

ХИМИЯ

УДК 547.796.1+547.791.9

ПЕРЕГРУППИРОВКА ПОЗИЦИОННЫХ ИЗОМЕРОВ ТЕТРАЗОЛОГЕКСАГИДРОХИНАЗОЛИНА

Н. О. Василькова, М. Ю. Борисова,
Н. А. Юрасов, А. П. Кривенько

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: vasilkovano@mail.ru

9-Фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-b]хиназолин в растворах претерпевает перегруппировку через азидную форму в позиционный изомер углового строения, что установлено с привлечением спектральных методов (ЯМР ¹H-, ИК-), ТСХ, хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: тетразолахиназолины, позиционные изомеры, тетразола-азидная перегруппировка, ЯМР ¹H-, ИК-спектры, хромато-масс-спектрометрия.

Reaggregation Positional Isomers Tetrazologeksaahidroquinazoline

N. O. Vasilkova, M. Ju. Borisova, N. A. Jurasov, A. P. Krivenko

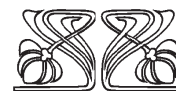
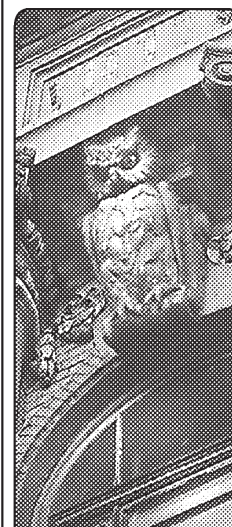
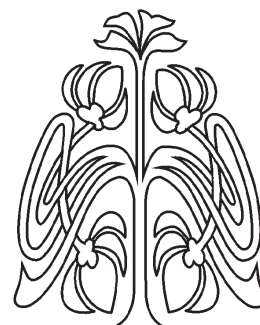
9-phenyl-4,5,6,7,8,9-geksagidrotetrazolo[5,1-b]quinazoline in solution undergoes reaggregation ent via an azide to form a positional isomer corner structure that is installed involving spectral methods (¹H-NMR, IR -spectra), TLC, chromato-mass spectrometry.

Key words: tetrazoloquinazolines, positional isomers, azido-tetrazole reaggregation, ¹H NMR, IR spectra, chromato-mass-spectrometry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-5-8

Явление тетразола-азидной перегруппировки вызывает неослабевающий интерес химиков как в теоретическом, так и в прикладном аспектах. В литературе имеются данные по тетразола-азидной перегруппировке тетразолапиридинов, - пиримидинов, -хиназолинов [1–3]. Такие перегруппировки не требуют значительных энергетических затрат и происходят при растворении, нагревании, хранении. Состояние равновесия между формами зависит от величины электронной плотности на узловом атоме азота, электронного влияния замещающих групп, растворителя и иных факторов. К решению этих вопросов широко привлекаются спектральные методы, в частности ЯМР на меченых атомах азота, хромато-масс-спектрометрия. Изучение тетразола-азидных превращений имеет и практическое использование в поиске новых стабилизаторов галогенидсеребряных фотографических эмульсий [4]. Установлено, что стабилизирующий эффект проявляют только те конденсированные тетразолы, которые способны давать азидные формы.

В настоящей статье приведены новые данные по изучению кольчато-цепных превращений в ряду тетразологексагидрохиназолинов на примере изомерных фенилтетразоло[5,1-b]-4,5,6,7,8,9-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ

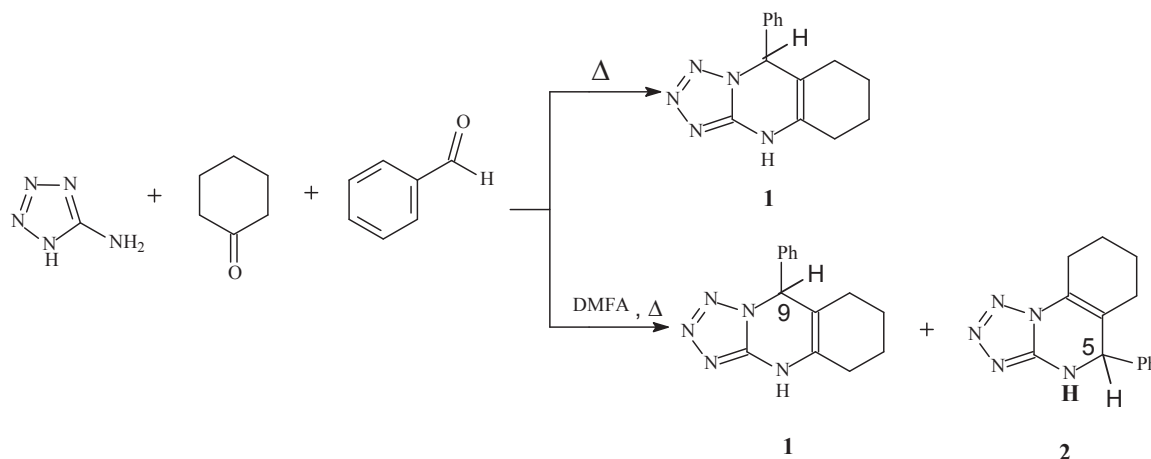




гексагидрохиназолина линейного (1) и углового (2) строения с привлечением спектральных методов (ИК-, ЯМР ^1H), хромато-масс-спектрометрии, хроматографии.

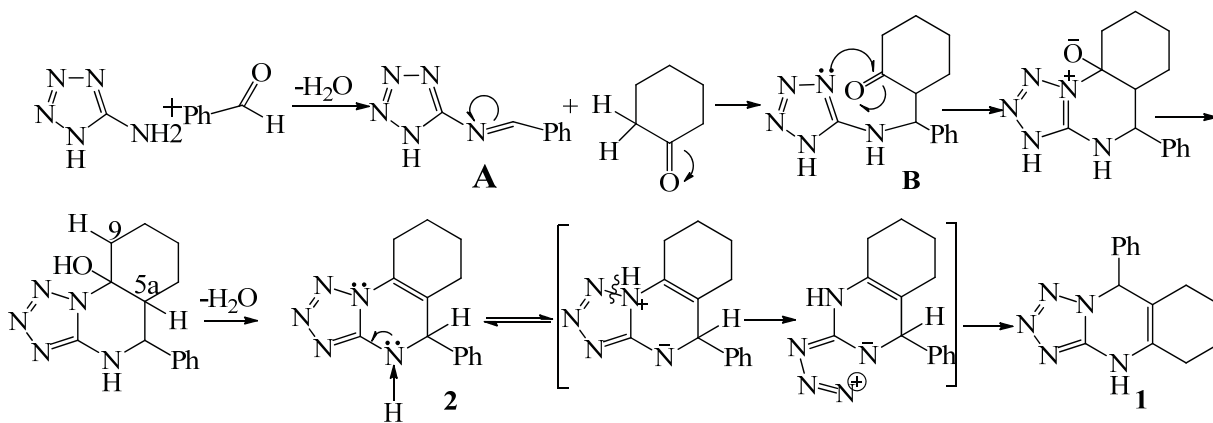
Ранее нами было показано, что трехкомпонентная конденсация С-аминотетразола, бензальдегида, циклогексанона (кипячение эквимольных

соотношений реагентов без растворителя) протекает полностью селективно с образованием 9-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*b*]хиназолина (1) с линейным сочленением колец (данные ЯМР ^1H , ^{13}C , РСТА), а в растворе ДМФА возникает смесь последнего с угловым изомером 2 в соотношении 1:2=5:4 [5].



Изомеры 1,2, значительно отличающиеся по времени удерживания, были разделены методом ВЭЖХ, определены их значения R_f (0.60 и 0.27) и ключевые сигналы в спектрах ЯМР ^1H (H^9 5.97 м.д., H^5 6.09 м.д.), что и являлось отправными точками для изучения их изомерных превращений.

Согласно предложенной нами схеме, подтвержденной экспериментально (выделение интермедиатов), образование изомера 1 протекает через возникновение альдимины А, аминокетона В, углового изомера 2 и его тетразола-азидную перегруппировку в термодинамически более стабильную линейную форму 1 [6].



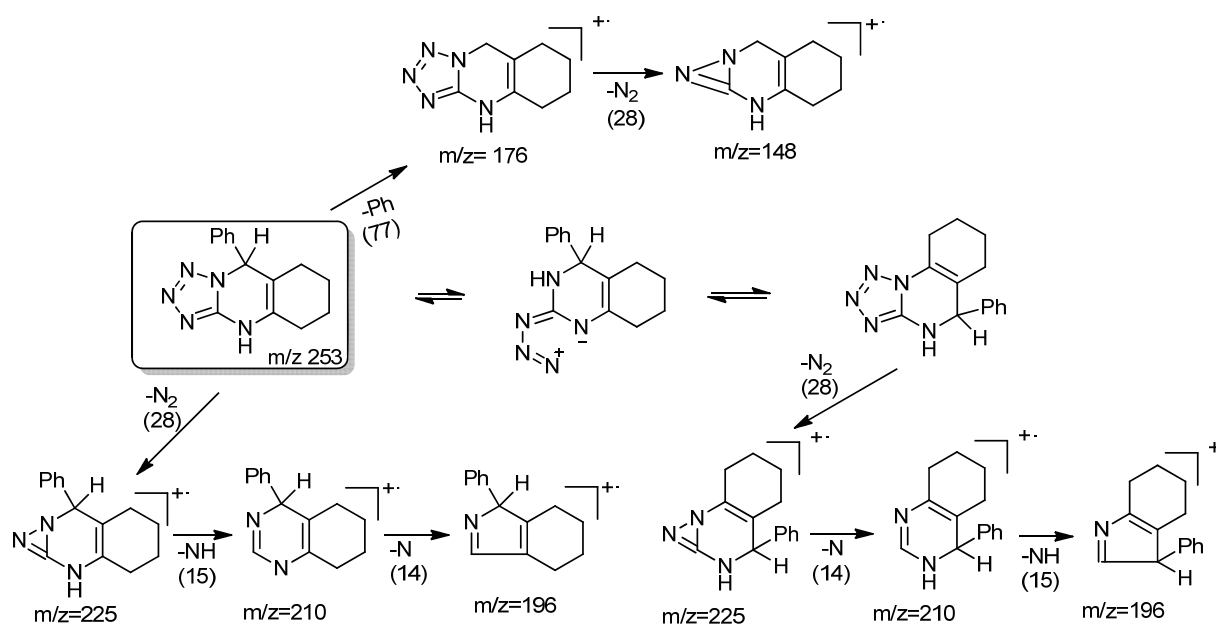
Способность к изомерным превращениям подтверждена с помощью ТСХ. При выдерживании при 20 °С чистого изомера 1 в растворе хлороформа ($R_f=0.60$) на хроматограмме наблюдались изменения (появление нескольких пятен с различными значениями R_f), а через 36 часов, наряду с изомером 1, регистрировалось пятно его позиционного изомера 2 ($R_f=0.27$). Аналогичный результат был получен и в опыте, проведенном в ампуле ЯМР ^1H спектрометра (выдерживание

образца 1 в CDCl_3 при 20°C). Уже через 15 мин наблюдалось уширение сигнала NH-протона, появление плеча (через 30 мин) и далее сигналов трех протонов, как результат миграции NH-протона пиримидинового фрагмента к атомам азота тетразольного цикла. Через 3 дня был зарегистрирован изомер 2 с соотношением 1:2=4:1 (по интегральной интенсивности ключевых сигналов H^9 (с, 5.97 м.д.) и H^5 (с, 6.09 м.д.)) для линейной и угловой систем соответственно.

Способность к изомеризации тетразолохиназолина 1 подтверждена с помощью хромато-масс-спектрометрии. На хроматограмме чистого образца 1 зарегистрировано 2 пика с временем удерживания 27.94 мин и 29.32 мин. В масс-спектре последнего присутствует пик молекулярного иона M^+ с m/z 253, который был отнесен нами к термодинамически наиболее устойчивой линейной форме 1, в отличие от угловой системы 2, молекулярный ион которой вероятно неустойчив и сразу раскрывает тетразольный цикл. Пути фрагментации обоих пиков сходны и включают последовательное

элиминирование азота (m/z 225, 210, 196). Особенностью изомера 1 является и другой путь фрагментации – элиминирование фенильного радикала вероятно из-за более выраженного акцепторного влияния тетразольного кольца (m/z 77).

Полученные данные позволяют предположить, что под действием электронного удара происходит перемещение кислого NH-протона пиридинового фрагмента к узловому основному атому азота, расщепление тетразольного кольца с образованием азида, его дальнейшая циклизация в угловой изомер 2.



Масс-спектр смеси изомеров 1,2 сохраняет общую картину и схему фрагментации.

Зарегистрировать азидную форму удалось лишь с помощью ИК-спектра. В ИК-спектре изомера 1 в растворе CCl_4 присутствуют характерные полосы поглощений азидной группы ν_{as} 2014 cm^{-1} и ν_s 1120 cm^{-1} . Полосы колебания тетразольного кольца попадают в область отпечатков пальцев и трудно идентифицируются. ИК-спектры, записанные в таблетках KBr, азидную форму не обнаруживают, что свидетельствует о существовании тетразоло-азидного равновесия только в растворе.

Таким образом, полученные данные в комплексе подтверждают наличие равновесия тетразольная форма линейного изомера \rightleftharpoons азид \rightleftharpoons тетразольная форма углового изомера, свидетельствуют о тетразоло-азидной перегруппировке в ряду тетразологидрохиназолинов и являются ее новым примером.

Экспериментальная часть

ТСХ выполнялась на пластинках Silufol UV-254, элюент гексан-этилацетат-хлороформ=2:2:1, растворитель хлороформ. Спектры ЯМР 1H регистрировались на спектрометре Varian 400 (400 МГц) при 20–25°C в $CDCl_3$, DMSO- d_6 , внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры регистрировались на фурье-спектрометре ФСМ 1201 (в таблетках KBr и в растворе CCl_4). Масс-спектральный анализ проводили на квадрупольном хромато-масс-спектрометре ThermoFinnigan, модель Trace GC-DSQ.

Список литературы

1. Deev S. L., Shenkarev Z. O., Shestakova T. S., Chupakhin O. N., Rusinov V. L., Arseniev A. S. Selective ^{15}N -Labeling and Analysis of ^{13}C - ^{15}N J Couplings as an Effective Tool for Studying the Structure and Azide-Tetrazole Equilibrium in a Series of Tetrazolo[1,5-b]



- [1,2,4]triazines and Tetrazolo[1,5-a]pyrimidines // J. Org. Chem. 2010. Vol. 75. P. 8487–8497.
2. Yu W., Goddard C., Clearfield E., Mills C., Xiao T., Guo H., Morrey J. D., Motter N. E., Zhao K., Block T. M., Cuconati A., Xu X. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Triazolo-pyrimidine Derivatives as Novel Inhibitors of Hepatitis B Virus Surface Antigen (HBsAg) Secretion // J. Med. Chem. 2011. №. 54. P. 5660–5670.
 3. Alkorta I., Blanco F., Elguer J. The azido-tetrazole tautomerism in azoles and its relationships with aromaticity and NMR properties // Tetrahedron. 2010. № 66. P. 5071–5081.
 4. Иванов Б. М. Исследование конденсированных тетразолов и азидов в качестве стабилизаторов галогенидсеребряных фотографических эмульсий : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1964. 21 с.
 5. Матвеева А. А., Поплевина Н. В., Борисова Н. О., Кривенько А. П. Трехкомпонентный синтез тетразолопиримидинов, аннелированных карбоциклами С6-С8 // ХГС. 2012. № 12. С. 2000–2002.
 6. Матвеева А. А., Борисова М. Ю., Бойко В. С., Кривенько А. П. Синтез, пути образования и изомеризация тетразолохиназолинов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 4. С. 24–27.

УДК 547.551.2 (544.18)

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ДИ- И ТРИФЕНИЛАМИНОВ

Н. А. Бурмистрова, С. П. Муштакова

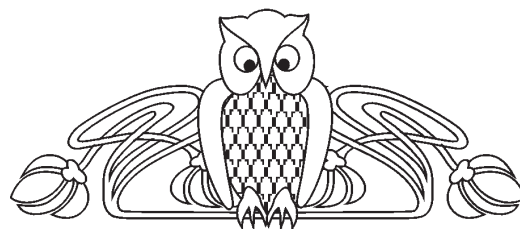
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: naburmistrova@mail.ru

Приведены результаты квантовохимического изучения геометрических характеристик молекул сульфопроизводных ди-, трифениламин в приближении MP2/6-31G(d,p), а также экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров соединений данного ряда. На примере трифениламина (ТФА) и трифениламин-4-сульфо кислоты (ТФАСК) показано, что вид теоретически рассчитанных колебательных спектров хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наличие линейных зависимостей между рассчитанными и экспериментальными значениями частот спектральных полос ТФА и ТФАСК позволяет теоретически предсказывать их вид и проводить отнесение полос в экспериментальных спектрах подобных соединений. Сравнение теоретически рассчитанных колебательных спектров ряда сульфопроизводных ди- и триариламинов показывает их сходство и хорошее согласие с известными закономерностями. **Ключевые слова:** ароматические амины, инфракрасные спектры, теоретическое изучение, квантовая химия.

Quantum Chemical and Infrared Spectrometric Studies Sulfoderivatives Di- and Triphenylamines

N. A. Burmistrova, S. P. Mushtakova

The result of quantum-chemical studying of geometric characteristics for aromatic amine sulfoderivatives at MP2/6-31G(d,p) as well as experimental and theoretical investigation of IR spectra of these compounds are presented. It was shown for triphenylamine (TPhA) and triphenylamine-4-sulfonic acid (TPhASA) that theoretical vibrational spectrum was in good agreement with experimental data. The obtained linear regression between experimental and theoretical value of spectrum bands of TPhA and TPhASA allows



predict spectrum form and carry out the assignment of the bands in the experimental spectra of such compounds. Comparison of theoretically calculated vibrational spectra of a number of sulfonic di- and triphenylamines showed their similarities and good agreement with the known laws.

Key words: aromatic amine, experimental and theoretical infrared spectrum, theoretical investigation, quantum chemistry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-8-13

При решении аналитических задач определенный интерес представляют реакции окисления ди- и трифениламин. Среди положительных свойств соединений этого ряда можно отметить: 1) высокие значения их окислительно-восстановительных потенциалов, что значительно сужает круг возможных окислителей и, как следствие, увеличивает селективность аналитических реакций; 2) слабо выраженные основные свойства ди- и особенно трифениламин, что позволяет проводить реакции в растворах, в которых ариламины находятся в молекулярных формах. Кроме того, механизм реакций окисления этой группы соединений характеризуется меньшим разнообразием продуктов взаимодействия по сравнению с монофениламинами, что позволяет снизить мешающее действие побочных процессов. Использование сульфопроизводных ди- и трифениламин дает