

ИДЕНТИФИКАЦИЯ N-АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА МЕТОДАМИ

¹H И ¹³C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИС.Ю.Паньшина^{1,3}, О.В. Пономаренко², С.И.Горбин^{1,3}Научный руководитель – профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев³¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,

Казахстан, г. Астана, ул.Б. Майлина 13, 417, 010000

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: janim_svetatusik@mail.ruIDENTIFICATION OF N-ACETYLDERIVATIVES OF GLYCOLURYL BY THE METHODS ¹H AND¹³C NMR SPECTROSCOPYS.Yu. Panshina^{1,3}, O.V. Ponomarenko², S.I. Gorbin^{1,3}Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibayev³¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Astana, B. Mailina str. 13, 417, 010000³National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Abstract. *In the present study the chemical shifts in the NMR spectra of a number of products desacetylation of tetraacetyl glycoluril were comprehensively studied and identified.*

Введение. Химия производных 2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан-3,7-диона - гликолурила **1** (далее ГУ) (рис.1), благодаря полифункциональности структуры, претерпела бурное развитие в различных сферах человеческой деятельности (дезинфекторы, лекарственные средства, компоненты взрывчатых веществ и др.) [1].

Одно из производных соединений гликолурила **1** - тетраацетилгликолурил **2** - нашло свое применение в органическом синтезе как удобный и эффективный ацилирующий реагент [2,3]. Так как в процессе реакций ацилирования образуются побочные продукты дезацетилирования, нам необходимо четко их идентифицировать для подбора методов дальнейшей очистки.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является мощным и незаменимым инструментом для определения структуры органических молекул. Он основан на том факте, что ядра атомов, находящиеся в разном окружении в молекуле и резонируют на разных частотах[4].

В данной работе нами комплексно изучен ряд спектральных ЯМР характеристик ацетилгликолурилов **2-7** (далее АцГУ) в сравнении с их родоначальником ГУ **1** (рис.1).

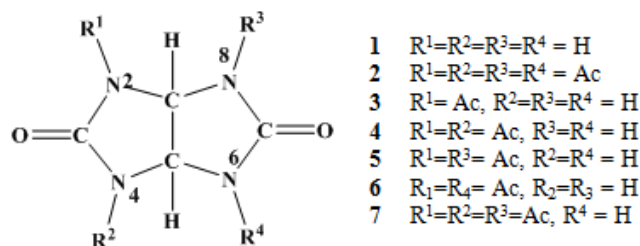


Рис. 1. Структурная формула соединений ГУ 1 и АцГУ 2-7

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для 1-7 записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно в растворе DMSO-d₆. Внутренний стандарт ТМС. Исследуемые вещества 1-7 получали по методам из работ [2, 5-7]. Полученные химсдвиги спектров ЯМР для соединений 1-7 сведены в таблицу.

Таблица 1

Спектральные характеристики гликолурилов 1-7

№	Химсдвиги ЯМР спектров ¹ H, м.д., Гц				Химсдвиги ЯМР спектров ¹³ C, м.д.				
	CH ₃	CH	CH	NH	CH ₃ -	CH	CH	C=O	COCH ₃ -
1	-	5.24 (с. 2H)		7.16 (с. 4H)	-	64.60		160.30	-
2	2.37 (с. 12H)	6.37 (с. 2H)			25.11	62.61		151.48	169.42
3	2.34 (с. 3H)	5.68 (д. 1H, J = 8)	5.23 (д. 1H, J = 8)	8.55 (с. 1H) 7.57 (с. 1H) 7.49 (с. 1H)	23.74	66.32	61.00	161,11 154.73	170.17
4	2.34 (с. 6H)	5.65 (с. 2H)		8.54 (с. 1H)	23.70	61.01		155.20 161.10	170.70
5	2.31 (с. 6H)	6.44 (д. 1H, J= 7.2)	5.25 (д. 1H, J= 7.2)	8.74 (с. 2H)	24.66	66.31	59.50	154.73	169.43
6	2.57 (с. 6H)	5.72 (с. 2H)		8.90 (с. 2H)	23.73	62.29		154.34	170.21
7	2.31 (с. 3H) 2.38 (с. 3H) 2.42 (с. 3H)	5.64 (д. 1H, J=7.2)	6.41 (д. 1H, J=7.6)	9.01 (с. 1H)	24.48 24.61 25.26	63.24	61.55	154.80 169.64 151.40	170.66 169.64 169.55

Обсуждения результатов. Анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C показал, что симметричные АцГУ 2, 4, 6 закономерно дают синглетные пики СН-протонов и аннелированных атомов углерода, в то время как в несимметричных АцГУ 3, 5, 7 вследствие их неэквивалентности эти протоны парно резонируют дублетами: J=8 Гц для АцГУ 3, 7.2 Гц, для АцГУ 5, а триацелированный гликолурил 7 имеет два дублета с константами J= 7.2 Гц и J= 7.6 Гц. Разница в значении констант спин-спинового взаимодействия, вероятно, говорит о том, что атомы водорода не симметрично удалены друг от друга.

Из выше изложенных спектральных характеристик (табл.1) мы можем наблюдать, что при внесении ацильного фрагмента в молекулу, независимо от места расположения ацильных групп и их количества, наблюдается ожидаемое дезэкранирование соседних незамещенных NH-протонов (8.69-9.01 м.д. относительно 7.16 м.д.).

Аналогичный эффект нами обнаружен для атомов метиленовой группы – смещение сигналов водорода со стороны замещения в среднем на 1 м.д. в слабое поле; смещения сигналов СН-углеродов не значительны.

В спектрах ЯМР ¹³C для АцГУ 2-7 наблюдается сильнополюсный сдвиг С=О групп (дельта 6-9 м.д.) относительно ГУ 1. Данные изменения химических сдвигов в ЯМР спектрах С=О групп АцГУ 2-7 (табл.

1) прежде всего связаны с электронными эффектами заместителей и конформационной подвижностью отдельных фрагментов гликолурильного каркаса, а именно скручивание гликолурильного каркаса ведет к изменению диэдрального угла, таким образом, что, вероятно, С=О группы могут выходить из плоскости имидазольного кольца и атомы углерода попадают в область экранирования. Данный эффект может быть обусловлен присутствием ацильных групп, как полярных группировок. Эта задача может решиться с применением квантово-химических расчетов с полной оптимизацией молекул.

Несмотря на то, что при анализе спектров могут возникать определенные затруднения вследствие перекрывания резонансных сигналов различных соединений, одно и то же вещество дает несколько сигналов в разных областях спектра ЯМР (по числу групп содержащихся в нем неэквивалентных магнитных ядер). Поэтому почти всегда удается найти такую область, в которой один из сигналов нужного соединения достаточно хорошо отделен от других и пригоден для интегрирования.

Результаты. Методы ЯМР ^1H и ^{13}C высоко информативны для идентификации производных АцГУ 2-7 (рис 1). Полученные данные (табл.1) демонстрируют нам, что сигналы каждого вещества, даже для смеси, состоящей из АцГУ, могут четко различаться. При том, используя протонные ЯМР спектры можно не только качественно, но и количественно определять наличие соединений в смеси без использования стандартов.

Заключение. Таким образом, был комплексно изучен ряд спектральных ЯМР характеристик ацетилгликолурилов 2-7 в сравнении с их родоначальником ГУ 1. Полученные данные свидетельствуют, что спектроскопия ЯМР – надежный метод идентификации для АцГУ 2-7, и могут быть использованы для надежной идентификации химсдвигов индивидуальных соединений АцГУ и их смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. Методы синтеза азотсодержащих гетероциклов с использованием мочевины и родственных соединений // Успехи химии. – 1998. – Т. 67., №4. – С. 333–353.
2. Hase C., Kuhling D. Umsetzung von tetraacetylglykoluril mit nucleophilen // Ann. Liebigs. Chem. – 1975. – P. 95–102.
3. Бакибаев А.А., Хоанг Н.Ф., Мамонтов В.В. Механохимическая активация реакций тетраацетилгликолурила с некоторыми первичными аминами, содержащими циклический фрагмент – Путь к соответствующим ацетиламидам // Журн. орган. химии. – 2018. – Т. 4. С. 663–665.
4. Lambert J. B., Mazzola E. P. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods. – Inc. Upper Saddle River: New Jersey, 2004. – 341 p.
5. Kuhling, D. Uber die acylierung von glykolurilen // Liebigs Ann. Chem. – 1973. – P. 263–277.
6. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины. – Томск: Аграф-Пресс, 2007. – 124 с.
7. Stancl M., Khan M.S.A., Sindelar V. 1,6-Dibenzylglycoluril for synthesis of deprotected glycoluril dimer // Tetrahedron. – 2011. – V. 67., № 46. – P. 8937–8941.