

ИК СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ХРОМЕНОПИРИДИНКАРБОНИТРИЛЬНЫХ СИСТЕМ

Ивлиева (Перетокина) И.В., Мещерякова А.А., Бабков Л.М., Сорокин В.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
г. Саратов, Астраханская улица, 83, 410012, РФ, e-mail: lmbabkov@gmail.com
Поступила в редакцию: 15.07.2021

Аннотация. Методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) построены структурно-динамические модели таутомеров соединения 5-амино-2,4-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,4,10b-тетрагидро-1H-хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила и 4-амино-2,5-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,5,10b-тетрагидро-1хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила. Минимизирована энергия, рассчитаны структуры, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектре молекулы. Проведена интерпретация ИК смеси аминамино таутомеров, измеренного в диапазоне 400—3700 см⁻¹ при комнатной температуре.

Ключевые слова: 5-амино-2,4-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,4,10b-тетрагидро-1H-хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрил, 4-амино-2,5-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,5,10b-тетрагидро-1хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрил, хроменопиридинкарбонитрильные системы, геометрическая структура, ИК спектр.

Изучение хромено[3,4-с]пиридинкарбонитрильных систем имеет важное значение для биологии и медицины, поскольку хроменопиридиновый фрагмент обладает противомикробной, противоопухолевой, антибактериальной, противовоспалительной и другими видами биологической активности [1-5].

Целью нашей работы было исследование строения и колебательных ИК спектров ранее неизвестных хроменопиридинкарбонитрильных систем: 5-амино-2,4-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,4,10b-тетрагидро-1H-хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила (I) и 4-амино-2,5-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,5,10b-тетрагидро-1хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила (II). Эти системы реализуются в виде смеси аминамино таутомеров, что ранее было доказано с помощью одномерной (ЯМР ¹H) и двумерной (HSQC ¹H/¹³C и HMBC ¹H/¹³C) спектроскопии [1, 2].

В работах [7,8,9] авторы описывают многостадийный синтез ряда производных хромено[3,4-с]пиридина. Нами предложен двухстадийный синтез подобных систем отличающейся простотой и экологичностью [3, 8]. При этом полученные продукты реализовывались в виде смеси таутомеров в соотношении 49,56 : 50,44%. Для установления их структуры чаще всего используются такие методы, как ЯМР спектроскопия, РСА и др. Однако установление строения исследуемых в работе поли(гетеро)ароматических систем указанными методами весьма затруднительно. В данной ситуации эту проблему можно разрешить на основе методов квантовой химии и спектроскопии. Высокий уровень развития современных методов построения структурно-динамических моделей позволяет установить строение молекулы и рассчитать ее колебательный спектр.

Целью нашей работы было построение структурно-динамических моделей соединений (I) и (II), в частности, их структуры и ИК спектров, и интерпретация на этой основе ИК спектра смеси таутомеров.

Построение структурно-динамических моделей соединений (I) и (II) проведено методом B3LYP/6-31g(d) [10,11], реализованным в программном пакете GAUSSIAN'03 [12]. ИК спектры рассчитаны в гармоническом приближении.

На рисунке 1 приведено строение таутомеров (I) и (II). Таутомеры (I) и (II) отличаются друг от друга расположением групп =NH и -NH₂. В таблице 1 приведены вычисленные геометрические параметры соединений (I) и (II). На основе их анализе установлено, что таутомерный переход оказывает значительное влияние на геометрические параметры всего соединения. Наиболее значительны изменения связей C₈-C₁₀, C₈-C₉ и угла O₁₆-C₉-C₁₀. Изменения длин связей в группах R6 и R7 не превышает 0,01 Å. Меняется угол, определяющий ориентацию кольца R4 относительно остальной части молекулы, меняются длины некоторых связей.

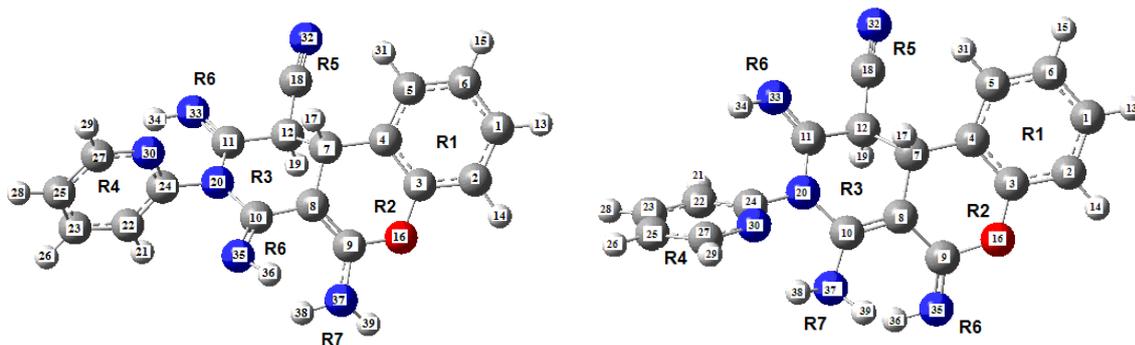


Рисунок 1. Строение соединений (I) и (II)

Таблица 1. Геометрические параметры соединений (I) и (II)

Связь	Длина связи, А		Связь	Длина связи, А	
	(I)	(II)		(I)	(II)
C ₁₂ -C ₇	1,568	1,570	C ₁₀ -N ₃₇	-	1,387
C ₁₁ -C ₁₂	1,536	1,530	C ₈ -C ₉	1,362	1,467
C ₄ -C ₇	1,515	1,513	C ₉ -O ₁₆	1,359	1,377
C ₇ -C ₈	1,510	1,519	C ₂₇ -N ₃₀	1,339	1,341
C ₁₂ -C ₁₈	1,468	1,465	C ₂₄ -N ₃₀	1,331	1,336
C₈-C₁₀	1,463	1,371	C ₁₀ =N ₃₅	1,290	-
C ₂₀ -N ₂₄	1,445	1,434	C ₁₀ =N ₃₅	-	1,281
C ₁₀ -N ₂₀	1,416	1,415	C ₁₁ =N ₃₃	1,274	1,271
C₁₁-N₂₀	1,407	1,424	C ₁₈ ≡N ₃₂	1,160	1,160
C ₄ -C ₅	1,402	1,403	N ₃₃ -H ₃₄	1,022	1,021
C ₆ -C ₁	1,397	1,398	N ₃₅ -H ₃₆	1,021	1,018
C ₃ -C ₄	1,396	1,398	N ₃₇ -H ₃₈	1,014	1,013
C ₂₄ -C ₂₂	1,396	1,402	N ₃₇ -H ₃₉	1,013	1,016
C ₂₃ -C ₂₅	1,395	1,396	C ₇ -H ₁₇	1,099	1,101
C ₂₅ -C ₂₇	1,395	1,393	C ₁₂ -H ₁₉	1,099	1,099
C ₂ -C ₃	1,393	1,398	C ₂₇ -H ₂₉	1,088	1,088
C ₅ -C ₆	1,393	1,392	C ₁ -H ₁₃	1,086	1,087
C ₁ -C ₂	1,392	1,389	C ₆ -H ₁₅	1,086	1,086
C ₂₂ -C ₂₃	1,392	1,392	C ₂₃ -H ₂₆	1,086	1,086
C ₃ -O ₁₆	1,388	1,372	C ₂₅ -H ₂₇	1,086	1,085
C₉-N₃₇	1,377	-	C ₂ -H ₁₄	1,085	1,085
Угол			Угол		
C ₁₂ -C ₁₈ ≡C ₃₂	175	176	C ₂₄ -C ₂₂ -C ₂₃	118	118
C ₈ -C ₁₀ =N ₃₅	128	-	C ₃ -C ₄ -C ₅	117	118
C ₁₀ -N ₂₀ -C ₁₁	126	121	C ₂₇ -N ₃₀ -C ₂₄	117	118
C ₂₅ -C ₂₇ -N ₃₀	124	124	C ₇ -C ₈ -C ₁₀	117	117
C ₈ -C ₁₀ -N ₃₇	-	124	C ₇ -C ₁₂ -C ₁₈	117	117
N ₃₀ -C ₂₄ -C ₂₂	124	123	C ₁₀ -N ₂₀ -C ₂₄	117	120
O₁₆-C₉-C₈	124	117	N ₂₀ -C ₁₁ -C ₁₂	116	114
C ₄ -C ₃ -O ₁₆	122	124	C ₈ -C ₁₀ -N ₂₀	115	120
C ₂ -C ₃ -C ₄	122	121	C ₉ -N ₃₇ -H ₃₈	115	-
C ₉ -C ₇ -C ₈	121	122	H ₃₈ -N ₃₇ -H ₃₉	115	110
C ₄ -C ₅ -C ₆	121	121	C ₉ -N ₃₇ -H ₃₉	114	-
C ₅ -C ₆ -C ₁	120	120	C ₁₀ -N ₃₇ -H ₃₈	-	114
C ₇ -C ₄ -C ₃	120	120	O ₁₆ -C ₉ =N ₃₅	-	113
C ₆ -C ₁ -C ₂	120	120	C ₈ -C ₇ -C ₄	112	113
N ₂₀ -C ₂₄ -C ₂₂	120	120	C ₁₁ =N ₃₃ -H ₃₄	112	113
C ₂₂ -C ₂₃ -C ₂₅	119	119	C ₄ -C ₇ -C ₈	112	122
C ₁ -C ₂ -C ₃	119	120	C ₁₀ -N ₃₇ -H ₃₉	-	112
C ₃ -O ₁₆ -C ₉	119	122	C ₉ =N ₃₅ -H ₃₆	-	111
C ₁₂ -C ₁₁ =N ₃₃	118	119	C₁₁-C₁₂-C₇	110	106
C ₂₃ -C ₂₅ -C ₂₇	118	118	C ₁₀ =N ₃₅ -H ₃₆	110	-

ИК спектр образца измерен при комнатной температуре на Фурье спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1. На рисунке 2 приведен измеренный спектр смеси таутомеров. В таблице 2 приведены наиболее частоты наиболее характерных колебаний.

Для удобства интерпретации проведена широко используемая процедура масштабирования рассчитанных частот [13,14]. Для области свыше 1500 см⁻¹ был использован масштабирующий множитель 0,95, для области 1500-1450 см⁻¹ – 0,96, для области 1450-1400 см⁻¹ – 0,97, для области 1400-1300-см⁻¹ – 0,98, для области 1300-1150 см⁻¹ – 0,99.

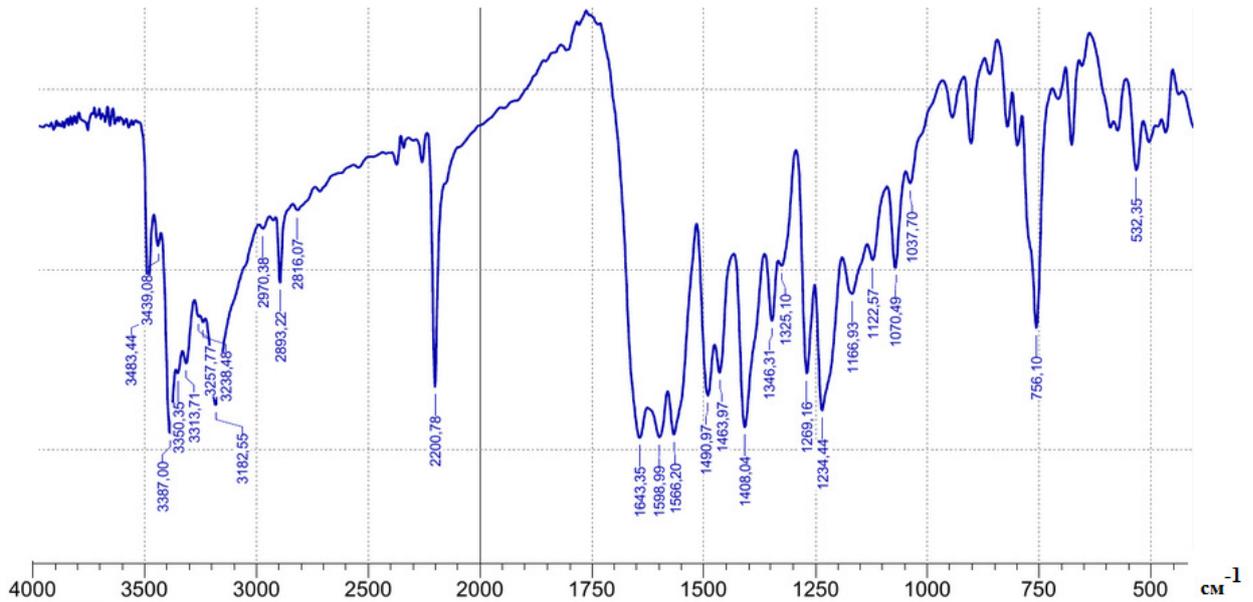


Рисунок 2. Экспериментальный спектр смеси таутомеров

Таблица 2. Измеренный и рассчитанные ИК спектры таутомеров (I) и (II)

V _{эксп} , см ⁻¹	V _{теор} , см ⁻¹		I, км/моль		Формы колебаний	
	I	II	I	II	I	II
532 (сл.)	537	542	0,2	17,3	χ _{R1} (CCCC), χ _{R4} (CCCN), χ _{R4} (HCCC), χ _{R4} (CCCC), χ _{R1} (CCCH), χ _{R2 R1 R3} (OCCC), χ _{R3 R4} (CNCN), χ _{R1 R2} (CCOC), χ _{R3 R4} (CNCC), χ _{R4} (HCCN), χ _{R4 R3 R6} (CNC=N)	χ _{R1} (CCCC), χ _{R1} (CCCH), χ _{R2 R1 R3} (OCCC), χ _{R1 R2} (CCOC), χ _{R1 R2} (CCCO)
	550	551	14,1	7,8	χ _{R1} (CCCC), χ _{R1} (CCCH), χ _{R3 R1 R2} (CCCO), χ _{R4} (CCCH), χ _{R4} (CCCN), χ _{R1 R2} (CCOC), χ _{R4} (CCCC), χ _{R1 R2} (CCCO)	χ _{R4} (CCCN), χ _{R4} (CCCH), χ _{R4} (CCCC), χ _{R3 R4} (CNCN), χ _{R4 R3 R6} (CNC=N), χ _{R4} (HCCN), χ _{R1} (CCCC), χ _{R3 R4} (NCNC), χ _{R3 R4} (NCCC), χ _{R3 R1 R2} (CCCO)
756 (с.)	762	-	10,1	-	χ _{R4} (NCCH), χ _{R4} (HCCC), χ _{R3 R4} (NCCH), χ _{R4} (CCNC)	█
	-	764	-	7,9	-	χ _{R4} (NCCH), χ _{R4} (HCCC), χ _{R3 R2 R6} (CC=NH), χ _{R3 R2 R6} (CCC=N), χ _{R4} (CCNC), χ _{R4} (CCCN)
	-	768	-	52,1	-	χ _{R3 R7} (CCNH), χ _{R3 R7} (NCNH), χ _{R3 R2 R6} (CC=NH), χ _{R1} (CCCH), χ _{R2 R3 R7} (CCCN)
	-	773	-	126,0	-	χ _{R3 R7} (CCNH), χ _{R4} (NCCH), χ _{R4} (CCCH), χ _{R3 R7} (NCNH), χ _{R3 R2 R6} (CC=NH), χ _{R2 R3 R7} (CCCN), χ _{R3 R2 R6} (CCC=N)
1037(сл.)	-	1054	-	137,6	█	Q _{R2} (CO), β _{R2 R6} (C=NH), β _{R3 R6} (C=NH)
	1061	-	3,3	-	Q _{R3} (CC), Q _{R3 R5} (CC)	-
	-	1066	-	20,1	█	Q _{R3} (CC), Q _{R3 R5} (CC), Q _{R4} (CC), Q _{R3} (CN), β _{R4} (CCH)
	1069	-	15,5	-	Q _{R1} (CC), Q _{R3 R5} (CC), β _{R1} (CCH), β _{R3 R6} (C=NH), Q _{R3} (CC)	-

V _{эксп} , см ⁻¹	V _{теор} , см ⁻¹		I, км/моль		Формы колебаний	
	I	II	I	II	I	II
1070 (ср.)	1071	-	23,4	-	Q _{R4} (CC), β _{R4} (CCH), β _{R3 R6} (C=NH), Q _{R1} (CC), β _{R1} (CCH), Q _{R3} (CC), Q _{R3 R5} (CC), γ _{R4} (CNC)	█
	-	1073	-	13,2	-	Q _{R3} (CC), Q _{R3 R5} (CC), Q _{R1} (CC), β _{R1} (CCH), β _{R3 R6} (C=NH), γ _{R3} (HCCH)
	-	1081	-	93,9	█	Q _{R2} (CO), β _{R2 R6} (C=NH), β _{R1} (CCH), Q _{R1} (CC), Q _{R5 R3} (CC)
	1084	-	60,6	-	β _{R2 R7} (CNH), Q _{R2} (CO), β _{R1} (CCH)	-
1122 (ср.)	1138	-	32,4	-	β _{R1} (CCH), Q _{R1} (CC), γ _{R1} (CCC), Q _{R1 R2} (CO), β _{R3 R6} (C=NH)	█
	-	1143	-	2,2	-	β _{R1} (CCH), Q _{R1} (CC), Q _{R3} (CN), β _{R3 R6} (C=NH), γ _{R1} (CCC), γ _{R1 R3} (CCC)
	-	1144	-	32,3	█	Q _{R3} (CN), β _{R3 R6} (C=NH), Q _{R3 R7} (CN), β _{R1} (CCH)
	1175	-	1,5	-	β _{R4} (CCH)	-
1167(ср.)	1177	-	26,6	-	β _{R1} (CCH), β _{R3 R6} (C=NH), Q _{R3} (CC)	█
	-	1177	-	7,4	█	β _{R4} (CCH)
	-	1180	-	1,9	-	β _{R1} (CCH)
	1186	-	39,7	-	β _{R1} (CCH), β _{R3 R6} (C=NH), Q _{R3} (CC), γ _{R3} (CCCH), γ _{R5 R3} (CCCH)	-
	-	1195	-	71,9	█	β _{R3 R7} (CNH), β _{R3 R6} (C=NH), Q _{R3 R2} (CC), Q _{R3} (CC)
	1206	-	67,8	-	β _{R3 R6} (C=NH), Q _{R3} (CN), γ _{R3} (NCCH), γ _{R3 R4} (CNC)	-
1234(с.)	1228	-	4,7	-	Q _{R3} (CC), β _{R3} (CCH), β _{R2 R7} (CNH), γ _{R3} (CCCH), γ _{R3} (NCCH), β _{R1} (CCH), Q _{R2 R7} (CN), γ _{R2 R3} (CCCH), β _{R3 R6} (C=NH), γ _{R1 R3} (CCCH), β _{R1} (R3 (CCH), γ _{R3 R6} (HCC=N)	█
	-	1237	-	18,3	-	γ _{R3} (HCCH), γ _{R3} (CCCH), β _{R3} (CCH), γ _{R5 R3} (CCCH), Q _{R1 R3} (CC), β _{R1 R3} (CCH), γ _{R1 R3} (CCCH)
	1252	-	102,6	-	Q _{R4} (CC), β _{R3 R6} (C=NH), β _{R4} (CCH)	█
1269(с.)	-	1262	-	217,6	-	β _{R3 R6} (C=NH), β _{R5 R3} (CCH), γ _{R6 R3} (N=CCH), γ _{R3} (HCCN), γ _{R3} (HCCH), γ _{R1 R3} (CCCH), β _{R3} (CCH), γ _{R3} (CCCH), Q _{R4 R3} (CN)
	1260	-	94,6	-	Q _{R1 R2} (CO), γ _{R3} (HCCH), β _{R2 R7} (CNH), Q _{R4 R3} (CN), Q _{R1} (CC), β _{R1} (CCH), β _{R3} (CCH), γ _{R1 R3} (CCCH)	█
	-	1268	-	113,4	-	γ _{R3} (HCCH), β _{R1} (CCH), β _{R3} (CCH), γ _{R3} (CCCH), Q _{R1}

V _{эксп} , см ⁻¹	V _{теор} , см ⁻¹		I, км/моль		Формы колебаний		
	I	II	I	II	I	II	
						(CC), $\chi_{R5 R3}$ (CCCH), Q _{R1 R2} (CO), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH)	
	1281	1280	121,9	45,5	χ_{R3} (HCCH), β_{R3} (CCH), χ_{R3} (CCCH), $\chi_{R5 R3}$ (CCCH)	χ_{R3} (HCCH), Q _{R1 R2} (CO), Q _{R4 R3} (CN), χ_{R3} (CCCH), β_{R3} (CCH), $\chi_{R5 R3}$ (CCCH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), β_{R1} (CCH)	
1325(сл.)	1324	-	40,8	-	χ_{R3} (CCCH), χ_{R3} (HCCH), $\beta_{R5 R3}$ (CCH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), Q _{R4 R3} (CN), β_{R3} (CCH), $\chi_{R3 R6}$ (HCC=N), β_{R4} (CCH), Q _{R4} (CC), Q _{R3 R4} (CN), χ_{R3} (NCCH)	⋮	
	-	1326	-	134,1	-	Q _{R4} (CN), Q _{R4} (CC), β_{R4} (CCH), $\beta_{R5 R3}$ (CCH), χ_{R3} (CCCH), $\beta_{R2 R6}$ (C=NH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), Q _{R4 R3} (CN), χ_{R3} (HCCH), $\chi_{R3 R6}$ (HCC=N), χ_{R3} (NCCH)	
	1331	1334	0,8	4,3	β_{R4} (NCH), β_{R4} (CCH)		
	-	1335	-	15,7	⋮	χ_{R3} (HCCH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), β_{R1} (CCH), β_{R3} (CCH), Q _{R3} (CC), $\beta_{R2 R6}$ (C=NH), χ_{R3} (CCCH), Q _{R1 R3} (CC), $\chi_{R5 R3}$ (CCCH), $\beta_{R3 R6}$ (C=NH), β_{R4} (NCH)	
	1345	-	63,6	-	$\chi_{R1 R3}$ (CCCH), β_{R3} (CCH), χ_{R3} (HCCH), χ_{R3} (CCCH), $\beta_{R3 R6}$ (C=NH), $\chi_{R5 R3}$ (CCCH)	⋮	
1346(сп.)	-	1353	-	101,3	⋮	β_{R3} (CCH), $\chi_{R2 R3}$ (CCCH), χ_{R3} (CCCH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), Q _{R1} (CC), χ_{R3} (HCCH), $\beta_{R1 R3}$ (CCH)	
	1354	-	17,3	-	β_{R1} (CCH), Q _{R1} (CC), $\chi_{R2 R3}$ (CCCH), χ_{R3} (CCCH), β_{R3} (CCH), $\beta_{R1 R3}$ (CCH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), Q _{R1 R3} (CC)	⋮	
	1352	1350	118,0	83,3	χ_{R3} (CCCH), $\chi_{R2 R3}$ (CCCH), β_{R3} (CCH), $\chi_{R3 R6}$ (HCC=N), χ_{R3} (NCCH), χ_{R3} (HCCH), $\beta_{R5 R3}$ (CCH), $\beta_{R1 R3}$ (CCH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), $\beta_{R3 R6}$ (C=NH)	$\chi_{R3 R6}$ (HCC=N), $\beta_{R5 R3}$ (CCH), χ_{R3} (HCCH), χ_{R3} (NCCH), $\chi_{R1 R3}$ (CCCH), χ_{R3} (CCCH), β_{R3} (CCH), $\chi_{R2 R3}$ (CCCH), $\beta_{R3 R6}$ (C=NH), $\beta_{R1 R3}$ (CCH)	
	-	1365	-	209,0	-	$\chi_{R3 R5}$ (HCCC), $\beta_{R1 R3}$ (CCH), χ_{R3} (HCCC), $\chi_{R2 R3}$ (CCCH), β_{R3} (CCH), $\beta_{R2 R6}$ (C=NH)	
	-	1372	-	24,3	-	Q _{R3} (CN), $\beta_{R3 R7}$ (CNH), Q _{R3 R7} (CN), $\beta_{R2 R6}$ (C=NH), $\gamma_{R3 R7}$ (CCN)	
1408 (с.)	1400	-	314,8	-	$\beta_{R3 R6}$ (C=NH), Q _{R3} (CN), Q _{R3 R3} (CC), χ_{R3} (HCCH), $\chi_{R3 R5}$ (HCCC)	⋮	
1491(с.)	-	1533	-	470,8	-	Q _{R3} (CC), $\beta_{R3 R7}$ (CNH), Q _{R2 R6} (C=N), Q _{R2 R3} (CC), δ_{R7} (HNH)	

$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$		$I, \text{км/моль}$		Формы колебаний	
	I	II	I	II	I	II
1566(с.)	1564	-	59,0	-	$Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{CCH}), \delta_{R7}(\text{HNH}), Q_{R3R6}(\text{C=N}), Q_{R4}(\text{CC}), \beta_{R4}(\text{CCH})$	■
	-	1566	-	109,2	-	$Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{CCH})$
	-	1573	-	119,6	-	$Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{CCH})$
1597(с.)	1590	-	9,1	-	$Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{CCH}), \delta_{R7}(\text{HNH}), \gamma_{R1}(\text{CCC})$	■
	-	1611	-	261,9	-	$Q_{R2R6}(\text{C=N}), Q_{R3}(\text{CC}), \gamma_{R3R2}(\text{CCO})$
	1622	-	621,0	-	$Q_{R3R6}(\text{C=N}), Q_{R3R2}(\text{CC}), \delta_{R7}(\text{HNH}), \beta_{R2R7}(\text{CNH}), Q_{R2R7}(\text{CN})$	■
	-	1627	-	65,4	-	$\delta_{R7}(\text{HNH})$
1643(с.)	1644	-	64,2	-	$Q_{R3R6}(\text{C=N}), Q_{R2R3}(\text{CC}), Q_{R2R7}(\text{CN})$	■
	-	1644	-	162,0	-	$Q_{R3R6}(\text{C=N})$
2200(с.)	2252	2254	5,6	5	$Q_{R5}(\text{C=N}), Q_{R3R5}(\text{CC})$	
3439(сл.) 3483(сл.)	3466	3439	43,4	63,2	$q_{R7}(\text{NH})$	

*– использованы общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q , Q , плоские деформационные колебания – γ , β – с участием одного атома Н, $\delta = \delta(\text{HCH})$, неплоские деформационные колебания – χ

Результаты расчета ИК спектров соединений (I) и (II) весьма громоздки. Мы остановимся на описании лишь наиболее существенных моментов, касающихся их интерпретации. Колебания в соединениях (I) и (II) сильно делокализованы. Спектрально-структурные признаки этих соединений, как оказалось, выделить довольно трудно. Тем не менее, в ходе анализа ИК спектров были идентифицированы полосы, наиболее характерные для того или иного таутомера. Такие полосы есть во всех областях спектра. В частности, интенсивные колебания в области $2295\text{--}2210\text{см}^{-1}$ и $1580\text{--}1640\text{см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям групп $\text{C}\equiv\text{N}$, =NH , -NH_2 , являются спектрально-структурными признаками таутомеров.

Наличие колебаний с частотами 3439см^{-1} и 3483см^{-1} в измеренном ИК спектре обусловлены таутомерным переходом. Колебание с частотой 3483см^{-1} соответствует валентному колебанию $q(\text{NH})$ группы NH_2 с частотой 3466см^{-1} соединения (I), а колебание с частотой 3439см^{-1} соответствует колебанию $q(\text{NH})$ группы NH_2 с частотой 3439см^{-1} соединения (II).

Колебание с частотой 1346см^{-1} измеренного спектра соответствует колебанию с частотой 1353см^{-1} соединения (II) – это неплоское деформационное колебание фрагмента, непосредственно прилегающего к группам =NH и -NH_2 .

Колебание с частотой 1234см^{-1} измеренного спектра соответствует колебанию с частотой 1253см^{-1} соединения (I) – это неплоское колебание кольца R_4 , угол ориентации которого изменяется при таутомерном переходе.

Колебание 1037см^{-1} измеренного спектра соответствует колебанию с частотой 1054см^{-1} соединения (I), это – неплоское деформационное колебание связи C-O .

Основной полученный результат проведенных исследований таков: установлено строение таутомеров (I) и (II), подтверждено наличие этих соединений в смеси таутомеров и дана интерпретация измеренного ИК спектра. На примере поли(гетеро)ароматических систем с хроменопиридинкарбонитрильным фрагментом показано, что использование теоретических методов определения структуры и моделирование колебательных спектров вполне оправдано при недостаточных экспериментальных данных или их полном отсутствии.

Список литературы / References:

1. Nunez-Vergara L.J., Squella J.A., Navarrete-Encina P.A., Vicente-Garcia E., Preciado S., Lavilla R. Chromenopyridines: promising scaffolds for medicinal and biological chemistry. *Curr. Med. Chem.*, 2011, vol. 18, pp. 4761-4785.
2. Fouad S.A. et al. Synthesis of Chromen-2-one, Pyrano [3, 4-c] chromene and Pyridino [3, 4-c] chromene Derivatives as Potent Antimicrobial Agents, *Croatica Chemica Acta.*, 2018, vol. 91, no. 1, pp. 99-108.
3. Oliveira-Pinto S. et al. Unravelling the anticancer potential of functionalized chromeno [2, 3-b] pyridines for breast cancer treatment, *Bioorganic Chemistry*, 2020, vol. 100, p. 103942

4. Mohareb R.M., Megally Abdo N.Y., Gamaan M.S. Uses of cyclohexan - 1, 3 - dione for the synthesis of tetrahydrochromeno [3, 4 - c] chromen derivatives with anti - tumor activities. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2020, vol. 57, no. 6, pp. 2512-2527.
5. Chen H., Huang M., Li X., Liu L., Chen B., Wang J., Lin Y. Phochrodines A–D, first naturally occurring new chromenopyridines from mangrove entophytic fungus *Phomopsis* sp. 33. *Fitoterapia*, 2018, vol. 124, pp. 103-107.
7. Helal M.H. et al. One-step synthesis of chromene-3-carboxamide, bischromene, chromeno [3, 4-c] pyridine and bischromeno [3, 4-c] pyridine derivatives for antimicrobial evaluation. *Journal of Chemical Research*, 2010, vol. 34, no. 8, pp. 465-469.
8. Ammar Y.A., El-Gaby M.S.A., Salem M.A. Cyanoacetanilides intermediates in heterocyclic synthesis. Part 6: Preparation of some hitherto unknown 2-oxypyridine, bipyridine, isoquinoline and chromeno [3, 4-c] pyridine containing sulfonamide moiety. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, vol. 7, no. 5, pp. 615-622.
9. Elagamey A.G. et al. An efficient synthesis and antibacterial activity of pyrido [2, 3 - d] pyrimidine, chromeno [3, 4 - c] pyridine, pyridine, pyrimido [2, 3 - c] pyridazine, enediamines, and pyridazine derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2016, vol. 53, no. 6, pp. 1801-1806.
10. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. *УФН*, 2002, т. 172, № 3, с. 336-348. [Kon V. Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. *UFN*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336-348. (In Russ.)]
11. Попл Дж. А. Квантово – химические модели. *УФН*, 2002, т. 172, № 3, с. 349-356. [Popl J. A. Quantum-chemical models. *UFN*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 349-356. (In Russ.)]
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian03, Revision B.03*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA., 2003, 302 p.
13. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wave number-linear scale factors. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 325, no. 4, pp. 477-483.
14. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method. *J. Phys. Chem. A.*, 2002, vol. 106, no. 14, pp. 3580-3586.

IR SPECTRA AND STRUCTURE OF CHROMENOPYRIDINE CARBONITRILE SYSTEMS

Ivlieva (Peretokina) I.V., Mecheryakova A. A., Babkov L.M., Sorokin V.V.

Saratov State University

Astrakhanskaysa str., 83, Saratov, 410012, Russia; e-mail: lmbabkov@gmail.com

Abstract. IR spectrum of a mixture of amino-imino tautomers such as 5-amino-2,4-diimino-3-(pyridine-2-yl)-2,3,4,10 b-tetrahydro-1H-chromeno[3,4-c]pyridine-1-carbonitrile (I) and 4-amino-2,5-diimino-3-(pyridine-2-yl)-2,3,5,10 b-tetrahydro-1-chromeno[3,4-c]pyridine-1-carbonitrile (II) was interpreted. Density functional theory B3LYP/6-31G (d) method implemented in the GAUSSIAN 03 software package was used for modeling the structures and IR spectra of molecules. Geometrical structure of the tautomers were observed. The IR spectrum was interpreted.

Key words: 5-amino-2,4-diimino-3-(pyridine-2-yl)-2,3,4,10 b-tetrahydro-1H-chromeno[3,4-c]pyridine-1-carbonitrile, 4-amino-2,5-diimino-3-(pyridine-2-yl)-2,3,5,10 b-tetrahydro-1-chromeno[3,4-c]pyridine-1-carbonitrile, chromedopyridine carbonitrile systems, geometrical structure, IR spectrum.