

¹H ЯМР СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СИЛИ ВНУТРІШНЬМОЛЕКУЛЯРНИХ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ НА ТАУТОМЕРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ РЯДУ ІМІНОПОХІДНИХ ГОСИПОЛУ

Дикун О. М., Аніщенко В. М., Редько А. М., Рибаченко В. І.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України,
Київ, Україна

amdykun@gmail.com

Імінопохідні госиполу – це сполуки, отримані в результаті модифікації природного поліфенолу госиполу, з метою зниження його токсичності зі збереженням, урізноманітненням або посиленням корисних біологічних властивостей. Імінопохідні госиполу існують у різних таутомерних формах, які можуть відрізнятися своєю біологічною активністю, а стан таутомерної рівноваги визначається багато в чому утворенням внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Тому їхнє вивчення є важливим етапом для розуміння і прогнозування поведінки імінопохідних госиполу в різних середовищах.

Дослідження сили внутрішньомолекулярних водневих зв'язків C(6)O–H...OC(7) і C(7)O–H...N(13) для двадцяти імінопохідних госиполу в різних розчинниках (рис. 1) проведено на основі емпіричного рівняння, запропонованого Шефером ($\Delta\delta = (-0,4 \pm 0,2) + E_{\text{HВ}}(\delta)$) і хімічних зсувів протонів гідроксильних груп у ¹H ЯМР спектрах.

Раніше встановлено, що в дієнаміній формі існують виключно основи Шиффа госиполу, тоді як гідразони – в діїмінній. Імовірно, другий атом азоту в структурі гідразонів зменшує основність відповідного імінного азоту, знижуючи його здатність акцептувати протон, що необхідно для переходу в дієнаміну форму. Згідно з одержаними результатами в CDCl₃, енергія внутрішньомолекулярних водневих зв'язків C(6)O–H...OC(7) майже всіх сполук в дієнаміній формі складає ~4 ккал/моль. Для двох основ Шиффа (з 4-нітроаніліном і 3-аміно-5-метилізоксазолом) значення енергій зв'язків C(6)O–H...OC(7) дещо менші і складають 3,8 ккал/моль. Для сполук в діїмінній формі ці значення складають ~3 ккал/моль. В ДМСО d₆ основа Шиффа з 4-нітроаніліном розпадається, а основа Шиффа з 3-аміно-5-метилізоксазолом переходить у діїмінну форму. Очевидно, незначна різниця у силі внутрішньомолекулярного водневого зв'язку C(6)O–H...OC(7) у порівнянні з іншими досліджуваними сполуками у дієнаміній формі має вирішальне значення для реакції таутомерного переходу. Чим сильніший водневий зв'язок C(6)O–H...OC(7), тим більш стабільний дієнаміний таутомер. В ДМСО d₆ значення енергій внутрішньомолекулярних водневих зв'язків C(6)O–H...OC(7) дещо більші ніж в CDCl₃ і складають ~4,5–5 ккал/моль. Це пояснюється тим, що ДМСО є акцептором протонів і легко утворює міжмолекулярні водневі зв'язки з імінопохідними госиполу. Водневі зв'язки C(7)O–H...N(13) присутні у випадку гідразонів в діїмінній формі (рис. 1b), а їхня енергія складає ~10 ккал/моль. Це досить сильні водневі зв'язки, а на їхню силу може впливати основність імінного фрагмента. Таким чином, використання даних ¹H ЯМР спектроскопії дозволило оцінити силу внутрішньомолекулярних водневих зв'язків ряду імінопохідних госиполу і визначити їхній вплив на таутомерні перетворення.

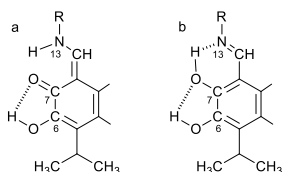


Рис. 1. Фрагменти молекули імінопохідного госиполу в дієнаміній (a) і діїмінній (b) таутомерних формах, що відображають водневі зв'язки C(6)O–H...OC(7) і C(7)O–H...N(13) (R – первинний амін або гідразин).