

И. А. Григорьев, М. А. Войнов, М. А. Федотов^а

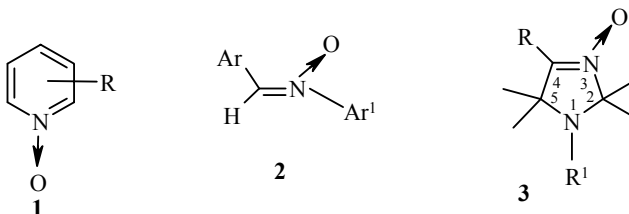
СПЕКТРЫ ЯМР ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНОВ

7*. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ¹⁴N И ¹⁷O В ПРОИЗВОДНЫХ 3-ИМИДАЗОЛИН-3-ОКСИДА

Методом ЯМР ¹⁴N и ¹⁷O изучены производные 3-имидазолин-3-оксида, выявлены закономерности влияния заместителей и водородной связи на химические сдвиги, определен диапазон изменения химических сдвигов ядер азота и кислорода нитронной группы. Как в спектрах ЯМР ¹⁷O, так и в спектрах ЯМР ¹⁴N в ряду исследованных производных самыми сильнополюсными сигналами нитронной группы являются сигналы аминопроизводных, а самыми слабополюсными – сигналы цианопроизводных. В зависимости от заместителя (от амина- к цианогруппе) химические сдвиги ¹⁷O изменяются в диапазоне ~155 м. д., а интервал изменения химических сдвигов ¹⁴N для тех же заместителей составляет ~110 м. д.

Ключевые слова: 3-имидазолин-3-оксид, нитроны, спектроскопия ЯМР ¹⁴N и ¹⁷O.

Высокая чувствительность химических сдвигов ядер ¹⁴N и ¹⁷O к изменениям электронной структуры молекулы делает метод ЯМР на этих ядрах важным инструментом изучения влияния заместителей, растворителя и других факторов на электронное строение азот- и кислородсодержащих функциональных групп [2–4]. Спектры ЯМР ¹⁴N (¹⁵N) и ¹⁷O гетероароматических N-оксидов **1** изучены довольно подробно [5–10], тогда как соответствующие данные для соединений с локализованной азометин-N-оксидной группой (нитронной) в литературе весьма ограничены и относятся в основном к сопряженным C,N-диарилнитронам **2** [3, 11, 12]. В отличие от последних, производные 3-имидазолин-3-оксида **3** имеют изолированную нитронную группу и для них имеются широкие возможности варьирования заместителей как непосредственно у α-атома C нитронной группы, так и в более удаленных положениях гетероцикла. В настоящей работе с целью выявления общих закономерностей влияния заместителей на химический сдвиг, а также установления диапазонов изменения химического сдвига ядер азота и кислорода нитронной группы, методом ЯМР ¹⁴N и ¹⁷O изучены производные 3-имидазолин-3-оксида **3**.



* Сообщение 6 см. [1].

Для производных пиридин-N-оксида **1** была установлена корреляция между химическим сдвигом ^{17}O и π -электронной плотностью на атоме кислорода, а также порядком π -связи N-оксидной группы [6, 7]. Весь диапазон изменений химических сдвигов для соединений **1** составляет 102 м. д. [5]. Аналогичная закономерность была установлена и для C,N-диарилнитронов **2**, химические сдвиги которых изменяются в интервале 55 м. д. [11, 12]. Примерно в три раза больший интервал (155 м. д.) изменения химического сдвига ^{17}O наблюдается для 4-R-1,2,2,5,5-пентаметил-3-имидазолин-3-оксидов **3** (табл. 1), поскольку варьирование заместителя R в этих соединениях происходит непосредственно у α -атома углерода нитронной группы, а не в удаленном *para*-положении арильного заместителя (Ar) соединений **2**. Так же как для соединений **1** и **2**, для соединений **3** самым сильнополюсным является сигнал атома кислорода аминопроизводного **3a** (R = NH₂), а самым слабополюсным – сигнал цианопроизводного **3i** (R = CN) (табл. 1). Это связано с тем, что электроноакцепторные заместители приводят к увеличению порядка π -связи группы N→O, сопровождающемуся повышением частоты валентных колебаний связи N→O в ИК спектрах [13], а следовательно, слабополюсным сдвигом сигнала атома кислорода в спектрах ЯМР ^{17}O (табл. 1, ср. [6]). Обратный эффект наблюдается при действии электронодонорных заместителей, приводящих к уменьшению порядка π -связи группы N→O. При образовании водородной связи с N-оксидным атомом кислорода также наблюдается уменьшение двоексвязанности группы N→O [13], проявляющееся в сильнополюсном сдвиге сигнала атома кислорода при записи спектров в протонном растворителе: химический сдвиг атома кислорода в соединении **3e** в метаноле равен 256 м. д. ($\Delta\delta = -54$ м. д., см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Химические сдвиги атомов кислорода и азота нитронной группы в спектрах ЯМР ^{17}O и ^{14}N 4-R¹-1,2,2,5,5-пентаметил-3-имидазолин-3-оксидов **3a–i** (R¹ = Me). В скобках приведены химические сдвиги соединений, обогащенных содержанием изотопа ^{15}N

Соединение	R	$\delta^{17}\text{O}$, м. д.*	$\delta^{14}\text{N}$ (^{15}N), м. д.**
3a	NH ₂	247	-161
3b	OMe	–	-128
3c	H	283	-74
3d	Me	285	-85 (-90***; -80* ⁴)
3e	Ph	310 (256* ⁵)	-81 (-89* ⁵)
3f	SMe	337	-78
3g	COOH	353	-66
3h	COOMe	386	-58
3i	CN	401	-50

* $\Delta f = 1100\text{--}3700$ Гц.

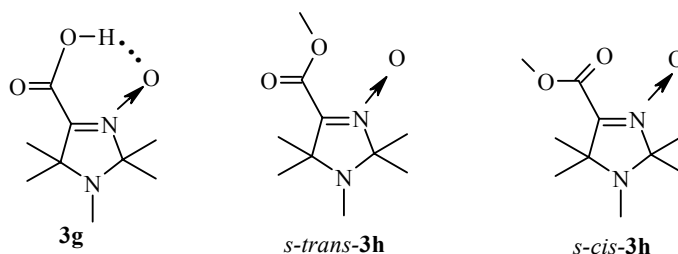
** $\Delta f = 150\text{--}680$ Гц (1900 Гц для **3a**).

*** CHCl₃.

*⁴ CCl₄.

*⁵ MeOH.

Аналогичный эффект ($\Delta\delta = -60 - -80$ м. д.) при образовании водородной связи наблюдался в спектрах ЯМР ^{17}O пиридин-N-оксидов **1** [5]. Сигнал атома кислорода связанной внутримолекулярной водородной связью (ВМВС) группы $\text{N}\rightarrow\text{O}$ в 4-карбоксыпроизводном **3g** также находится в более сильном поле, по сравнению с соответствующим сигналом в эфире **3h** [14]. Наличие ВМВС в соединении **3g** приводит к тому, что в спектре ЯМР ^{17}O наблюдается два сигнала атомов кислорода карбоксильной группы при 304 (C=O) и 173 м. д. (OH), а не один усредненный сигнал при 250 м. д., характерный для карбоновых кислот с быстрым обменом [2]. Химические сдвиги атомов кислорода сложноэфирной группы в спектре соединения **3h** наблюдаются в обычной для сложных эфиров области [2]: при 354 (C=O), 169 и 144 м. д. (OCH₃). Наличие в спектре ЯМР ^{17}O двух сигналов метоксигрупп свидетельствует об их неэквивалентности, что, вероятно, связано с существованием соединения **3h** в виде двух конформеров *s-trans-3h* и *s-cis-3h*, которые в ИК спектре проявляются двумя полосами группы C=O при 1702 и 1732 см⁻¹ (в CCl₄).

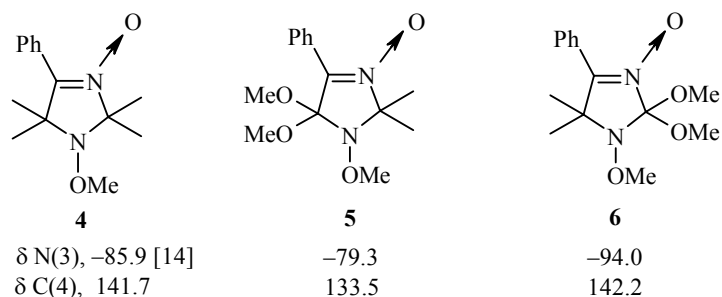


В спектрах ЯМР ^{14}N для атома азота нитронной группы наблюдаются те же тенденции изменения химического сдвига, что и для химического сдвига ^{17}O при действии тех же факторов. И в этом случае крайние положения в довольно большом интервале изменения химического сдвига (110 м. д.) занимают аминонитрон **3a** (сильное поле) и цианонитрон **3i** (слабое поле) (табл. 1).

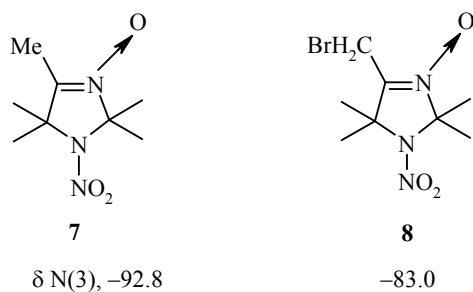
В аминонитроне **3a** химический сдвиг атома азота аминогруппы (-314 м. д.) находится в более слабом поле по сравнению с химическими сдвигами алкиламинов (от -340 до -350 м. д.) [15] и близок к химическим сдвигам атомов азота в ароматических аминах (-320 м. д.) [3, 4], что свидетельствует о значительном сопряжении аминогруппы с нитронной группой. Сигнал атома азота цианогруппы в спектре соединения **3i** наблюдается в более слабом поле (-82 м. д.) по сравнению с областью значений химического сдвига, характерной для нитрилов (от -120 до -140 м. д.) [3].

Усиление электроноакцепторного характера заместителя у атома C(5) при замене метильных групп в положении 5 соединения **4** на метоксигруппы (соединение **5**) приводит к сдвигу сигнала атома N(3) в слабое поле на 7 м. д., тогда как при усилении электроноакцепторного характера заместителей у C(2) (соединение **6**) сигнал атома N(3) сдвигается в сильное поле на 8 м. д. Противоположные по направлению изменения наблюдаются для химического сдвига атома C(4). Так, по сравнению с соответствующим сигналом в соединении **4** сигнал атома C(4) в соеди-

нении **5** сдвигается на 8.2 м. д. в сильное поле, а соответствующий сигнал в соединении **6** – на 0.5 м. д. в слабое поле. Наблюдаемые изменения химических сдвигов согласуются с тенденцией изменения плотности зарядов на атомах C(4) и N(3) [16].



Необходимо отметить, что причиной слабополюсного сдвига сигналов атомов ^{14}N и ^{17}O нитронной группы может быть не только возрастание электроноакцепторного характера заместителя при α -атоме углерода, но и возрастание стерических взаимодействий при увеличении объема заместителя [17]. Поэтому сдвиг в слабое поле на ~ 10 м. д. сигнала атома N(3) при переходе от 4-метилпроизводного **7** к 4-бромметилпроизводному **8** является, по-видимому, результатом действия обоих факторов.



Весьма заметно влияет на химический сдвиг атома N(3) природа заместителя R^1 у атома N(1). Усиление электроноакцепторного характера заместителя при переходе от N(1)H к производным N(1)NO₂ приводит к сдвигу сигнала N(3) в сильное поле на 14 м. д. (табл. 2). Следовательно, результирующий эффект группы N(1)R², являющейся заместителем одновременно у атомов C(2) и C(5), совпадает по направлению с эффектом заместителей у C(2) (ср. **4** и **6**). Для сравнения отметим, что в результирующем эффекте групп N(1)R² на химический сдвиг атома C(4) преобладает влияние через атом C(5), а эффект не превышает 3–4 м. д. [16].

**Химические сдвиги атома азота нитронной группы
в спектрах ЯМР ^{14}N 4-R¹-1-R²-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксидов 3 и 7**

R/R ¹	H	CH ₃	OCH ₃	NO	NO ₂
H		-74		-80	
CH ₃	-78	-85		-94	-93
C ₂ H ₅	-78	-90	-91	-91	-92
C ₆ H ₅	-74	-81	-86	-89	

Химические сдвиги атомов азота вторичной и третичной аминогрупп (NH и NCH₃) сдвинуты относительно характеристичной области химического сдвига диалкиламинов и триалкиламинов на 40–60 м. д. в слабое поле и проявляются в виде широких сигналов ($\Delta f = 2000\text{--}4500$ Гц) в области от –290 до –300 и от –310 до –330 м. д. соответственно. Химические сдвиги атомов азота группы N(1)NO ($\delta\text{N}(1) = -105 - -110$, $\delta\text{N} = 150\text{--}165$ м. д.) близки химическим сдвигам атомов азота в диизопропилнитрозоамине (–107 и 166 м. д. [18]), что свидетельствует о сходстве структурных и энергетических параметров групп N(1)NO в этих соединениях. Сигнал атома N(1) в производных N(1)NO₂ находится в более сильном поле (от –177 до –181 м. д., $\Delta f = 2000\text{--}4000$ Гц), по сравнению с химическим сдвигом N(1) в производных N(1)NO, что свидетельствует о меньшем порядке связи N–N [18]. Узкий сигнал группы NO₂ ($\Delta f = 40\text{--}60$ Гц) в производных 1-нитро-3-имидазолин-3-оксида находится в более сильном поле (от –33 до –35 м. д.) по сравнению с сигналом диалкилнитроаминов (~–26 м. д. [18]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследованных соединений описан в работах [16, 19]. 2,2-Диметил-1,5,5-триметокси-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид **5** и 5,5-диметил-1,2,2-триметокси-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид **6** получены восстановлением соответствующих стабильных нитроксильных радикалов метилгидразином [20].

Спектры ЯМР ^{17}O записаны на спектрометре Bruker СХР-300 (40 МГц) в 0.5 моль/л растворах ССl₄, СНСl₃ и СН₃ОН при природном содержании изотопа, внешний стандарт вода. Режим работы спектрометра: ширина импульса 20 мс (90° импульс), время задержки импульса 30 мс, число накоплений 20–50 тыс.

Спектры ЯМР ^{14}N записаны на спектрометре Bruker СХР-300 (30 МГц) в растворе СНСl₃ и ССl₄, внешний стандарт СН₃NO₂. Режим работы спектрометра: ширина импульса 20 мкс (90° импульс – 30 мкс), время задержки импульса 20 мс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Резников, Л. Б. Володарский, *ХГС*, 192 (1991).
2. J.-P. Kintzinger, *Oxygen NMR, Characteristic Parameters and Application. in NMR: Basic Principles and Progress*, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, 17, 1.
3. M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, *Nitrogen Chemical Shifts in Organic* 1340

- Compounds in Nitrogen NMR*, M. Witanowski, G. A. Webb (Eds.), Plenum Press, London, New York, 1973, 164.
- G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, *¹⁴N-NMR Spectroscopy in NMR: Basic Principles and Progress*, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, **18**, 164.
 - D. W. Boykin, A. L. Baumstark, P. Balakrishnan, *Magn. Res. Chem.*, **23**, 276 (1985).
 - P. M. Woyciesje, N. Janes, S. Ganapathy, Y. Hiyama, T. L. Brown, E. Oldfield, *Magn. Res. Chem.*, **23**, 315 (1985).
 - D. W. Boykin, P. Balakrishnan, A. L. Baumstark, *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 981 (1985).
 - L. Stefaniak, *Spectrochim. Acta, Part A*, **32**, 345 (1976).
 - I. Yavari, J. D. Roberts, *Org. Magn. Res.*, **12**, 87 (1979).
 - W. W. Paudler, M. V. Javanovic, *Heterocycles*, **19**, 93 (1982).
 - M. Thenmozhi, S. Sivasubramanian, P. Balakrishnan, D. W. Boykin, *J. Chem. Res. (S)*, 340 (1986).
 - G. G. Furin, M. A. Fedotov, G. G. Yakobson, A. A. Zibarev, *J. Fluor. Chem.*, **28**, 273 (1985).
 - М. М. Мигасов, И. А. Григорьев, Г. И. Щукин, И. К. Коробейничева, Л. Б. Володарский, *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук*, **2**, 112 (1978).
 - И. А. Григорьев, В. И. Маматюк, Г. И. Щукин, В. В. Мартин, Л. Б. Володарский, *ХГС*, 1065 (1986).
 - M. Witanowski, H. Januszewski, *Can. J. Chem.*, **47**, 1321 (1969).
 - И. А. Григорьев, Г. И. Щукин, В. В. Мартин, В. И. Маматюк, *ХГС*, 252 (1985).
 - D. W. Boykin, P. Balakrishnan, A. L. Baumstark, *Magn. Res. Chem.*, **23**, 695 (1985).
 - J. P. Gouesnard, G. J. Martin, *Org. Magn. Res.*, **12**, 263 (1979).
 - С. М. Бакунова, И. А. Григорьев, И. А. Кирилук, Л. Б. Володарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2160 (1999) [*Russ. Chem. Bull.*, **48**, 2136 (1999) (Engl. Transl.)].
 - Г. И. Щукин, И. А. Григорьев, Л. Б. Володарский, *ХГС*, 478 (1990).

Новосибирский институт органической
химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск 630090
e-mail: grig@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 04.02.2004

^aИнститут катализа им. Г. К. Борескова
СО РАН, Новосибирск 630090