

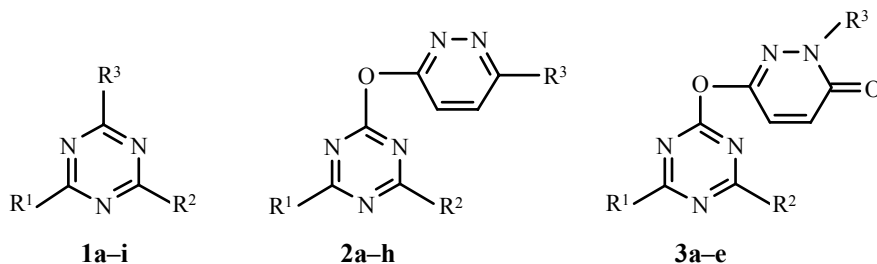
А. П. Енгоян, С. С. Мамян, Т. А. Гомкян, Э. Н. Амбарцумян,
А. С. Ворсканян, К. А. Элиазян, В. А. Пивазян, В. В. Довлатян

**ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ
ВОКРУГ СВЯЗИ С–N В НЕКОТОРЫХ ТРИЗАМЕЩЕННЫХ
1,3,5-ТРИАЗИНАХ**

Изучена температурная зависимость спектров ЯМР ^1H некоторых 2,4,6-тризамещенных 1,3,5-триазинов, имеющих группу (группы) NAlk или NAlk_2 в положениях 2 и 4 гетероцикла. Показано, что вращение этих групп вокруг связи С–N заторможено. Рассчитаны свободные энергии активации процессов вращения.

Ключевые слова: 2,4,6-тризамещенные 1,3,5-триазины, заторможенное внутреннее вращение, изомеры, свободная энергия активации.

В спектрах ЯМР ^1H производных триазина, содержащих заместители NAlk или NAlk_2 в положениях 2 и 4 гетероцикла, наблюдались два или более набора сигналов протонов N-алкильных и NH групп, что может быть связано с наличием в растворах различных изомерных форм указанных соединений [1]. Для изучения этого вопроса нами сняты спектры ЯМР ^1H тризамещенных триазинов **1–3** в интервале температур 20–90 °С.



- 1 a** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$; **b** $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$; **c** $\text{R}^1 = \text{NHMe}$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$; **d** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHEt}$, $\text{R}^3 = \text{CN}$; **e** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHCHMe}_2$, $\text{R}^3 = \text{CN}$; **f** $\text{R}^1 = \text{NHEt}$, $\text{R}^2 = \text{NHCM}_3$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$; **g** $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{OC}_6\text{H}_4\text{COOEt-}p$; **h** $\text{R}^1 = \text{NHEt}$, $\text{R}^2 = \text{SMe}$, $\text{R}^3 = \text{OC}_6\text{H}_4\text{COOEt-}p$; **i** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHCHMe}_2$, $\text{R}^3 = \text{OC}_6\text{H}_4\text{COOMe-}p$;
2 a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^3 = \text{OH}$; **b** $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{OH}$; **c** $\text{R}^1 = \text{NHEt}$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{OH}$; **d** $\text{R}^1 = \text{NHEt}$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$, $\text{R}^3 = \text{OCHMe}_2$; **e** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHEt}$, $\text{R}^3 = \text{OH}$; **f** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHEt}$, $\text{R}^3 = \text{OEt}$; **g** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHCHMe}_2$, $\text{R}^3 = \text{OH}$; **h** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHCHMe}_2$, $\text{R}^3 = \text{OMe}$;
3 a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NMe}_2$; **b** $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$; **c** $\text{R}^1 = \text{NHEt}$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$;
d $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHEt}$; **e** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHCHMe}_2$; **a–e** $\text{R}^3 = \text{Me}$

В спектре соединения **1a**, снятом при 20 °С, в области 3.0–3.2 м. д. имеются два синглетных сигнала равной интенсивности ($\Delta\nu = 6.3$ Гц) групп NMe_2 (R^1 и R^2). С повышением температуры съемки они сливаются в один сигнал (температура коалесценции 40 °С), сужающийся при дальнейшем росте температуры. В случае более объемного, чем Cl, заместителя R^3 у соединений **2a** и **3a** наблюдается аналогичная картина.

Для рассматриваемых триазинов стабильными, очевидно, являются состояния, в которых свободная электронная пара экзоциклического атома азота находится в сопряжении с π -электронной системой триазина. Магнитная неэквивалентность N-метильных групп при этом в спектрах соединений **2a** и **3a** выражена сильнее ($\Delta\nu = 30\text{--}32$ Гц), что обусловлено анизотропным влиянием пиридазинового цикла заместителя R^3 .

Наблюдаемое изменение формы сигналов в зависимости от температуры типично для динамического обменного процесса и может быть объяснено заторможенным вращением вокруг связи C–N, порядок которой повышен за счет взаимодействия неподеленной электронной пары экзоциклического атома азота с π -электронами системы триазина, причем вращение групп NMe_2 может протекать по механизму "шестерни" [2].

На основании указанной температурной зависимости спектров ЯМР ^1H для некоторых соединений определены активационные параметры вращения. Расчет свободной энергии активации (ΔG^*) проводился по уравнению Эйринга, а определение констант скоростей обмена – по температуре коалесценции и разности химических сдвигов сигналов в низкотемпературных спектрах [3] (таблица).

Совпадение значений энергетических барьеров для соединений **1a** и **2a** свидетельствует о том, что в последнем заместитель 6-OR выходит из плоскости триазинового цикла за счет поворота вокруг связи C–O и практически не влияет на величину активационного барьера.

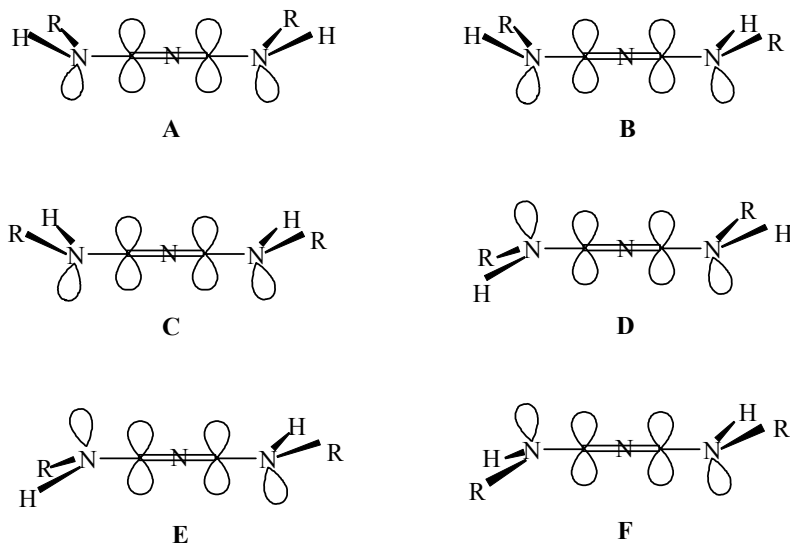
Замена одной из групп NMe_2 на группу OMe (**1b.g**, **2b**, **3b**) не меняет общей картины температурной зависимости сигналов N-метильных групп. Группа OMe во всем температурном интервале проявляется в виде синглета, что объясняется ее "быстрым" вращением.

Иначе обстоит дело в случае моноалкиламинозамещенных **1c,h**, **2c,d**, **3c** ($\text{R}^1 = \text{NHAlk}$). При 20 °С в спектрах этих соединений имеются два набора сигналов всех протонов молекулы (соотношение интенсивностей 45:55), которые при нагревании уширяются и сливаются. Такую картину можно объяснить тем, что поворотные изомеры молекул этих соединений несимметричны, вследствие чего протоны, соответствующие двум ротамерам, проявляются в виде отдельных сигналов. Энергетические барьеры вращения в молекулах соединений **1c,h** намного выше соответствующих значений для триазинов **1a** и **2a**, что может быть обусловлено стабилизацией ротамеров за счет образования водородных связей протона группы NH с молекулами растворителя.

В молекулах соединений **1d,e,i**, **2e–h**, **3d,e** с $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHAlk}$ пирамидальная конфигурация экзоциклических атомов азота уплощена меньше, чем в диалкиламинозамещенных, поэтому для них могут реализовываться уже шесть возможных состояний (A–F), в которых атом водорода и алкильная группа расположены выше или ниже плоскости триазинового цикла.

Возможность реализации структур C и F маловероятна вследствие

более близкого расположения N-алкильных групп. Построение молекулярных моделей остальных четырех форм показывает, что стерические затруднения возрастают в ряду **D** < **A** \approx **E** < **B**.



Действительно, в спектрах ЯМР ^1H указанных 2,4-бис-NAlk-замещенных, снятых при 20 °С, в области 7.0–9.0 м. д. присутствуют четыре сигнала протонов групп NH, соотношение интегральных интенсивностей которых в случае Alk = Et составляет 46:23:22:9, а при Alk = Pr-*i* 40:25:25:10. Сигналы протонов групп NCH₂ или NCH имеют форму двух мультиплетов в области 3.5–4.2 м. д. (соотношение интегральных интенсивностей составляет 55:45 и 65:35 соответственно), каждый из которых, в свою очередь, является суперпозицией двух мультиплетов (квинтета и октета, соответственно, $J_{\text{NH-CH}} = J_{\text{CH-CH}} = 5.8$ Гц). В условиях двойного резонанса триплетные или дублетные сигналы протонов групп NH превращаются в синглеты и наблюдается также разделение сигналов всех протонов заместителя в положении 6 триазинного цикла. При повышении температуры каждый из указанных сигналов уширяется и сливается в синглет, что свидетельствует о том, что наблюдаемые спектральные закономерности обусловлены одним и тем же процессом.

Наиболее стабильным, очевидно, является изомер **D**, содержание форм **A** и **E** приблизительно одинаково, а состояние **B** наименее выгодно. При увеличении стерического объема одного из заместителей (**1f**, R² = NHСMe₃) в спектрах имеются сигналы лишь двух изомеров (80:20). Активационные параметры вращения в молекулах соединений **2f** и **3e** рассчитаны для двух процессов с учетом неравных заселенностей [4] и оказались близки к соответствующим значениям для соединений **1a** и **2a**. Значения свободных

энергий активации ΔG^* , кДж/моль: 68.97 (**1a**), 68.55 (**2a**), >76.5 (**2b**),

> 76.5 (**1g**), 76.5(ср.) (**1c** и **1h**), 70.22; 68.55 (**3e**), 69.39; 67.72 (**2f**). Следовательно, и в этом случае возможно вращение моноалкиламиногруппы по механизму "шестерни".

Отметим, что обмен между двумя различными изомерами может протекать не только по вращательному, но и по инверсионному механизму [5]. Однако в последнем случае увеличение стерических препятствий должно было привести к понижению энергетических параметров изомеризации [6], что не соответствует наблюдаемым закономерностям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H сняты для растворов в ДМСО- d_6 на спектрометре Mercury Varian (300 МГц) в интервале температур 20–90 °С, внутренний стандарт ТМС. В работе использованы синтезированные ранее производные триазина [1, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. А. Гомкцян, М. Г. Оганисян, А. П. Енгоян, В. В. Довлатян, *Хим. журн. Армении*, **56**, № 1–2, 96 (2003).
2. С. М. Шевченко, *Молекула в пространстве*, Химия, Москва, 1986, с. 113.
3. Н. М. Сергеев, *Спектроскопия ЯМР*, Изд-во МГУ, Москва, 1981, с. 106.
4. Н. Shanan-Atidi, К. Н. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.*, **74**, 961 (1970).
5. E. Huchel, *Z. Physik*, **60**, 455 (1930).
6. H. Kessler, P. F. Bley, D. Leibfritz, *Tetrahedron*, **27**, 1687 (1971).
7. Т. А. Гомкцян, М. Г. Оганисян, В. В. Довлатян, *Хим. журн. Армении*, **56**, № 4, 69 (2003).

Армянская сельскохозяйственная академия,
Ереван 375009
e-mail: vdovlat@netsys.am

Поступило в редакцию 19.02.2002
После доработки 10.04.2005