались расчетом самых простых молекул, с использованием параметров таблицы 1. Полученные данные использовались только

для оценки положения длинноволновой полосы, а также для об- суждения самых общих химических особенностей β -аминовинил- тиокетонев.

2. ИКС ПОГЛОЩЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ЕНАМИНОВ

2.1. Общие вопросы

В работе рассмотрены общие особенности ИК-спектров енаминов и зависимость поглощения от структуры веществ. Каждый раздел завершается рассмотрением ИК-спектров инденовых систем. Последние оказались удобными модельными веществами для решения целого ряда вопросов спектроскопии сопряженных енаминов.

Проблема характеристичности полос в области 6 мкм. Спектры многих типов сопряженных енаминов в области 6 мкм характеризуются по крайней мере двумя интенсивными полосами: более ценной в аналитическом отношении высокочастотной полосой выше 1600 см^{-1} и низкочастотной полосой в области $1570 \pm 30 \text{ см}^{-1}$. Последняя часто наиболее интенсивна и нередко сливается с высокочастотной полосой в одну широкую, очень интенсивную полосу. Неоднократно высказано мнение, что эти полосы, как и в случае амидов, не характеристичны и вызваны механическим взаимодействием (суммой) ряда индивидуальных колебательных переходов в молекуле.

В качестве критерия характеристичности полос автором выбрано наличие корреляции между расчетными λ -порядками связей C=O и C=C и волновыми числами вышеупомянутых двух главных β -аминовинилкетонев. Квантовохимические вычисления проведены, используя ранее выбранный набор параметров для расчета. Определены порядки связей для 20 видов нециклических и циклических, в том числе и инденовых, АВК и АВИ. В соответствии с этими структурами подбирались условные пока « $\nu_{\text{C=O}}$ » и « $\nu_{\text{C=C}}$ » из снятых автором или литературных ИК-спектров енаминов.

Сопоставление расчетных и опытных данных в ряду АВК показывает, что все енамины могут быть разделены на три группы.

Пятичленные АВК, в том числе и инденовые, имеют четкую прямолинейную корреляцию величин $\rho_{\text{C=O}}$ и « $\nu_{\text{C=O}}$ », следовательно, соответствующие колебания характеристичны. Кстати, для этих систем наблюдают наибольший интервал между частотами

тами « $\nu_{C=O}$ » и « $\nu_{C=C}$ » ($84-124\text{ см}^{-1}$). Полосы « $\nu_{C=O}$ » шестичленных или ациклических N,N-дизамещенных систем еще могут быть в первом приближении отнесены к карбонилу, но уже с меньшей степенью характеристичности. Третью группу АВК составляют системы, способные к образованию меж- или внутримолекулярных ассоциатов, полосы которых имеют составной характер. Интересно отметить, что только изученные автором пятичленные одноптиные циклические енамины: АВК—АВИ—АВТК, имеют внешне отличающиеся между собой кривые поглощения в области 6 мкм , характерные для каждого вида изоструктур: кетонов, иминов или тионов.

Влияние стерических факторов на ИКС сопряженных енаминов велика. На основании анализа литературных данных показано, что решающими структурно-стерическими признаками, обуславливающими существенные изменения в спектрах енаминов, являются: гибридизация аминного азота, углы поворота одинарных связей $-C-C-$ и $C-N$ и углы связей карбонильного углерода. Первые два фактора прямым образом влияют на делокализацию неподеленной пары электронов по всей системе и поляризацию группы $C=O$; углы связей $C=O$ влияют на ИКС спектры енаминов так же, как в циклических кетонах.

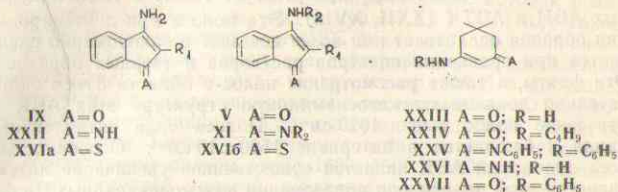
Дается подробный обзор и обобщение материала по ИК-спектрам β -аминовинилкетонов, β -аминокротонов, β -аминовинилиминов и солей последних. Подчеркивается существенная роль ассоциативных групп посредством Н-связей и цис-транс-изомерии на поглощении соединений.

2.2. Отнесение полос енаминов в области 6 и 3 мкм

Работа проведена в основном на примере циклогексеновых и инденовых соединений, изученных автором совместно с сотрудниками. Эти соединения удобны для анализа благодаря транс-фиксированному скелету атомов $N-C=C-C=A$. Для опознавания полос широко использовался дейтерийобмен и сравнение ИКС растворов и твердых образцов.

Циклогексеновые АВК (XXV, XXVI). Индивидуальными можно считать лишь валентные и деформационные колебания связей $N-H$ в области 3 и 6 мкм . Полоса δ_{NH_2} для N-незамещенного АВК появляется около 1685 см^{-1} . Остальные полосы в области 6 мкм , согласно вышеприведенным соображениям, являются составными, так как их положение меняется при дейтерировании образцов.

Инденовые АВК (IX, V)



Общий вид поглощения веществ приведен на рис. 6. Отличительной особенностью ИКС N-незамещенных АВК (IX) является интенсивная полоса деформационных колебаний группы $-NH_2$ в области 1640 см^{-1} и низкая интенсивность полосы кето-

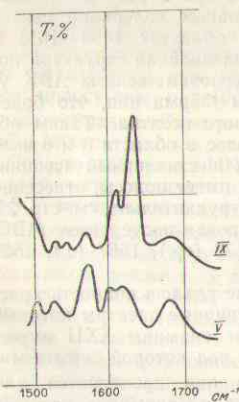


Рис. 6. Типовые спектры многих N-незамещенных (IX) и N-замещенных (V) 3-аминоиндолов-1. Приводятся ИКС дихлорэтановых растворов енаминов, V и IX, $R_1=R_2=C_6H_5$.

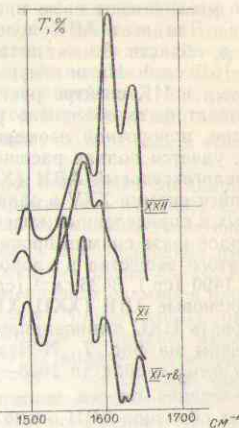


Рис. 7. Типовые спектры многих N-незамещенных (XXII) и N-замещенных (XI) 3-амино-1-иминоиндолов-2. Приводятся ИКС дихлорэтановых растворов XI, XXII и твердого XI, $R_1=R_2=C_6H_5$.

группы выше 1670 см^{-1} . Такой характер поглощения АВК отмечен впервые. Полоса δ_{NH_2} присутствует также в ИКС индоловых АВИ и АВТК (XXII, XVIa). Эта полоса при дейтерировании образца ослабевает или вовсе исчезает и закономерно сдвигается при сравнении спектров растворов и твердых образцов. Эти факты, а также рассмотрение полос в области 3 мкм окончательно доказывают кетосаминную структуру этих АВК и отнесение полос выше 1620 см^{-1} . Полоса $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ пятичленного цикла наблюдается в интервале $1560 \pm 10\text{ см}^{-1}$. Особенностью всех индоловых АВК является существенное увеличение интенсивности этой полосы при образовании межмолекулярных Н-связей, наличие которой доказывается как анализом областей частот 3 и 6 мкм , так на основании данных по растворимости соединений, см. раздел на стр. 26.

Для N-замещенных АВК (V), кроме полосы $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ выше 1650 см^{-1} , наблюдается полоса δ_{NH} в области $1525\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ и полоса $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ около $1555\text{--}1560\text{ см}^{-1}$. Обе последние полосы сильно увеличивают свою интенсивность при образовании ассоциатов. Для всех АВК полосы бензольных колебаний связей С=С в области 6 мкм появляются в областях $1490\text{--}1515$ и $1590\text{--}1615\text{ см}^{-1}$. Нами впервые отмечена двойная структура полосы ν_{NH} в ИК спектре растворов N-монозамещенных АВК V. Это может быть объяснено резонансом Ферми или, что более вероятно, поворотной изомерией аминного остатка. Таким образом, удается полная расшифровка полос в области 3 и 6 мкм .

Циклогексеновый АВИ (XXV). Как шестичленный ассоциирующий энамин XXV в области 6 мкм имеет полосы, отнесение которых к определенным колебаниям затруднительно, см. стр. 22. В твердой фазе энамин прочно ассоциирован посредством МВС. ИКС этого вещества в хлороформе: 1622 (ср.), 1587 (с.), 1520 (ср.), 1490 (ср.), 3436 см^{-1} (ср.).

Индоловые АВИ (XXII, XI). Впервые удалось полностью расшифровать ИКС аминовинилиминов, типичные спектры которых приведены на рис. 7. N-Незамещенные энамины XXII имеют полосу δ_{NH_2} в области $1648\text{--}1675\text{ см}^{-1}$, под которой скрыта малоинтенсивная полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$. Отдельно она проявляется для твердых образцов АВИ около 1645 см^{-1} в тех энаминах, которые имеют полосу деформационных колебаний аминогруппы наиболее высоко — например, в 2- α -нафтилпроизводном XXII. В этой же области наблюдают $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ для N-арилзамещенных систем (I, см. рис. 7). Эта полоса, а также δ_{NH} для XI около 1550 см^{-1} в спектрах твердых образцов из-за ассоциации становятся значительно более интенсивными; полоса 1550 см^{-1} при этом сдвигается

на сторону больших частот. Ассоциация увеличивает также интенсивность полосы $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ пятичленного кольца, которая появляется около 1570 см^{-1} , см. рис. 7, кривые XI и XI (тв.). Такое отнесение полос подтверждают ИКС дихлорэтановых или диоксидных растворов и поглощение дейтерированных соединений. Впервые удалось наблюдать спектр раствора АВИ в диоксане, в котором молекулы ассоциированы с растворителем. О межмолекулярной ассоциации свидетельствуют и спектры твердых АВИ в области 3 мкм . Скелетным колебаниям бензольных колец соответствуют полосы около 1620 , 1590 и 1490 ; для растворов V с последней полосой, очевидно, совпадает полоса δ_{NH} .

В ИКС N-незамещенных катионов XXII или XXVI удается в области 6 мкм четко идентифицировать лишь полосу деформационных колебаний групп $-\text{NH}_2$. В связи с заведомым выравниванием электронной плотности в пентаде (N—C—C—C—N), полосы связей С—N и С—С имеют вклад колебаний δ_{NH} , о чем свидетельствуют ИКС дейтерированных.

Индоловые АВТК (XVIa, б) являются единственными тиоэнаминами, для которых вообще сняты колебательные спектры. Отсутствие полосы ν_{SH} и наличие частот ν_{NH} доказывают приписанную веществам структуру, см. другие возможные таутомерные структуры на стр. 11. N-Незамещенный тион XVIa опять имеет полосу δ_{NH_2} при 1638 см^{-1} , которая исчезает при дейтерировании образца. Спектры тионов имеют полосу $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ в области $1250\text{--}1300\text{ см}^{-1}$.

Сопоставление всех ИКС модельных индоловых энаминов позволяет четко отличить полосы, характерные группам С=O, С=S, и выявить полосу δ_{NH_2} для всех N-незамещенных энаминов и их солей в районе $1635\text{--}1685\text{ см}^{-1}$. Все соединения имеют также одинаковый структурный элемент — связь С—N; соответствующая полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ для N-незамещенных энаминов наблюдается в области $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, для N-замещенных около $1350\text{--}1380\text{ см}^{-1}$. Использованная автором методика анализа спектров — выявление и «отделение» от кривой поглощения в первую очередь всех полос связей N—H — может быть применена и в случае спектров других пятичленных энаминов или вообще систем без внутримолекулярных водородных связей.

IV. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЭНАМИНОВ

Было решено сопоставить μ -моменты АВК, найденные экспериментально, с вычисленными моментами по методу ЛКАО МОХ. Для этой цели определялись дипольные моменты целого

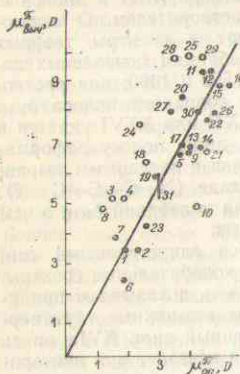
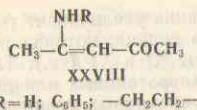


Рис. 8. Корреляция расчетных дипольных моментов с опытными значениями $\mu^{\text{эксп}}$. Полные кружки соответствуют наиболее вероятным конфигурациям молекулы. Пустые — характеристические точки заведомо невозможных или мало-выгодных форм АВК.

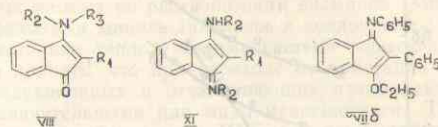
V. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ЭНАМИНОВ

В работах автора и других исследователей методом ИК-спектроскопии качественно доказана способность АВК образовывать межмолекулярные водородные связи (МВС). Относительно АВИ данных в литературе нет. Нами была количественно исследована способность инденовых АВК и АВИ к ассоциации, используя для этой цели данные о растворимости веществ в различных

средах. Подробно изучены растворимости следующих энаминов: АВК VIIa—o, АВИ XIa, ж и их солей, а также модельные вещества VIIп и XVIIб, не способные к ассоциации посредством МВС в кристалле.

ряда инденовых, циклогексеновых и пентеновых АВК, типы IX, V, XXIII (R=H; CH₃; C₆H₅) и XXVIII. Из полученных значений вычитались аддитивным методом рассчитанные σ -моменты соответствующих энамином. Полученные таким образом величины $\mu^{\text{эксп}}$ имеют линейную зависимость от вычисленных по методу Хюккеля μ -моментов. При этом в расчетах было испробовано несколько вариантов ориентации групп в β -аминовинилкетонах, см. рис. 8. Таким образом удается определить истинную конфигурационную структуру ряда АВК по отклонениям характеристических точек от корреляционной прямой. Последняя построена по методу наименьших квадратов из точек, соответствующих АВК строго известной конфигурации. Например, структуры производных ацетил- и бензоилacetона, определенные квантовохимическим способом, согласуются со структурными данными, полученными другим, независимым методом. Следовательно, метод Хюккеля применим также для теоретической оценки полярности энаминов.

средах. Подробно изучены растворимости следующих энаминов: АВК VIIa—o, АВИ XIa, ж и их солей, а также модельные вещества VIIп и XVIIб, не способные к ассоциации посредством МВС в кристалле.



для VIII, XI:

- | | |
|--|--|
| а R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₂ = R ₃ = H; | ж R ₁ = R ₂ = C ₆ H ₅ ; R ₃ = H; |
| б R ₁ = C ₁₀ H ₇ —α; R ₂ = R ₃ = H; | з R ₂ = C ₆ H ₅ ; R ₃ = H; R ₁ = C ₁₀ H ₇ —α; |
| в R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = R ₃ = H; | и R ₂ = C ₆ H ₅ ; R ₁ = CH ₃ ; R ₃ = H; |
| г R ₁ = <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl; R ₂ = R ₃ = H; | к R ₂ = C ₆ H ₅ ; R ₃ = H; R ₁ = <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl; |
| д R ₁ = <i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ ; R ₂ = R ₃ = H; | л R ₁ = <i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ ; R ₃ = H; R ₂ = C ₆ H ₅ ; |
| е R ₁ = <i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ ; R ₂ = R ₃ = H; | м R ₂ = C ₆ H ₅ ; R ₃ = H; R ₁ = <i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ ; |
| | н R ₂ = H; R ₃ = CH ₃ ; R ₁ = C ₆ H ₅ ; |
| | о R ₂ = H; R ₃ = <i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ ; R ₁ = C ₆ H ₅ ; |
| | п R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₂ + R ₃ = —(CH ₂) ₅ —. |

Выбрано 9 растворителей — инертных, протофильных и протогенных. Растворимость определялась установлением концентрации насыщенного при известной температуре раствора — весовым или колориметрическим способом. Кривые растворимости строились в координатах $c_{\text{моль/кг}}$ — $t^{\circ}\text{C}$.

Примерный характерный вид этих кривых см. рис. 9. Учитывая высокий дипольный момент соединений (5—7 дебая), наиболее вероятным термом взаимодействия молекул должен быть ориентационный эффект $U_{\text{ор}}$, состоящий из чисто диполь-дипольного эффекта $U_{\text{д}}$ и эффекта водородных связей $U_{\text{вс}}$, так что $U_{\text{ор}} = U_{\text{д}} + U_{\text{вс}}$.

Сопоставляя дипольные моменты энаминов или среды с растворимостью веществ, видно, что терм $U_{\text{д}}$ не может быть решающим для межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, для растворимости. Наоборот, хорошая растворимость модельных систем VIIп или XVIIб в любых органических средах, и анализ всех полученных данных указывает, что растворимость энаминов тем хуже, чем прочнее МВС в кристаллической фазе, и тем лучше — чем прочнее МВС между энамином и растворителем.

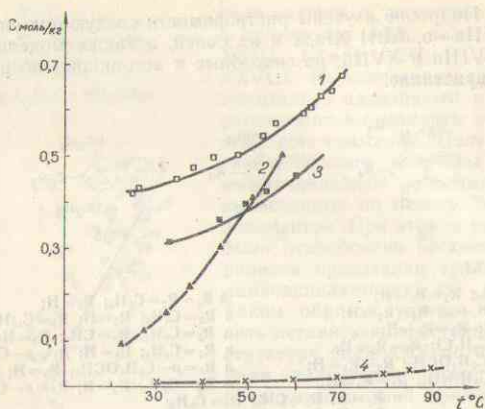


Рис. 9. Кривые растворимости: 1 — VIIIa в диметилформамиде (DMF); 2 — XVIIb в гептане; 3 — VIIIa в DMF; 4 — VIIIa в уксусной кислоте.

Существенно, что растворимость енаминов выше в протонакцепторных, чем протогенных средах, что указывает на выгоду ассоциатов типа $=O \dots HN-C=C-C=X$.

Влияние заместителя R_1 в N-фенилзамещенных енаминах (VIIIж—л) на растворимость почти одинаково во всех изученных средах; наблюдается почти полное соответствие рядов растворимостей соединений. В то же время, соответствие рядов растворимостей N-незамещенных соединений гораздо хуже. Из этого делается вывод, что растворимость соединений первой группы в существенной мере определяется МВС в кристаллах, а растворимость N-незамещенных систем — преимущественно сольватацией молекул. Растворимость солей XI в воде определяется главным образом гидратацией аниона. Изучена зависимость растворимости соединений от структурирования самого растворителя.

Тепловые эффекты растворения енаминов. Взаимодействие молекул вещества с растворителем выражается через теплоту растворения в данной среде Q_p и в идеальном растворе $Q_{пл.}$

В условиях опыта за идеальные приняты бензольные растворы (величина Q_p в идеальном растворе может в данном случае быть отождествлена со скрытой теплотой плавления вещества $Q_{пл.}$). Тогда $Q_{вз.} = Q_p - Q_{пл.} = Q_p - Q_p^{бенз.}$. Термы правой стороны уравнения находят по логарифмике Шредера из экспериментальных данных по растворимости енаминов. Можно в первом приближении диполь-дипольное и лондоновское взаимодействие учесть как теплоту взаимодействия вещества с дихлорэтаном и принять, что при переходе от кристалла к раствору суммы индукционных и отталкивающих взаимодействий останутся незначительными или мало меняющимися. Тогда, представляя теплоту образования МВС как часть ориентационного взаимодействия, можно для прямого определения этой величины пользоваться соотношением:

$$Q_{\text{енамин-растворитель}}^n = Q_p - Q_{p, \text{дихлорэтан}} - q,$$

где q — остаточный член, учитывающий ненулевые поправки. Все найденные тепловые величины являются парциальными. Важнейшие результаты сведены в таблицу 6. Положительное значение Q^n наблюдается редко — когда остальные взаимодействия по абсолютному значению преобладают над Q^n , либо когда растворение требует разрушения каких-то структур самоассоциирующегося растворителя.

В соответствии с данными на стр. 30, теплоты взаимодействия с растворителем Q^n и $Q_{вз.}$ N-незамещенных енаминов (VIIIa—e) больше, чем N-замещенных (VIIIж—м); наиболее прочны МВС с диметилформамидом. Следует отметить, что и хлороформ образует сравнительно прочные МВС, особенно с енамином VIIIa. Этот результат подтверждается также ИК-спектрами соединения в растворе $CHCl_3$ в области 3 мкм. Существенное влияние эффектов взаимодействия с растворителем на растворимость енаминов подтверждает симбатность или даже линейная связь последней с найденными Q^n (хуже $Q_{вз.}$), (рис. 10). Такая зависимость лучше всего соблюдается для растворителей с большими абсолютными величинами взаимодействий.

Найденные теплоты образования МВС по порядку величины близки к теплотам, вычисленным из экспериментальных относительных сдвигов полосы ν_{NH} по сравнению со стандартом ($\Delta\nu/\nu_{ст.}$).

В работе далее обсуждается МВС енаминов в твердой фазе. Как и ожидалось, МВС аминovinилкетонев прочнее, чем β -ами-

Скрытые теплоты плавления $Q_{пл}$, парциальные молярные теплоты растворения $Q_{р.}$, теплоты взаимодействия (сольватации) $Q_{вз.}$ и теплоты образования МВС вещества с растворителем $Q_{г.}$ в ккал/моль; все расчеты из данных при 40°

Вещ-ство	Дополнительные моменты в дебайтах	С.Н. ₂		CH ₂ Cl-CH ₂ Cl		CHCl ₃		CH ₂ COCH ₃		HCOH (C ₂ H ₅) ₂		
		Q _{пл.}	Q _{вз.}	Q _{р.}	Q _{вз.}	Q _{р.}	Q _{вз.}	Q _{р.}	Q _{вз.}	Q _{р.}	Q _{г.}	
VIIIa	6,24	12,6	-2,0	11,0	-1,6	+0,4	8,9	-3,7	-1,7	4,9	-7,7	
VIIIб		13,9	-2,6	10,9	-3,0	-0,4	8,0	-5,9	-3,3	5,5	-8,4	
VIIIв		14,9	-2,7	8,1	-6,8	-4,1	7,8	-7,2	-4,4	3,8	-11,1	
VIIIг		12,9	-2,4	8,7	-4,2	-2,1	7,5	-5,4	-3,3	3,2	-9,7	
VIIIд		10,6	-0,1	10,1	-0,5	-0,4	9,0	-1,6	-1,5	3,6	-5,0	
VIIIе		—	11,4	—	—	—	—	—	—	—	—	{ -6,7 -5,8*
VIIIж	5,37	11,2	-1,6	10,0	-1,2	+0,4	9,3	-1,9	-0,3	5,1	-6,1	
VIIIз		12,6	-1,9	10,5	-2,1	-0,2	11,1	-1,5	+0,4	7,1	-5,5	
VIIIи		12,1	-0,9	11,9	-0,2	+0,7	11,7	-0,4	+0,5	7,1	-5,1	
VIIIл		13,1	-1,3	10,2	-0,9	-1,6	11,0	-2,1	-0,8	7,6	-5,5	
VIIIм		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	{ -4,5 -3,6*
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	{ 4,2 5,6*

* — считая на димерные состояния.

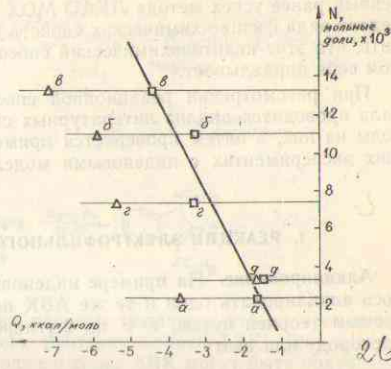


Рис. 10. Энамины VIII в ацетоне. Обозначения точек соответствуют индексам формул. □ — Q^{II} ; △ — Q^{III} .

новинилиминов и составляют 2,5—4 ккал/моль связь. Энамины в кристаллах образуют цепочные ассоциаты с повторяющимся звеном ...HN—C=C—C=A..., где каждая молекула является одновременно донором и акцептором протона.

VI. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β-АМИНОВИНИЛКЕТОНОВ, β-АМИНОВИНИЛИМИНОВ И β-АМИНОВИНИЛТИОНОВ

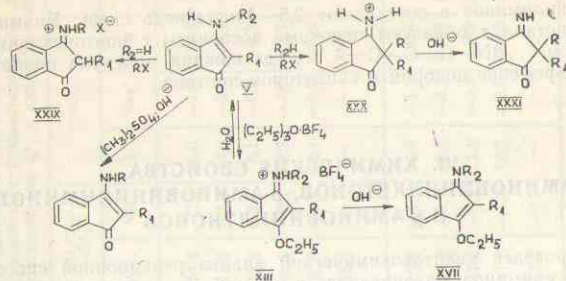
Проведен квантовохимический анализ реакционной способности энаминов; сравнивались вычисленные по обычной методике плотности заряда на различных атомах данного энамина и соответствующие энергии локализации в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения. Анализ позволяет определить общее число нуклеофильных и электрофильных центров в системах и поведение соединений при их протонировании и протолизе. Не всегда удастся объяснить склонность различных энаминов к той или иной реакции или сравнить между собой реакционную способность нескольких нуклеофильных или электрофильных мест в одном и том же энамине. Относительно чаще это удастся в реакциях нуклеофильного замещения, поскольку атака реагента происходит только по атомам углерода. Учитывая отме-

ченный ранее успех метода ЛКАО МОХ для прогноза и анализа целого ряда физико-химических свойств енаминов можно заключить, что этот квантовомеханический способ оценки молекул в целом себя оправдывает.

При рассмотрении реакционной способности енаминов сначала проводится анализ литературных сведений и делаются выводы из них, а затем проверяется применимость выводов в наших экспериментах с инденовыми модельными енаминами.

1. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

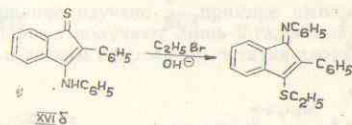
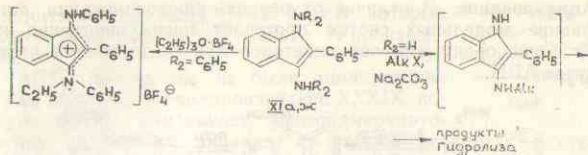
Алкилирование. На примере инденовых систем впервые удалось алкилировать один и те же АВК по всем трем предсказываемым теорией путям, т. е. по 2-углероду инденового кольца, кислороду или азоту:



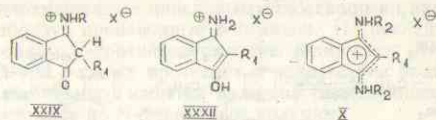
Впервые выделены основания XVII и изучены химические реакции и ИКС О-алкилированных солей XIII. Для последних характерны реакции обмена этоксигруппы на гидроксил, атом серы или остаток амина. Соли XIII существуют в двух полиморфных формах и имеют аномально повышенные частоты ν_{NH} .

Алкилирование инденовых АВИ идет с трудом и лишь по именованному атому азота.

В литературе алкилирование АВИ почти не описано. Единственный случай алкилирования АВТК найден автором; в согласии с расчетом, реакция протекает исключительно по атому серы.



Протонирование. Нам впервые показано, что из трех теоретически возможных мест протонирования АВК (по азоту, 2-углероду и кислороду) один и те же АВК могут быть получены в С- и О-протонированной форме XXIX и XXXII, из которых более стабильна первая:

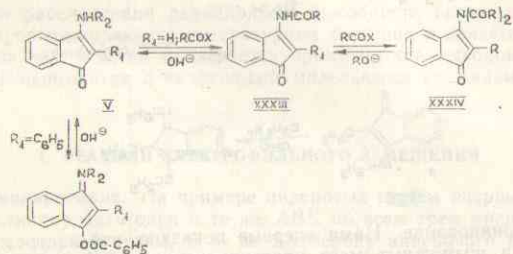


Структура солей доказана при помощи ИКС. Соли ввиду низкой основности АВК легко диссоциируют; присоединение второго протона осуществляется лишь в конц. серной кислоте.

Дан анализ основностей сопряженных енаминов, в том числе определенных нами рК инденовых АВИ. АВИ существенно более основны, чем аналогичные АВК, для которых по литературным данным $pK_a = 2-3$. Как и следует ожидать, N-фенилзамещенные АВИ имеют меньшую основность ($pK_a = 5-10,33$), чем остальные β -аминонилимины ($pK_a = 10,7-13,5$). Автором получен целый ряд солей X, достаточно устойчивых в водных, спиртовых или уксуснокислых средах. Соли легко превращаются в свободные основания.

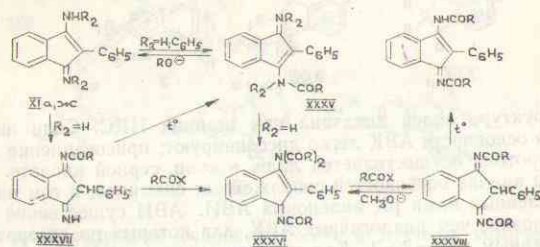
Протонирование инденовых АВТК также имеет место, однако пока трудно сделать выбор между С- и S-протонированными структурами.

Ацилирование. В отличие от реакций протонирования, ацилирование модельных систем протекает преимущественно по азоту и кислороду аминovinилкетонов или по иминному азоту в случае АВК.



Впервые показано, что реакция ацилирования АВК обратима. Получены до сих пор практически не описанные N,N-диацилпроизводные аминovinилкетонов (напр. XXXIV).

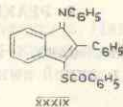
Нами осуществлены следующие реакции ацилирования АВК и превращения их производных:



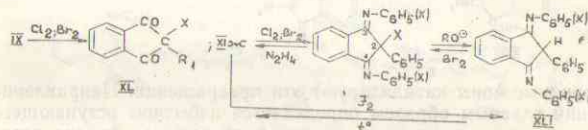
На этом примере доказана возможность существования и взаимного превращения производных β-диминной формы АВК. Последние бесцветны, в то время, как сопряженные изомеры XXXV или XXXVI желтые или оранжевые. Интересна реакция гидролиза N-ацилпроизводных АВК, XXXVII, XXXV, XXXVIII или XXXVI до ацилированных инденовых АВК XXXIII или XXXIV соответственно. Во многом аналогично протекает ацилирование

циклокислородных АВК (XXV, XXVI), которые также образуют исключительно N-производные.

АВК до сих пор не были ацилированы. Нами получено S-ацилпроизводное XXXIX, которое легко обменивает бензоилмеркаптогруппу на остаток анилина, ср. также реакцию на стр. 8, п. 5.

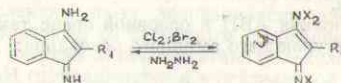


Галогенирование изучено на примере аминovinилкетонов и иминов. Из первых получают лишь 2-галогензамещенные дикетоны, в связи с легким гидролизом остатка азота (XL).



N-Арилзамещенные инденовые АВК галогенируются по 2-углероду, образуя производные β-диминон. Из последних впервые синтезированы 2-протонсодержащие β-диминоны XLI. Превращение XI→XLI также протекает в присутствии йода. В присутствии значительного избытка галогена последующее замещение имеет место уже по N-фенильным кольцам.

Удалось осуществить галогенирование N-незамещенных инденовых АВК у азота. Предполагается, что во всех случаях реакция начинается с образования N-моногогалогензамещенных, которые затем либо быстро превращаются в C-производные, либо галогенируются дальше:



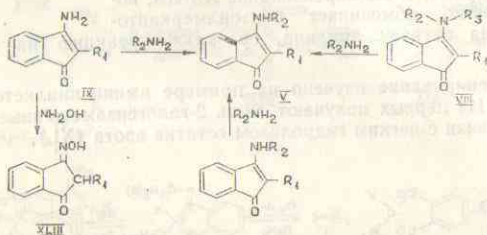
XIa, б, г, д; см. стр. 27.

XLI

Изучены также реакции нитрования и нитрозирования некоторых енаминов.

2. РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

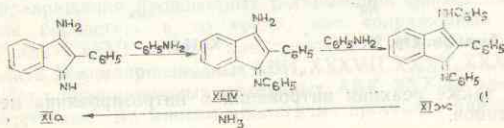
Аминолиз. На примере инденовых АВК осуществлен целый ряд реакций аминного обмена:



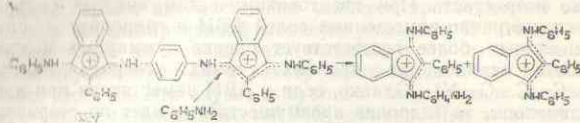
Водородные ионы катализируют эти превращения. Направление реакций главным образом определяется избытком вступающего амина, а не сравнительной основностью аминов. Анализ всего имеющегося материала по реакциям обмена позволяет допустить, что промежуточным продуктом является гем-диамин.

АВК способны реагировать и по кетогруппе. Этой реакции способствует увеличение эффективности электрофильности карбонильного углерода, в частности, при добавлении к реакционной смеси хлористого цинка, см. стр. 7, синтез АВИ, п. 1. В таком же направлении действует ацильный заместитель при атоме азота; на этом принципе основан другой способ синтеза β-аминовинилиминов, а данным случае инденового ряда, см. стр. 7, п. 2. Кроме того, вторичной реакции амина с молекулой АВК способствует присутствие в реакционной смеси органической кислоты. При попытке объяснения склонности АВК и их производных к аминолизу с помощью метода ЛКАО—МОХ больше доверия внушает прогноз на основании оценки энергий локализации замещения.

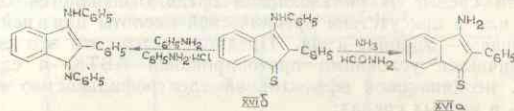
Реакция аминолиза АВИ в основной среде также определяется избытком вступающего аминного основания:



Протонирование молекул существенно ускоряет реакцию. Например, легко удастся расщепление олигомерного катиона АВИ XLV анилином:



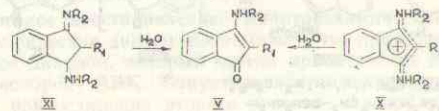
Ниже показаны единственные пока прямые реакции аминолиза АВТК:



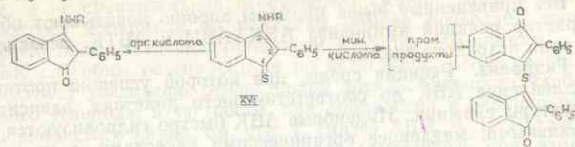
Все приведенные выше примеры хорошо показывают общий характер реакций аминолиза АВК, АВИ и АВТК, независимо от типа исходного енамина.

Гидролиз. Реакция среды, при которой успешно протекает расщепление АВК до соответствующего diketона, зависит от структуры енамина. Инденовые АВК быстро гидролизуются минеральными, медленнее органическими кислотами, в то время как в щелочной среде соединения устойчивы. Наоборот, целый ряд других енаминов устойчивы в кислотах и быстро гидролизуются щелочами. Дискутируются причины этого явления. В присутствии сильных оснований енамины, содержащие нитрогруппу, способны к протолизу.

β-Аминовинилимины могут быть также устойчивы к кислотному гидролизу, несмотря на повышенную электрофильность образующегося катиона. Это происходит в тех случаях, когда стабилизацию молекулы из-за делокализации электронов в катионе — по сравнению со свободным основанием — компенсирует снижение энергии активации атаки молекулой воды катиона. Инденовые АВИ гидролизуются и в нейтральной среде:

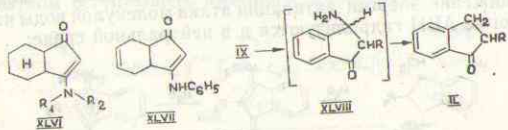


Однако быстрее протекает гидролиз катионов инденовых β-аминовилиминов. В солях олигомерных АВИ в связи с ростом числа электрофильных мест в молекуле скорость гидролиза резко возрастает. При квантовохимическом анализе склононости симметрично замещенных солей АВИ к гидролизу — опытно данным более соответствует оценка суммарных положительных зарядов на крайних атомах углерода пентады (N—C—C—C—N). Однако, если в АВИ заместители при азоте неодинаковы, то гидролиз преимущественно идет по стерически наименее затрудненному электрофильному атому углерода пятичленного кольца. Эта закономерность обнаружена и в ряде других АВИ. Гидролиз АВТК протекает в зависимости от кислотности среды. В сильнокислой среде отщепляется остаток неоина или в присутствии органической кислоты или в нейтральной среде — тионная сера. Предполагается, что это связано с различными условиями протонирования АВТК, и следовательно, неодинаковой эффективной электрофильностью атомов C₁ и C₃ в разных средах:



3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЕНАМИНОВ

Полярографическое восстановление позволяет независимо проверить адекватность квантовохимического расчета энергий уровней молекулярных орбиталей енаминов. Был произведен расчет 13 различных АВК и АВИ: VIIIa, в, ж, н, п; XIa, ж (формулы см. стр. 27), XXIII, XXVII, XXV (стр. 23), а также XLVIa, б и XLVII.



Для XLVI, XLVII: а) R₁ = H; R₂ = C₆H₅,
б) R₁, R₂ = —CH₂CH₂—OCH₂CH₂—

Полярографическое восстановление проводилось при pH=12 в 100% диметилформамиде (ДМФ) на фоне 0,02 н. (CH₃)₄NOH или в 50% водном ДМФ на фоне 0,01 н. (CH₃)₄NOH. В этих условиях первым актом реакции является присоединение электронов к нейонизированной молекуле енамина. Величины предельных токов во всех случаях указывают на диффузионный, обычно двухэлектронный характер полярографических волн. Показано, что в данном случае допустимо сопоставление величины E_{1/2} с уровнями низшей пустой МО енамина. При этом как для

Таблица 7

Потенциалы полуволны E_{1/2} для АВК и АВИ в 100% или 50% водном ДМФ и коэффициенты энергий фронтальных пустых орбиталей n_{k+1} в единицах β₀. Концентрация деполаризатора 5·10⁻⁴

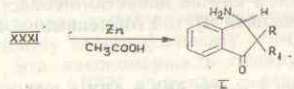
Соединение	100% ДМФ		50% H ₂ O — ДМФ		n _{k+1}
	—E _{1/2} (V)	i _{пр.} (μА)	—E _{1/2} (V)	i _{пр.} (μА)	
VIIIa	1,52	0,7	1,37	0,6	—0,1434
VIIIв	1,58	0,9	1,44a	0,5	—0,1481
VIIIж	1,38	0,9	1,24	0,5	—0,1380
VIIIн	1,50	0,7	1,35	0,7	—0,1962
VIIIп	1,37	0,4	1,29	1,8	—0,1583
XIa	1,52	0,7	1,24	0,6	—0,2425
XIж	1,27	0,5	0,90	~0,4	—0,2059
XXIII	2,05	0,7	6	—	—0,4669
XXVII	не снят	—	1,99	0,4	—0,4487
XXV	не снят	—	1,64	0,5	—0,5147
XLVIa	~2,37a	~1,1	6	—	—0,4487
XLVII	~2,29a	~1,2	6	—	—0,4487
XLVIб	~2,37a	~1,2	6	—	—0,6035

а — деполаризатор восстанавливается вблизи фона; б — деполаризатор восстанавливается за фоном.

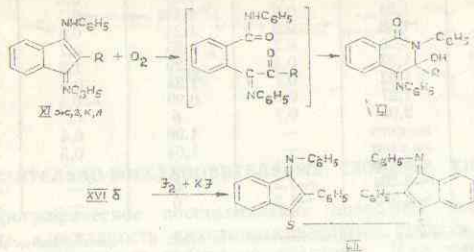
АВК, так и для АВИ получают линейную зависимость, из которой графически находят значения β₀, близкие к бензольным. Полученные экспериментальные и расчетные величины показаны в таблице 7. Эти результаты доказывают достоверность расчета энергетических уровней енаминов.

Химическое восстановление. Квантовохимический анализ и полярографические данные показывают, что при восстановлении образуется дианион, который всегда присоединяет первый протон по кислороду АВК. Структура конечного продукта зависит от места присоединения второго протона. Автору удалось вос-

становить N-незамещенные инденовые АВК (IX) смесью цинковой пыли с хлористым аммонием в среде водного этанола, или цинковой пылью в уксусной кислоте. При этом происходит гидронолиз промежуточно образующегося β-аминокетона XLVIII до конечного 2-арилзамещенного 1-инданона II (см. стр. 38). Реакция не идет в щелочной среде. Фиксированные β-иминокетоны, например XXXI, восстанавливаются легко:

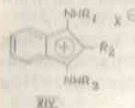


Реакция окисления. Изучены реакции окисления инденовых АВИ и АВТК, являющиеся пока единственными примерами окисления этих двух типов энаминов. АВИ окислялись кислородом воздуха, а АВТК — как кислородом, так и другими мягкими окислителями. Интересно, что N-незамещенные АВИ к окислению устойчивы. Осуществлены следующие реакции:



VII. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИНДЕНОВЫХ ЭНАМИНОВ

Наибольшую биологическую активность проявили соли 3-амино-1-иминоиндена-2 XIV. Многие из них: например XIVa—e, достоверно снижает мутагенный эффект проникающей радиации (в дозах 1500 и 3000 p) в опытах с насекомыми *Drosophila melanogaster*. Работы проводились совместно с Институтом генетики и цитологии АН БССР.



- a $R_1 = R_3 = H; R_2 = CH_3; X = Cl^-$;
 б $R_1 = R_3 = H; R_2 = \text{вафтил}; X = NO_3^-$;
 в $R_1 = H; R_3 = C_6H_5; R_2 = CH_3; X = Cl^-$;
 г $R_1 = C_6H_4COOH; R_3(X) = C_6H_4COO^-$; $R_2 = C_6H_5$;
 д $R_1 = R_3 = H; R_2 = p-C_6H_4OCH_3; X = Cl^-$;
 е $R_1 = R_3 = H; R_2 = C_6H_5; X = Cl^-$.

При оценке эффективности препарата сравнивали частоту летальных мутаций от следующих воздействий: суммы летелей только от вещества и только от излучения — с количеством летелей от облучения вместе с препаратами. Защитную эффективность характеризует статистическая величина t , которая оказалась лучше всего для соединений XIVг,д,е. Защитный эффект объясняется снятием протектором метастабильных возбужденных состояний от нуклеопротеида хромосомы. Полученные результаты, часть которых показана в таблице 8, могут служить исходными данными для работы с более высокоорганизованными живыми организмами.

Фармакологические и бактериостатические свойства энаминов менее выражены.

Таблица 8

Влияние наиболее эффективных инденовых соединений на частоту индуцированных гамма-лучами летальных мутаций

Соединение	Конц. вещества в питательной среде, мг/мл	% летелей опытах				разница % между графиками 5 и 6	t
		только вещество	только облучение	сумма	облучение + вещество		
XIVa	0,88	1,20	3,0	4,20	2,00	2,20	2,6
XIVб	0,2	0,17	2,3	2,47	1,30	1,17	1,6
XIVв	2,0	0,13	3,5	3,63	1,40	2,23	2,6
XIVг	4,5	0,08	2,6	2,68	0,55	2,13	3,6
XIVд	0,25	0,76	3,2	3,96	1,60	2,36	3,5
XIVe	0,12	0,41	3,3	3,71	1,55	2,16	4,5

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано свыше 80 новых модельных β-аминоиндикетонов, β-аминовинилиминов и β-аминовинилитокетонов инденового и циклогексенового ряда. Разработано два новых спо-

соба получения β-аминовинилиминов — метод «через ацилпроизводные аминovinилкетон» и «диоксолановый метод».

2. Опытным путем найден оптимальный набор кулоновских и резонансных интегралов для квантовохимических расчетов енаминов по методу ЛКАО МО в приближении Хюккеля. При этом, $h_N = 1,4$; $k_{C=O} = 1,1$ и $h_O = 1,0$.

3. Из теоретически возможных таутомерных форм рассматриваемых систем наиболее выгодной является енаминовая, имеющая общую характеристическую пентаду $>N-C=C-C=X$ (где $X=O, N, S$). N-Замещенные инденовые β-аминовинилимины существуют в двух достаточно устойчивых таутомерных формах: 1,3-дининоиндановой и 1-имино-3-ампиноинденовой-2.

4. С помощью квантовохимического расчета дано объяснение интенсивности наблюдаемых полос поглощения в УФ-спектрах конфигурационно определенных енаминов, а также изменения энергий переходов под влиянием π-электронных или алкильных заместителей. При этом, этиленовая $C=C$ связь на уровни энергий молекулярных орбиталей влияет подобно фенильной группе. Выбор способа учета алкильной группы зависит от места присоединения ее к характеристической пентаде $>N-C=C-C=X$.

5. Полное квантовохимическое объяснение положения и интенсивности полос поглощения электронных спектров впервые осуществлено на примере инденовых β-аминовинилкетон» и β-аминовинилиминов.

6. Выведены сольватохромные инкременты сдвигов длинноволновой полосы УФС различных алифатических β-аминовинилкетон» для пяти наиболее широко применяемых растворителей. Сольватохромный сдвиг полосы поглощения 1—1* аминovinилкетон» с ростом полярности растворителя достигает 17 мμ.

7. Показано, что в первом приближении можно считать характеристичными полосы ИК-спектров поглощения пятичленных и N,N-дизамещенных шестичленных аминovinилкетон». Опенено влияние π-электронных и алкильных заместителей, также стерических факторов на полосы $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=C}$.

8. Проведена полная расшивка колебательных спектров инденовых модельных β-аминовинилкетон», β-аминовинилиминов, солей последних и β-аминовинилиминов в области 6 и 3 мкм. Характерными особенностями ИКС инденовых енаминов являются: аномально интенсивные полосы колебаний δ_{NH_2} в области $1630—1700 \text{ см}^{-1}$, необычно низкая интенсивность полос $\nu_{C=O}$ и существенное повышение интенсивности полосы $\nu_{C=C}$ при ассоциации.

9. Дипольные моменты транс-фиксированных β-аминовинилкетон» достигают 6,8 дебая, и обусловлены главным образом своей л-составляющей. Квантовохимический расчет позволяет объяснить изменения π-электронного дипольного момента в зависимости от заместителей в молекуле енамина и их конфигурации.

10. Методом исследования растворимостей инденовых енаминов установлено, что N-незамещенные соединения образуют более прочные ассоциаты с растворителем, чем N-замещенные аналоги. Наиболее выгодными являются межмолекулярные водородные связи типа $O=C-C=C-NH \dots O=C$, с парциальной теплотой образования до 8 ккал/моль.

11. Растворимость енаминов в диметилформамиде и частично в ацетоне меняется симбатно теплотам образования водородных связей с растворителем и антибатно прочности МВС в твердой фазе.

12. Реакционная способность енаминов сопоставлена квантовохимическими реакционными индексами в приближении изолированной молекулы и переходного состояния.

13. Квантовохимический анализ дает лучшее соответствие с опытом по реакциям енаминов с нуклеофильными реагентами. Кроме определения общего числа реакционных центров в молекулах, расчет в ряде случаев правильно иллюстрирует сравнительную реакционную способность данного электрофильного центра в различных енаминах, и адекватно характеризует реакционную способность этих центров в пределах одного енамина. Во всех случаях местом атаки нуклеофильного реагента являются крайние углеродные атомы пентады $>N-C=C-C=X$.

14. При взаимодействии сопряженных енаминов с электрофильными агентами, также удается в общих чертах объяснить реакционную способность соединений. Основным местом атаки реагента являются средний атом углерода пентады и гетероатом, связанный кратной связью с остальной сопряженной системой. Протонированные енамины реагируют с электрофильным агентом по среднему атому углерода пентады. β-Аминovinилимины реагируют только по атому серы.

15. Введение π-электронных и алкильных заместителей вызывает изменения в энергиях фронтальных пустых МО енаминов. Между ними и потенциалами полуволи полярографического восстановления существует линейная корреляция, из которой находят эталонное квантовохимическое β₀, равное 2,21 (АВК) или 2,04 (АВИ) электрон-вольта.

16. Осуществлен ряд до сих пор не описанных реакций: синтез полициклопропановых енаминов, галогенирование и окисление β -аминовинилиминов и тионов, выделение целого ряда устойчивых солей и оснований О-алкилпроизводных аминовинилкетонов, получение олигомерных енаминов.

17. Найден новый тип устойчивых β -диминов — производные N-дизамещенных инденовых β -аминовинилиминов. Их синтез удаётся обработкой β -аминовинилиминов йодом, или в результате реакций галогенирования (ацилирования) енаминов. β -Димины при нагревании в высококипящих растворителях или под действием сильных кислот превращаются в соответствующие сопряженные изомеры.

18. Открыт новый класс генетических радиопротекторов — соли инденовых аминовинилиминов, достоверно снижающие на насекомых частоту мутаций, индуцированных йонизирующим излучением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

- ЖОХ 31, 1945, 1954 (1961); 32, 2140 (1962); 34, 445, 452 (1964); 38, 2601 (1968); 39, 631 (1969); 40, 2112 (1970);
ДАН СССР 139, 128 (1961); 141, 638 (1961); 143, 354 (1962);
ЖФХ 44, 1450, 2762 (1970);
Изв. АН Латв. ССР 1968 (10), 39; 46;
Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1961, 205; 1962, 71, 421; 1964, 233; 1965, 561; 1966, 224, 307; 1967, 75, 83, 175; 1969, 31, 82, 616; 1970, 66, 157, 711.
ЖОрХ 1, 1646 (1965); 2, 876, 1250 (1966); 3, 1067 (1967); 4, 1104, 1651 (1968); 5, 1482 (1969); 6, 384 (1970);
ДАН БССР 8, 827 (1964);
Генетика, 1965, № 4, 69; 1968 № 10, 62;
ТЭХ 2, 336 (1966); 4, 601 (1968); 6, 672 (1970);
ЖПС 6 (6), 826 (1967); 7 (1), 65 (1967); 9 (1), 125 (1969);
Электрохимия 2, 1420 (1966);
ХГС 1967, 374; 1969, 640;
Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. 1967 (3), 28;
ЖВХО им. Д. И. Менделеева 15 (4), 465 (1970);
Цитология и генетика 1970 (2), 168;
Известия АН БССР, сер. биол. наук, 1971, № 1, 42.

Статьи в сборниках: Вопросы экспериментальной генетики, изд. Наука и техника, БССР, стр. 112, 1965 г.; Экспериментальный мутагенез, изд. Наука и техника, БССР, стр. 10, 1967 г.; Вопросы радиобиологии, изд. БГУ, г. Минск, стр. 182, 1969 г.; Вопросы генетики и селекции, изд. Наука и техника, БССР, стр. 121, 1970 г.

По отдельным методам синтеза соединений выданы авторские свидетельства СССР: № 168668, бюлл. изобр. 1965 г., № 5; № 169530, бюлл. изобр. 1965 г., № 7; № 169531, бюлл. изобр. 1965 г., № 7; № 173784, бюлл. изобр. 1965 г., № 16; № 173785, бюлл. изобр. 1965 г., № 16; № 176902, бюлл. изобр. 1965 г., № 24; № 174632, бюлл. изобр. 1965 г., № 18.

ОТДЕЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ РАБОТЫ ДОЛЖНЫ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ И СОВЕЩАНИЯХ:

1. Симпозиум «Механизмы реакций электрофильного и нуклеофильного замещения у ароматического и ненасыщенного атомов углерода», Новосибирск, тезисы докладов, стр. 156, 1965 г.

2, 3. Совещание «Химия β-дикарбонильных соединений», г. Рига, тезисы докладов, стр. 157, 159, 1966 г.

4. Симпозиум «Экспериментальный мутагенез животных, растений и микроорганизмов», г. Москва, тезисы докладов, стр. 51, 1965 г.

5, 6. Конференция молодых ученых Прибалтики, Белоруссии, посвященная 50-летию ВЛКСМ, г. Рига, тезисы докладов, стр. 157, 162, 1968 г.

7. Второй Всесоюзный симпозиум по вопросам высаливания и всаливания, г. Каунас, тезисы докладов, стр. 107, 1970 г.

8, 9. IV научная конференция молодых ученых по современным проблемам биологии, г. Минск, тезисы докладов, стр. 78, 79, 1970 г.

10, 11. Вторая Уральская конференция «Синтез, изучение свойств и применение детоксицирующих соединений»: г. Свердловск, тезисы докладов, стр. 25, 74, 1971 г.

12. I Всесоюзная конференция молодых ученых по радиобиологии, г. Пушкино, тезисы докладов, стр. 51, 1969 г.

Всего по диссертации опубликовано 77 печатных работ.

Подписано к печати 3 ноября 1971 г. Формат бумаги 60×84/16, 3,0 физ. печ. л. Тираж 200 экз. Бесплатно. Отпечатано в типографии № 6 Комитета по печати при Совете Министров Латвийской ССР, г. Рига, ул. Горького № 6. Зак. № 2282. ЯТ 24993.