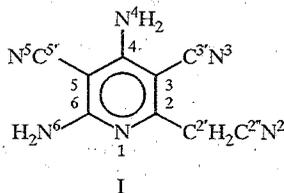


А. В. Кессених, Т. В. Стрелкова, М. Н. Яковлев, Б. А. Антипова

«ПОЛНЫЙ» СПЕКТР ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА 4,6-ДИАМИНО-3,5-ДИЦИАНО-2-ЦИАНОМЕТИЛПИРИДИНА

Структура молекулы 4,6-диамино-3,5-дициано-2-цианометилпиридина находит подтверждение в спектре ЯМР ^{13}C , который вместе со спектрами ЯМР ^1H и ^{15}N («полный» спектр ЯМР) допускает почти однозначное отнесение (за исключением практически попарно совпадающих сигналов атомов углерода и азота, групп 3- и 5-CN). Показана применимость метода инкрементов в ЯМР ^{13}C при отнесении сигналов атомов углерода производных пиридина. Подтверждено известное из литературы для аминобензолов соотношение между химическими сдвигами атомов азота и водорода аминогрупп.

В работе [1], где достаточно подробно описан синтез 4,6-диамино-3,5-дициано-2-цианометилпиридина (I) тримеризацией малононитрида в диметилформамиде в присутствии безводного ZnCl_2 , не упоминаются методы ЯМР как способы идентификации полученного продукта.



Между тем пентазамещенный пиридин I представляет собой, хотя и трудный, но заманчивый для исследования методами ЯМР объект. Результаты такого исследования, несомненно, окажутся полезными для расширения круга доступных химикам спектрально-структурных корреляций.

В настоящей работе приведены данные спектров ^1H , ^{13}C и ^{15}N ЯМР («полный» спектр ЯМР) соединения I и рассмотрены возможности отнесения всех сигналов в них.

В спектре ПМР раствора замещенного пиридина I в ДМСО- D_6 (200 МГц) помимо группы сигналов растворителя ($\delta_{\text{H}} = 2,50$ м. д.) и содержащейся в нем воды ($\delta_{\text{H}} \approx 3$ м. д.) наблюдаются синглеты при 4,2 (CH_2), 7,3 (4- NH_2) и 7,45 м. д. (6- NH_2). Отнесение двух последних сигналов можно сделать по селективному переносу поляризации на сигналы соответствующих атомов углерода по методике, модифицированной Ю. А. Стреленко [2]. Линия протонов группы 6- NH_2 заметно сдвинута в слабое поле и при избытке воды в ДМСО- D_6 (молярное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 7 : 1$) уширена на 25% сильнее, чем линия протонов группы 4- NH_2 . Эта особенность, возможно, определяется более прочными межмолекулярными водородными связями протонов аминогруппы в положении 6 и тем самым большим временем корреляции квадрупольного взаимодействия ядра основного изотопа азота ^{14}N с протонами. При повторных сьемках в заметно более осушенном ДМСО ($\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 1 : 1$) относительное уширение линии группы 6- NH_2 возросло почти в 2,5 раза, что подтверждает высказанную гипотезу и указывает на необходимость учета при интерпретации спектров не только особенности структуры исследуемой молекулы, но и ее взаимодействия с растворителем.

Спектры ЯМР ^{13}C , снятые в указанных выше условиях в режиме полной шумовой развязки от протонов, кроме группы сигналов дейтерированного ДМСО (39,5 м. д.) содержат также все ожидаемые 9 сигналов атомов углерода I. Из них очевидно лишь отнесение линии метиленового углерода $\text{C}(2)$ при $\delta_{\text{C}} = 25,99$ м. д. (все уточненные отнесения приводятся по данным, полученным на приборе АМХ-300). Остальные 8 линий распадаются на три ярко выраженные группы: три линии в области $\delta_{\text{C}} = 160$; три — в области $\delta_{\text{C}} = 115$ и две — при $\delta_{\text{C}} = 81,55$ и $71,11$ м. д. Такое отчетливое разделение сигналов по диапазону химических сдвигов позволяло надеяться на успешное применение для отнесения полуколичественного метода инкрементов заместителей (см., например, [3]). В рассматриваемом случае этот метод следовало применить к отнесению сигналов атомов углеродов пиридина. Данные по значениям инкрементов различных заместителей в разных положениях пиридинового кольца имеются в классическом руководстве [3] (табл. 4.11, стр. 127) и частично — в более поздней монографии [4] (табл. 3.81, стр. 400). Инкременты цианометила мы приняли равными инкрементам метила. Схема вычисления предполагаемых химических сдвигов приведена в табл. 1. Результаты такого вычисления явно указывают на то, что сигналы атомов $\text{C}(2)$, $\text{C}(4)$ и $\text{C}(6)$ в результате дезэкранирующих *ипсо*-влияний групп NH_2 и CH_2CN и дезэкранирующего *орто*-влияния групп CN находятся в слабом поле, а экранирующее *ипсо*-влияние заместителей CN и *орто-пара*-влияния групп NH_2 сдвигают в сильное поле линии атомов $\text{C}(3)$ и $\text{C}(5)$.

Такое отнесение нельзя считать строгим, но, как видим из табл. 1, качественно оно совершенно верное, т. е. правильно предсказывает порядок следования линий при возрастании значений сдвига, хотя всегда остается формальная возможность улучшить «согласие расчета с экспериментом» путем изменения значений инкрементов или учета билинейных вкладов (например, вклад пары *орто-орто*-замещающих групп NH_2 в положениях 4 и 6 в сдвиг углерода в положении 5), параметры для модели инкрементов могут быть, строго говоря, выбраны только при одновременном удовлетворительном описании данных для соответствующего (достаточно большого) числа экспериментов.

Наличие заметных $\text{KCCB } ^2J_{\text{CH}}$ у протонов метиленовой группы с углеродами атомов $\text{C}(2)$ и $\text{C}(2')$ позволяет отнести их линии при съемке «без развязки» (монорезонанс углерода). Это триплеты при 159,4 ($^2J_{\text{CH}} = 6,5$ Гц) и 116,9 м. д. ($^2J_{\text{CH}} = 10,0$ Гц) соответственно.

Уточненные данные по параметрам ЯМР углерода, полученные методами селективного переноса поляризации (SPT) [5] (как правило, при одновременной селективной развязке от протонов или по аналогии с работой [2]), сведены в табл. 2. Отнесения выполнены однозначно и лишь в случае сигналов $\text{C}(3')$ и $\text{C}(5')$ (помечены в таблице) могут быть взаимно изменены. Однако различия в химических сдвигах этих атомов ничтожны.

Т а б л и ц а 1

Вычисление химических сдвигов атомов углерода пиридинового цикла соединения I в шкале δ_{C} по схеме инкрементов заместителей

Атом	ХС пиридина	Инкременты					Сумма инкрементов	Вычисленный ХС	Измененный ХС	Расхождение
		2- CH_2CN	3-CN	5-CN	4- NH_2	6- NH_2				
$\text{C}(2)$	150,6	9,3	3,1	3,1	0,9	-0,9	15,5	166,1	159,0	-7,1
$\text{C}(3)$	124,5	-1,1	-13,3	0,2	-13,8	-10,6	-38,6	85,9	81,6	-4,3
$\text{C}(4)$	136,4	0,8	3,9	3,9	19,6	2,3	30,5	166,9	158,3	-8,6
$\text{C}(5)$	124,5	-2,5	0,2	-13,3	-13,8	-14,7	-44,1	81,4	71,1	-10,3

Точные значения параметров спектра ^{13}C ЯМР, полученные методом SPT (А) при одновременных селективных развязках от протонов и по методу работы [2] (Б)

Атом	δ_{C}	$^2J_{\text{CH}}$, Гц	$^3J_{\text{CH}}$, Гц	Взаимодействующее ядро (метод наблюдения)
C(2)	158,95	6,2		2-CH ₂ (А) при развязке от 4-NH ₂
C(3)	81,55		2,5 6,3	2-CH ₂ (А) при развязке от 4-NH ₂ 4-NH ₂ (А) при развязке от 2-CH ₂
C(4)	158,28	2,2		4-NH ₂ (Б)
C(5)	71,11		6,3 4,5	4-NH ₂ (А) 6-NH ₂
C(6)	161,63			6-NH ₂
C(2')	25,99			
C(2'')	116,51	9,6		2-CH ₂ (Б)
C(3')	114,72*			
C(5')	115,26*			

* Отнесение может быть изменено.

В спектрах ЯМР ^{15}N при прямом длительном накоплении достоверно наблюдаются только три линии азота групп CN (N(2), N(3), N(5)). Различить два последние сигнала (практически совпадающие по сдвигу и не имеющие заметных КССВ с протонами) оказалось невозможным, что помечено в табл. 3. Эксперименты по ЯМР ^{15}N выполнены на спектрометре AMX-300. Применены методы INEPT [6] с настройкой на тот или иной диапазон значений J_{NH} . Данные сведены в табл. 3.

В итоге результаты измерений методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N образуют почти замкнутый массив данных, что и делает его практически однозначным («полный» спектр ЯМР).

Необходимые (если они действительно будут необходимыми) уточнения, касающиеся отнесений сигналов атомов углерода и азота групп CN, требуют либо изотопных меток, либо двумерных экспериментов по выявлению взаимодействий внутри пар редких изотопов (^{13}C — ^{13}C и ^{13}C — ^{15}N [7, 8]). В литературе, к сожалению, нет достаточных сведений, относящихся к ЯМР ^{15}N замещенных пиридинов. Данные по ЯМР ароматических аминов [9], полученные в растворе ДМСО, указывают на заметно меньшие (не более 72)

Сводка данных по ЯМР азота, полученных различными экспериментальными методами

Атом	δ_{N}	$^1J_{\text{NH}}$, Гц	$^2,3J_{\text{NH}}$, Гц	Взаимодействующий протон	Метод наблюдения
N ¹	244,0		≅ 5	2-CH ₂	INEPT-5*
N ²	233,9		≅ 5	2-CH ₂	INEPT-5
N ³	279,5* ²				
N ⁴	88,1	≅ 90		4-NH ₂	INEPT-90; SPT
N ⁵	277,5* ²				
N ⁶	105,0	≅ 90		6-NH ₂	INEPT-90

* INEPT - J — последовательность, настроенная на перенос поляризации в спектре с указанным J_{NH} .

² Отнесение может быть изменено.

значения δ_N группы NH_2 у аминбензолов по сравнению с δ_N аминопиридинов. Аналогично и величины δ_N аминогрупп аминбензолов не более 6 и меньше, чем такие же величины для аминопиридинов. Обнаруженная ранее корреляция между δ_N и δ_N аминогрупп [9] имеет место и в нашем случае: обе величины возрастают с ростом потенциала ионизации группы и, можно добавить, с ростом прочности водородной связи с основным растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения I выполнен по методике, подобной описанной в работе [1]. Спектры сняты на спектрометрах Bruker WP-200 и AMX-300 для растворов I в ДМСО- D_6 (практически насыщенный при 30 °C раствор содержал до 10% весовых D, которыми заполняли вкладыши при съемках на WP-200 и стандартную ампулу ЯМР спектрометра внешним диаметром 5 мм при измерениях на AMX-300.

Спектры ЯМР ^1H и химические сдвиги ^{13}C , приведенные в табл. 1, получены на приборе Bruker WP-200 (200 МГц для ^1H и 50 МГц для ^{13}C).

Данные, приведенные в табл. 2 и 3, получены на спектрометре Bruker AMX-300 в диапазонах 75 МГц ^{13}C и 30 МГц для ^{15}N в Институте органической химии РАН. Использовались стандартные импульсные последовательности фирмы Bruker. Мы благодарны Ю. А. Стреленко, выполнившему эти измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fatiadi J.* // *Synthesis*. — 1978. — N 3. — P. 177.
2. *Стреленко Ю. А., Ракитин О. А., Годовикова Т. И., Хмельницкий Л. И.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1989. — № 12. — С. 2852.
3. *Леву Г., Нельсон Г.* // *Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков/Пер. с англ. Н. М. Сергеева.* — М.: Мир, 1975.
4. *Kalinowski H. O., Berger S., Braun S.* *Carbon-13 NMR Spectroscopy.* — J. Wiley & Sons: Chichester, N. Y., Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.
5. *Pachler K. G. R., Wessels P. L.* // *J. Magn. Res.* — 1979. — Vol. 28. — P. 53.
6. *Morris G. A., Freeman R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1979. — Vol. 101. — P. 760.
7. *Keeler J., Neuhaus D.* // *J. Magn. Res.* — 1985. — Vol. 63. — P. 454.
8. *Past J.* // *Magn. Res. Chem.* — 1985. — Vol. 23. — P. 1076.
9. *Ando Sh., Matsuura T., Sasaki Sh.* // *J. Polymer. Sci. A.* — 1992. — Vol. 30. — P. 2285.