

Федеральное агентство по образованию  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ  
КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

**Саратов  
ИЦ «НАУКА»  
2010**

УДК [547.7+547.51]:543.42  
ББК 24.236+24.235  
О62

**О62** Определение строения карбо- и гетероциклических соединений спектральными методами.– Саратов: ИЦ «Наука», 2010. – 234с.: ил.

Авторы: Аниськов А.А. (гл.1.), Варшаломидзе И.Э. (гл.5.), Голиков А.Г. (гл.4.), Григорьева О.А. (гл.2.), Клочкова И.Н. (гл.1.), Кривенько А.П. (гл.3,5), Никишин А.Ю. (гл.2.), Поплевина Н.В. (гл.3.), Сорокин В.В. (гл.3.), Федотова О.В. (гл.2.), Фомина Ю.А. (гл.5.), Щекина М.П. (гл.1.).

ISBN 978-5-9999-0511-6

В монографии обобщён и систематизирован обширный материал по спектральным характеристикам N,O,S,-содержащих карбо- и гетероциклических соединений. Издание содержит представительную подборку ИК-, УФ-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектров. Включает таблицы и рисунки спектров ключевых соединений.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, студентов, специалистов, работающих в области органической химии.

Табл. 60, рис. 158, библиография 59 наим.

Рекомендуют к печати:  
кафедра органической и биоорганической химии ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

Издание осуществлено при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5718.2008.3

УДК [547.7+547.51]:543.42  
ББК 24.236+24.235

Работа издана в авторской редакции

ISBN 978-5-9999-0511-6

© Авторы, 2010

## Содержание

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Спектральные характеристики</b>	
<b>гидрированных азолов и азинов.....</b>	<b>6</b>
<b>Глава 2. Спектральные характеристики хроменонов,</b>	
<b>хроменоксантенонов, ксантенонов, пиранохроменов,</b>	
<b>хроменопиридинов и родственных веществ.....</b>	<b>65</b>
<b>Глава 3. Спектральные характеристики карбо- и гетероциклических</b>	
<b>соединений. Диацетилциклогексаноны,</b>	
<b>оксоциклогександикарбоксилаты, циклогексен(диен)амины,</b>	
<b>индазолы, циклогексаизоксазолы, триазолохиназолины.....</b>	<b>116</b>
<b>Глава 4. Спектры ЯМР и стереостроение</b>	
<b>оксазоло(оксазино)гидрохинолинов и N-оксиалкилпергидрохинолинов...</b>	<b>179</b>
<b>Глава 5. Спектральные характеристики диеноновых производных</b>	
<b>циклогексана, гексагидроиндазолов и триазолохиназолинов.....</b>	<b>190</b>

## Введение

Обобщение и систематизация накопившегося к настоящему времени обширного материала по свойствам органических веществ в форме баз данных их физико-химических свойств, биологической активности, иных свойств, позволяет их использовать, как справочный материал, помогает в установлении строения новых веществ, ориентироваться на дизайн новых соединений с заданным строением и свойствами.

Конец XX века и начало XXI века ознаменовались появлением электронных носителей информации, развитием сети Интернет. Возникла острая потребность в создании информационных ресурсов по химии. Ощущается дефицит баз данных о свойствах веществ, в том числе их спектральных характеристиках, имеющих основополагающее значение в решении задач по установлению строения органических соединений.

Кафедра органической и биоорганической химии Института химии Саратовского государственного университета является одной из старейших кафедр этого ВУЗа. Со времени ее создания (1922г.) в разные годы на кафедре работали видные ученые, внесшие большой вклад в развитие химической науки. Были синтезированы тысячи новых органических веществ, разработаны способы их получения, установлено строение с привлечением современных спектроскопических методов. Оригинальность и новизна полученных результатов, их признание как приоритетных подтверждены публикаций многочисленных монографий, большого числа статей, выдачей авторских свидетельств, патентов, проведением на базе кафедры по её научной тематике Всероссийских конференций. Однако сведения о спектральных характеристиках синтезированных соединений представлены в разрозненных публикациях.

Накопившийся обширный материал обобщён в настоящей монографии, которая представляет собой по-существу базу данных по спектральным

характеристикам N,O,S,-содержащих карбо- и гетероциклических соединений. Этот коллективный труд сотрудников кафедры содержит представительную подборку спектральных характеристик (ИК-, УФ-, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , двойной резонанс) оригинальных органических соединений различных рядов в соответствии с научными направлениями кафедры. Материал представлен в обобщенном виде, включает таблицы и рисунки спектров ключевых соединений, необходимые к ним комментарии.

Монография предназначена для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов, студентов химических специальностей, для использования в научной работе, учебном процессе при выполнении курсовых, выпускных квалификационных работ в соответствии с получаемой квалификацией (бакалавр, специалист, магистр), при разработке и изучении общих, специальных, элективных курсов.

*проф. А.П.Кривенько*

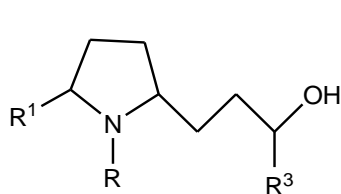
И.Н. Ключкова, А.А. Аниськов, М.П. Щекина

# Глава 1. Спектральные характеристики гидрированных азолов и азинов

## Оглавление

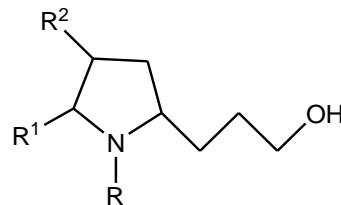
1. 2-Оксиалкилпирролидины .....	7
1.1. ИК спектры.....	7
1.2. Примеры ИК спектров .....	8
1.3. Спектры ЯМР $^1\text{H}$ .....	9
1.4. Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$ .....	12
1.5. Примеры спектров ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ .....	20
2. Ди(три)азацicloалканы .....	26
2.1. Функционально замещенные имидазолидины, пиперазины, 1,2,4-пергидротриазины .....	26
2.2. ИК, ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ и масс-спектры 1,3,5-замещенных пиразолинов.....	38
2.3. Примеры ИК, ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ и масс-спектров .....	43
3. Циклические тиокарбамиды и родственные системы гидроазинового ряда.....	46
3.1. Фурил(фуфрурилиден)замещенные дигидропиримидинтионы и гексагидро-хиназолинтионы.....	46
3.2. Фурил(фуфрурилиден)-2-иминодигидропиримидины и гексагидрохиназолины.....	51
3.3. Примеры спектров ИК, ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ .....	54
3.4. ИК, ЯМР $^{13}\text{C}$ спектры пергидро-1,3,5-триазин-2-(ти)онов и пергидро-1,3,5-триазинов .....	56
3.5. Примеры спектров ИК, ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ .....	60
Список литературы.....	64

## 1. 2-Оксиалкилпирролидины



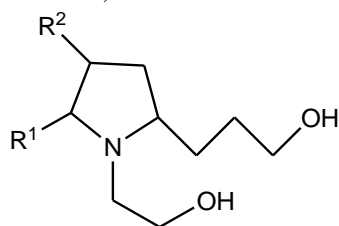
**1 а-и**

R=H, Me  
R<sup>1</sup>=H, Me, Ph  
R<sup>3</sup>=H, Me



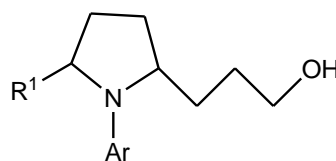
**2 а-з**

R=H, Me  
R<sup>1</sup>=H, Me, Ph, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
R<sup>2</sup>=H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>



**3 а-г**

R<sup>1</sup>=H, Me  
R<sup>2</sup>=H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>



**4 а-е**

R<sup>1</sup>=H, Me  
Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-mCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-pOCH<sub>3</sub>,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-poC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-pBr

### 1.1. ИК спектры

Колебательные спектры оксиалкилпирролидинов **1 - 4** имеют сходный рисунок независимо от характера замещения в пирролидиновом цикле.

В ИК-спектрах, снятых в виде полиассоциатов (тонкий слой), в области 3400-3200 см<sup>-1</sup> имеется широкая интенсивная полоса валентных колебаний гидроксильной группы, связанной меж- и внутримолекулярными водородными связями. В незамещенных по азоту пирролидилалканолах на фоне этой полосы появляется максимум при 3270-3260 см<sup>-1</sup>, принадлежащий валентным колебаниям группы N-H пирролидинового кольца. Плоские деформационные колебания N-H проявляются в виде слабых или средних полос в области 1650-1630 см<sup>-1</sup> (рис. 1.2.1). Все пирролидилалканолы имеют интенсивное поглощение в области 1170-1000 см<sup>-1</sup>, связанное с участием группы C-O-H в скелетных колебаниях. У первичных спиртов оно проявляется в области 1090-1060 см<sup>-1</sup>. В N-метилоксиалкилпирролидинах имеется полоса ν<sup>S</sup> CH<sub>3</sub> в N-CH<sub>3</sub> в интервале 2730-2780 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания C-H в метиленовых группах пирролидинового цикла и боковой цепи проявляются интенсивным поглощением с максимумами в интервале 2940-2915 см<sup>-1</sup> (ν<sup>AS</sup> CH<sub>2</sub>) и 2870-2845 (ν<sup>S</sup> CH<sub>2</sub>). Деформационным колебаниям групп CH<sub>2</sub> соответствует интенсивное поглощение с максимумом при 1480-1470 см<sup>-1</sup>. В арилсодержащих оксиалкилпирролидинах **1 д, е, 2 ж, 4 а, б** появляется слабое поглощение в области 3080-3030 см<sup>-1</sup> (ν=C-H в производных бензола), 1620-1470 (скелетные колебания ароматического кольца) и интенсивные полосы неплоских деформационных колебаний (δ<sub>CH</sub>) ароматического кольца в монозамещенных бензола при 750-730 см<sup>-1</sup> и 700 – 690 см<sup>-1</sup>; в метазамещенных – при 860-840 см<sup>-1</sup>, 750-730 см<sup>-1</sup>, 700-690 см<sup>-1</sup>; в пара-замещенных – при 850-830 см<sup>-1</sup> (рис. 1.2.3. и 1.2.4).

В спектрах растворов спиртов, по мере уменьшения концентрации, широкая полоса в области 3400-3200 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям группы OH, смещается гипсохромно, при этом уменьшается ее интенсивность. При концентрации 10<sup>-3</sup> моль/л в спектрах спиртов **1-4** наблюдаются две полосы поглощения с максимумами 3640-3630 см<sup>-1</sup> и 3370-3170 см<sup>-1</sup>, соотношение интенсивностей которых и положение максимума не изменяются при дальнейшем разбавлении, что позволило отнести высокочастотную полосу к колебанию свободного гидроксила, а низкочастотное поглощение – к внутримолекулярной водородной связи (ВВС).

## 1.2. Примеры ИК спектров

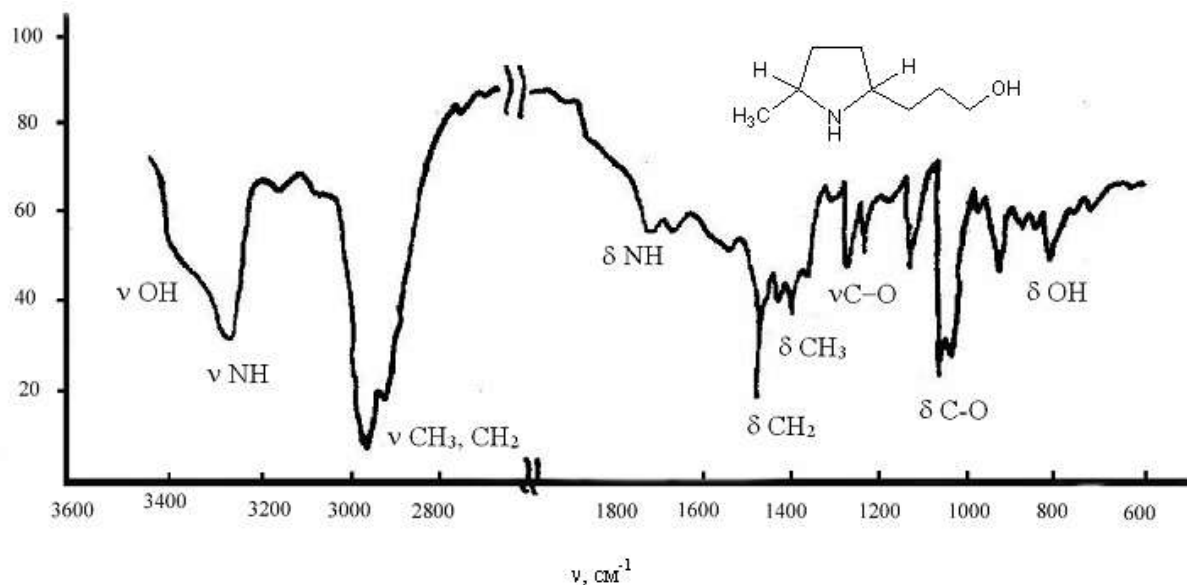


Рис.1.2.1. ИК-спектр 3-(5-метил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (*цис-2 б*)  
(UR-20: вазелиновое масло, гексохлорбутадиен)

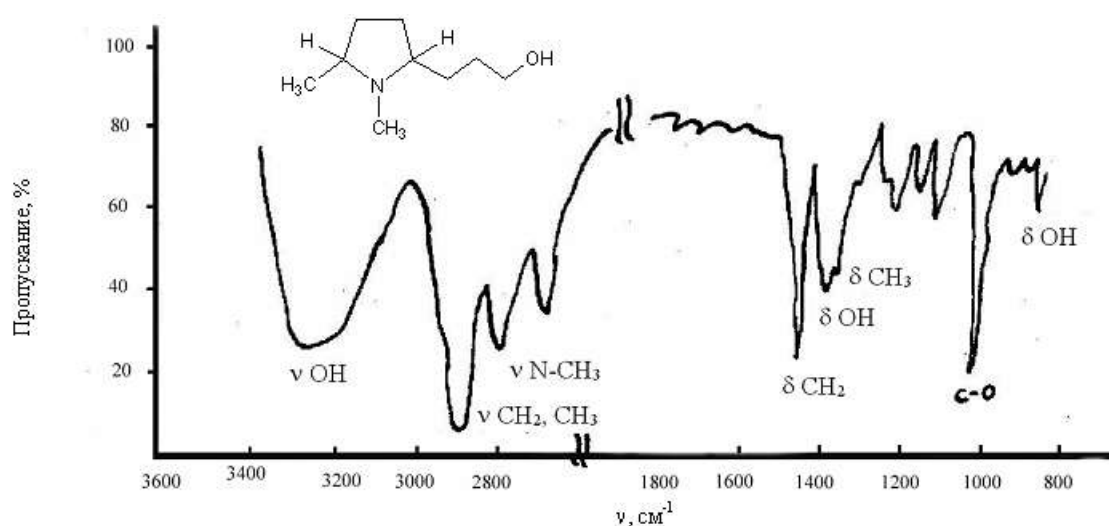


Рис.1.2.2 ИК-спектр 3-(1,5-диметил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (*цис-1 б*)  
(UR-20: вазелиновое масло, гексохлорбутадиен)



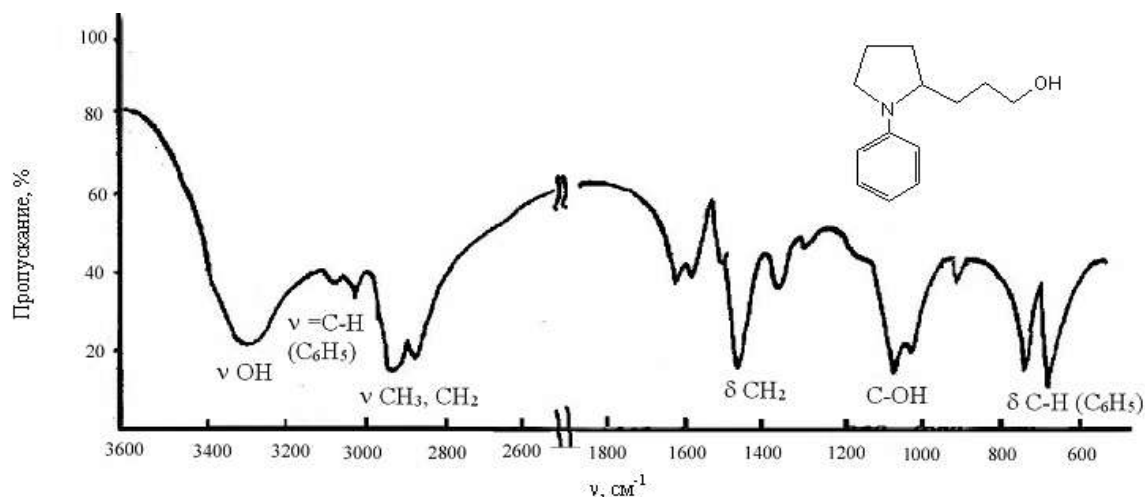


Рис. 1.2.3. ИК-спектр 3-(1-фенил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (4 а)  
(UR-20: вазелиновое масло, гексохлорбутадиеи)

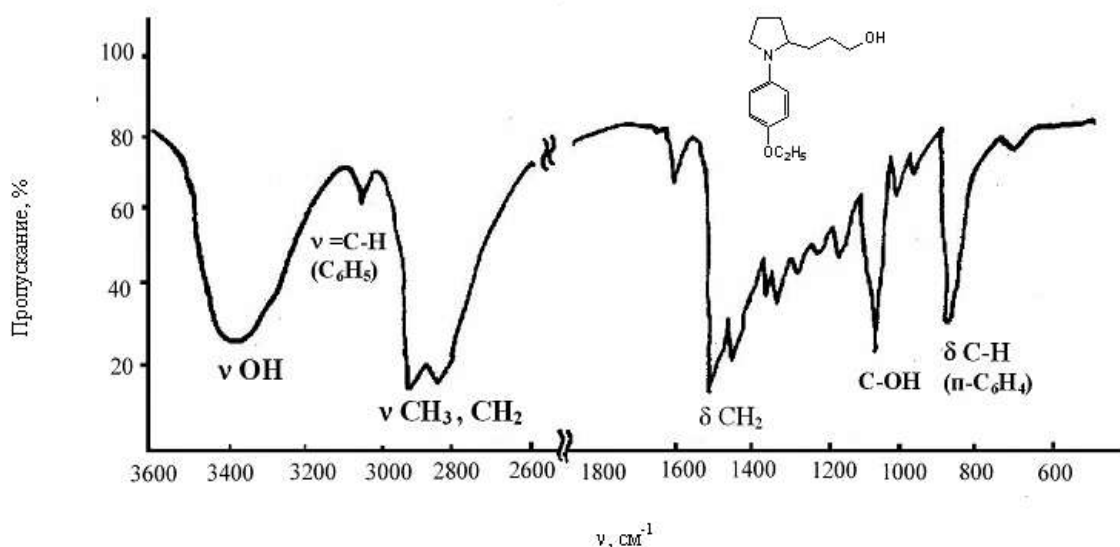


Рис.1.2.4. ИК-спектр (1-п-этоксифенил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (4 г)  
(UR-20: вазелиновое масло, гексохлорбутадиеи)

### 1.3. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H

В спектрах ЯМР<sup>1</sup>H оксиалкилпирролидинов **1** – **4** (табл. 1.3.1) сигналы протонов гидроксильной группы проявляются в виде уширенных синглетов в области от 1 до 3 м.д. Добавление тяжелой воды приводит к их исчезновению.

В N-метилпирролидилалканолах **1 б-г** содержащих алкильный заместитель в положении С<sub>5</sub> пирролидинового цикла, сигнал метинового водорода при С<sub>2</sub> пирролидинового цикла имеет значение 2.12-2.18 м.д., при С<sub>5</sub> – 2.20-2.37 м.д. (рис 1.5.1, 1.5.2 ). Введение арильного заместителя в положение 1 или 5 пирролидинового цикла приводит к смещению обоих сигналов в слабые поля. Протоны группы СН<sub>2</sub>-ОН резонирует в области 3.52-3.98 м.д. Протоны группы СН<sub>3</sub>-N проявляется синглетами при 2.11-2.25 м.д. Химические сдвиги остальных метиленовых и метиновых протонов пирролидинового цикла и боковых цепей проявляются при 1.52-1.89 м.д. в виде сложного мультиплета. Цис- и транс- изомеры имеют близкий рисунок спектров (табл. 1.3.1). Соответствующие друг другу сигналы отличаются не более, чем на 0.05-0.15 м.д. Различия наблюдаются только в характере поглощения метильных групп изобутильного радикала. В спектре цис-изомера **2 а** они проявляются в виде двойного дублета в транс-изомере **2 б** – в виде одного дублета, вследствие пространственных затруднений для свободного вращения изобутильного радикала и наличия закрепленной конформации. Спектры ЯМР<sup>1</sup>H некоторых конформационных изомеров оксилпирролидинов представлены на рис. 1.5.1, 1.5.2.

Таблица 1.3.1

Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н стереоизомерных оксиалкилпирролидинов, СНСl<sub>3</sub>, м.д.

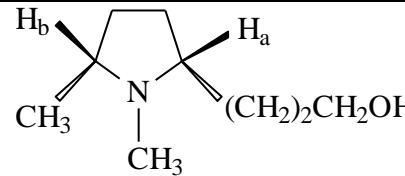
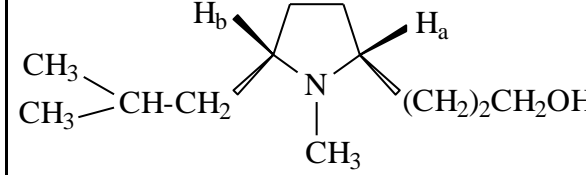
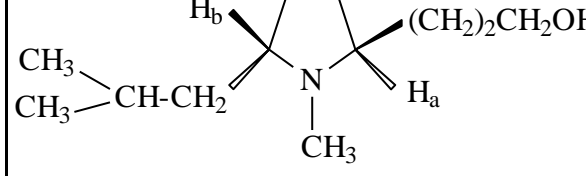
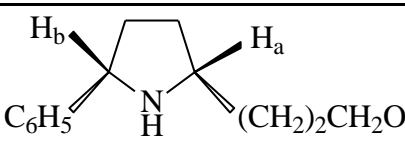
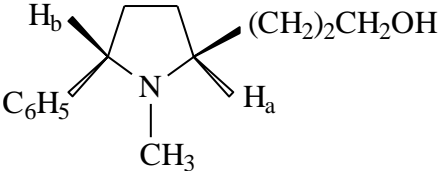
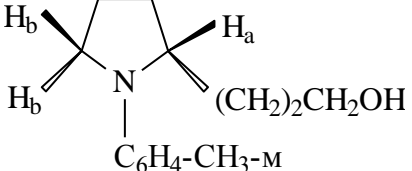
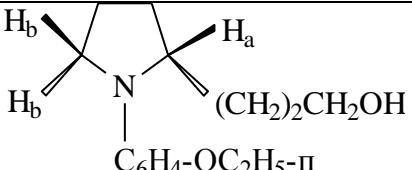
Соедин. N п/п	Структурная формула	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H арил или CH <sub>3</sub> - N	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> -5 или арил-5	Остальные CH <sub>2</sub> , CH	R-Ar
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>цис-1 б</i>		2.18 м	2.37 м	2.25 с	3.58 м	1.12 д	1.66 м	—
<i>цис-2 а</i>		2.12 м	2.30 м	2.20 с	3.52 м	0.81 д 0.85 д	1.66 м	—
<i>транс-2 б</i>		2.12 м	2.20 м	2.14 с	3.67 м	0.81 д	1.85 – 1.17 м	—
<i>цис-1 д</i>		2.62 м	3.14 т	—	3.98 т	7.30 м	1.52 м	—

Таблица 1.3 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>транс-1 и</i>		2.46 м	3.19 т	2.11 с	3.65 м	7.29 м	1.76 м	—
4 а		3.34 м	3.08 т	7.06 м 6.37 м	3.56 т	—	1.89 – 1.58 м	2.28 с (3H)
4 б		3.35 м	3.07 т	6.76 д 6.54 д	3.60 т	—	1.87 – 1.57 м	3.94 кв (2H) 1.34 т (3 H)

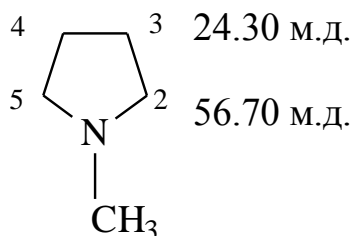
## 1.4. Спектры ЯМР<sup>13</sup>С

Для отнесения сигналов использован комплекс известных методик, в том числе расчет химических сдвигов ядер <sup>13</sup>С по аддитивным схемам [ 1 ], анализ спектров off-резонанса, измерение интегральных интенсивностей сигналов, введение дейтерометок, учет общих закономерностей слабополюсных сдвигов для атомов углерода, находящихся при электроотрицательных атомах и α-, β-, γ-эффектов заместителей [ 2 ].

Введение оксиалкильного заместителя в положение 2 пирролидинового цикла приводит, согласно α- и β-эффекту заместителей, к слабополюсному сдвигу сигналов С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> (рис. 1.5.6), которые проявляются при 59.86 и 31.71 м.д. соответственно. Сильнополюсный сдвиг ядер С<sub>4</sub> и С<sub>5</sub> (25.30 и 46.05 м.д.), согласно γ-эффекту, свидетельствует о пространственном сжатии за счет ориентированного взаимодействия оксиалкильного заместителя с пирролидиновым циклом. Дезэкранирующее влияние атома кислорода приводит к тому, что наиболее слабополюсным является сигнал С<sub>8</sub>. Для всех первичных пирролидилпропанолов он проявляется при 61.25 - 63.00 м.д.

В соединениях **1 б**, **д**, **2 а**, отличающихся только характером радикала в пятом положении пирролидинового цикла, химические сдвиги атомов углерода гетероцикла, кроме С<sub>5</sub>, а также боковой цепи имеют близкие значения (рис. 1.5.3.-1.5.4). Сильный слабополюсный сдвиг сигнала С<sub>5</sub> в соединении цис – **2 д**, имеющем в положении 5 объемный трет-бутильный радикал, свидетельствует о значительной деформации соединения. Это подтверждается и тем, что только в соединении цис – **2 д** метильные группы трет-бутильного радикала магнитно эквивалентны, то есть имеют возможность свободного вращения. В соединениях цис – **3 а**, цис – **2 г** геминальные группы СН<sub>3</sub> изопропильного и изобутильного радикала магнитно неэквивалентны и имеют различные химические сдвиги, что свидетельствует о закрепленных конформациях (рис. 1.5.5).

Отнесение сигналов атомов углерода пирролидинового цикла N-метилпирролидинов было сделано на основе данных для незамещенного N-метилпирролидина [ 1, 2 ].



Введение оксиалкильного заместителя в положение 2 пирролидинового цикла (**1 е**), так же как и в NH-пирролидинах, приводит к слабополюсному сдвигу сигналов С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> и к сильнополюсному сдвигу сигнала атома С<sub>4</sub> (рис. 1.5.5) в соответствии с α-, β- и γ-эффектами. Химические сдвиги С<sub>8</sub>, связанного с гидроксильной группой, проявляются, как в других случаях, в области 62 - 63 м.д. Выбор между химическими сдвигами С<sub>6</sub> и С<sub>7</sub> делается, как и для NH-оксиалкилпирролидинов, на основании того, что при переходе от первичных спиртов ко вторичным С<sub>7</sub> наблюдается β-эффект, и его сигнал смещается в слабые поля, а для сигнал С<sub>6</sub> - γ-эффект, и его сигнал переходит в более сильные поля. Регистрация спектров для соединений цис – **2 г**, цис – **3 б**, цис – **2 а** в условиях неполной спиновой развязки от протонов позволила идентифицировать химический сдвиг метильных, метиленовых и метиновых атомов углерода (рис. 1.5.3, 1.5.6, 1.5.7).

Спектры ЯМР <sup>13</sup>С для рацемата цис – **1 б** и оптических антиподов, из него полученных, идентичны (рис.1.4.8).

Для вторичных спиртов *цис* – **1 г**, *цис* – **1 з**, **1 ж** химические сдвиги атомов углерода гетероцикла близки по значению к таковым для первичных спиртов *цис* – **1 б**, *цис* – **2 в**, **1 а** имеющих одинаковое с первыми строение пирролидинового кольца (таблица 1.4.1).

Обращает внимание то, что введение фенильного радикала к азоту пирролидинового цикла в соединении **4 в** (рис. 1.5.9) не дезэкранирует, согласно  $\beta$ -эффекту, положения  $C_2$  и  $C_5$ , как это наблюдалось в случае введения в это положение группы  $CH_3$  (на +6.35 и + 11.45 м.д. соответственно), а изменяет их положение лишь незначительно (-1.67 и +2.18 м.д), что, вероятно, обусловлено эффектом электрического поля ароматического кольца, находящегося в сопряжении с атомом азота пирролидинового цикла. Отнесение сигналов  $C_6$  и  $C_7$  в соединении **4 в** было сделано на основе дейтерометки в положении  $C_6$ .

При изучении спектров ЯМР  $^{13}C$  различных оксиалкилпирролидинов [4] была отмечена определенная закономерность изменения сдвиговых инкрементов заместителей (таблица 1.4.2, 1.4.3). Сдвиговые инкременты заместителей, вызванные  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -эффектами, для спиртов **1 а** и **1 в**, **1 е** и **1 ж**, **2 в** и **1 г**, **1 б** и **1 з**, отличающихся строением только оксиалкильной группы, имеют близкие значения. Объемные радикалы при  $C_5$  и  $C_4$  гетероцикла, находящиеся в *цис*-положении к заместителю (соединения **2 д**, **3 а**, **3 б**, **2 е**), вызывают, очевидно, сильную деформацию пирролидинового кольца, что находит выражение в больших  $\alpha$ -сдвиговых инкрементах и, в некоторых случаях, ослаблении  $\beta$ -эффекта (**2 а**, **2 е**).

В единственном соединении (**2 е**) обнаружен сильный слабopольный сдвиг атома углерода группы  $CH_3 - N$ . Соединения **2 д** и **е**, вероятно, настолько деформированы, что создается возможность свободного вращения трет-бутильного радикала, с чем связана магнитная эквивалентность трех геминальных метильных групп. По мере увеличения стерической загроможденности цикла в соединениях **1 – 2** происходит нарастание смещения по сравнению с эталонами **1 а**, **1 ж**, **1 е**, не имеющими заместителей при атомах углерода пирролидинового цикла (таблица 1.4.2). Это обстоятельство подтверждает наличие закрепленных конформаций, вызванных образованием сильных внутримолекулярных водородных связей, вследствие чего заместители гетероцикла могут оказывать пространственное влияние на химические сдвиги оксиалкильных групп. Появление нового асимметрического центра в боковой цепи соединений **1 в**, **ж**, **г**, **з** приводит к возникновению в близких соотношениях подобных по свойствам эритро- и treo- изомеров. Последние имеют близкие физические свойства и не были выделены в индивидуальном виде, а идентифицированы с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  рис (1.5.12, 1.5.13) [4, 5]. Преимущественная конформация этих изомеров обусловлена, как и в других случаях, образованием сильной водородной связи. В спектре ацетата **1 ж-оAc** сигналы атомов  $C_6$  и  $C_8$  смещаются в слабые поля соответственно на 4 и 2.5 м.д., за счет электроноакцепторных свойств и магнитной анизотропии ацетильной группы. Химические сдвиги остальных атомов углерода хорошо коррелируют с сигналами аналогичных атомов исходного аминок спирта **1 ж**.

Таблица 1.4.2.

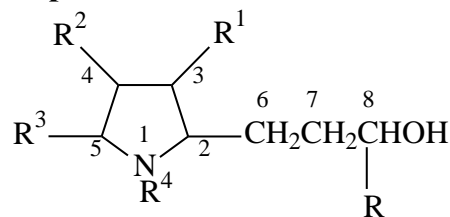
**Смещение химических сдвигов атомов углерода  
оксиалкильной группы под влиянием заместителей  
пирролидинового цикла**

Соедин. N п/п	Эталон	$\Delta\delta$ , м.д. $C_6$	$\Delta\delta$ , м.д. $C_7$	$\Delta\delta$ , м.д. $C_8$
2 б	1 а	0.51	-0.08	0.00
2 г	1 а	1.05	-0.37	0.69
2 д	1 а	0.36	-0.37	0.75
3 а	1 а	-0.82	-0.71	-0.67
2 г	1 а	0.72	0.39	-0.23
2 а	1 е	-0.31	-1.13	-0.22
2 е	1 е	0.70	-0.30	0.23
3 б	1 е	-0.74	-0.34	-0.09
1 г (э)	1 в (э)	0.57	-0.07	0.40
1 г (т)	1 в (т)	0.35	-0.50	0.58
1 з (э)	1 ж (э)	0.91	-0.41	0.40
1 з (т)	1 ж (т)	0.98	-0.96	0.58

Таким образом, химические сдвиги некоторых ядер углерода пирролидинового цикла и боковых цепей обладают высокой характеристичностью и могут быть использованы для экспресс-анализа оксиалкилпирролидинов и определения химического строения и пространственной ориентации других замещенных пирролидина [ 5-7 ]. Так, весьма близки к рассчитанным величины резонансных сигналов атома  $C_8$  в области 61 – 63 м.д. для первичных и в области 66 – 67 м.д. для вторичных спиртов (рассчитано 62.51, 67.99 м.д.). Характеристичными являются химические сдвиги атомов  $C_2$  (58.67 – 59.35 м.д.),  $C_3$  (30.88 – 31.79 м.д.),  $C_6$  (32.84 – 33.89 м.д.),  $C_7$  (30.13 – 30.50 м.д.) для NH-пирролидинилпропанолов без заместителей в положении 5 гетероцикла. Величины химических сдвигов атомов углерода пирролидинового цикла первичных спиртов близки к значениям таковых для пирролидинилалканолов, имеющих одинаковое с первыми строение гетероциклического фрагмента. При переходе от метильного радикала в положении 5 пирролидинового цикла к более объемным заместителям химический сдвиг атома  $C_5$  смещается в более слабое поле. С введением метильного радикала к атому азота, очевидно, возрастает дестабилизирующее взаимодействие между метильной группой и заместителями в положениях 2 и 5 пирролидинового цикла, что отражается на значениях химических сдвигов атомов углерода оксиалкильного заместителя и гетерокольца.

Характеристики спектров ЯМР<sup>13</sup>C гидроксильных пирролидинов представлены в табл. 1.4.1-1.4.3, рис 1.5.3-1.5.13.

Таблица 1.4.1.

Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  оксиалкилпирролидинов,  $\text{CHCl}_3$ , м.д.

Соедин. N п/п	Структурная формула	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1 а		59.86	31.70	25.30	46.05	32.84	30.50	61.82					
<i>цис-3 а</i>		58.74	37.29	49.55	47.38	32.02	29.79	61.25			21.91 (CH <sub>3</sub> ) 20.76 32.67 (CH)		
<i>цис-2 в</i>		59.35	31.79	33.25	54.54	33.35	30.42	61.82				21.06	

Таблица 1.4.1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>цис-2 г</i>		58.67	30.88	31.55	57.31	33.89	30.13	62.51				45.54 (CH <sub>2</sub> ) 29.99 (CH) 22.76 22.46 (CH <sub>3</sub> )	
<i>цис-2 д</i>		58.89	31.31	31.20	68.57	33.20	30.12	62.57				25.87 (C) 26.43 (CH <sub>3</sub> )	
<b>1 в *</b>		a 59.43 б 58.91	31.52	25.36	46.02	32.81	37.40	66.86	23.62				
<i>цис-1 г</i>		a 58.92 б 60.01	32.27	33.34	54.41	33.38	37.33	67.26				21.24	
<b>1 e</b>		66.21	29.54	22.38	57.50	30.50	30.15	62.78					40.81



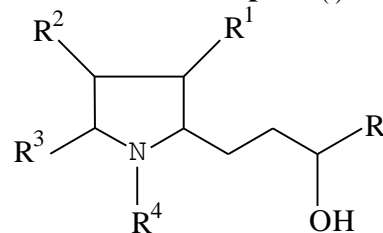
Таблица 1.4.1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
3 б		66.26	36.99	36.80	62.11	29.76	29.21	62.69			28.66 (CH <sub>2</sub> ) 12.76 (CH <sub>3</sub> )		40.57	
цис-1 б		65.88	27.84	26.41	62.70	31.22	30.54	62.55				18.50	38.12	
цис-2 а		65.59	27.47	26.26	65.51	30.19	29.02	62.56			42.89 (CH <sub>2</sub> ) 25.74 (CH) 23.88 21.63 (CH <sub>3</sub> )		38.32	
цис-2 е		68.84	28.69	25.85	76.72	31.20	29.85	63.01				35.25 (C) 27.12 (CH <sub>3</sub> )		44.65

Таблица 1.4.1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1 ж		a	29.50			30.35	35.90	66.15					39.95
		65.78 б	29.21	21.64	56.90	29.88	35.81	66.40	23.56				40.05
цис-1 з*		a	29.82	26.51	62.57	31.26	34.85	67.63	24.60			18.58	38.05
		66.31 б	28.30	25.77	62.73	30.86	35.49	67.26	23.97			19.07	38.67
4 в		58.19	29.12	23.34	48.23	29.26	30.16	62.34					147.27 115.23 129.00 111.83
1 ж -оAc		66.32	30.90	22.71	57.80	34.02	35.95	68.97	24.47	169.19 (CO) 20.36 (CH <sub>3</sub> CO)			38.41

Таблица 1.4.3.

Сдвиговые инкременты заместителей при C<sub>(i)</sub> в оксиалкилпирролидинах

Соедин.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Δδ, м.д. C <sub>i</sub>											
						α		β		γ							
1	2	3	4	5	6	7		8		9							
<b>1 а</b>	H	H	H	H	H	12.76	}	C <sub>2</sub>	6.00	}	C <sub>3</sub>	-0.40	}	C <sub>4</sub>	-1.05	}	C <sub>5</sub>
<b>1 в (э) *</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	12.33			5.82			-0.34			-1.08		
<b>1 в (т)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	11.81			5.82			-0.34			-1.00		
<b>2 е</b>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	9.51			5.24			-1.92			0.80		
<b>1 ж (э)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	9.08			5.20			-2.66			0.20		
<b>1 ж (т)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	9.08			4.91			-2.66			0.20		
<b>2 в</b>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	8.49	}	C <sub>5</sub>	7.95	}	C <sub>4</sub>	0.09	}	C <sub>3</sub>	-0.51	}	C <sub>2</sub>
<b>1 г (э)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	8.39			7.98			0.75			-0.51		
<b>1 г (т)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	8.64			7.76			-0.71			1.10		
<b>1 б</b>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5.20			4.03			-1.70			-0.33		
<b>1 з (э)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5.835			4.13			-1.20			0.94		
<b>1 з (т)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5.67			4.87			0.61			0.53		
<b>2 г</b>	H	H	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	11.26	}	C <sub>5</sub>	6.25	}	C <sub>4</sub>	-0.82	}	C <sub>3</sub>	-1.19	}	C <sub>2</sub>
<b>2 а</b>	H	H	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	12.01			3.88			-2.07			-0.62		
<b>2 д</b>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	22.52			5.90			-0.39			-0.99		
<b>2 е</b>	H	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	19.22			3.47			0.85			2.63		
<b>3 а</b>	H	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	14.25	}	C <sub>4</sub>	5.59	}	C <sub>3</sub>	1.33	}	C <sub>2</sub>	-1.12		
<b>3 б</b>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	14.22			7.45			4.61			0.05		

## 1.5 Примеры спектров ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$

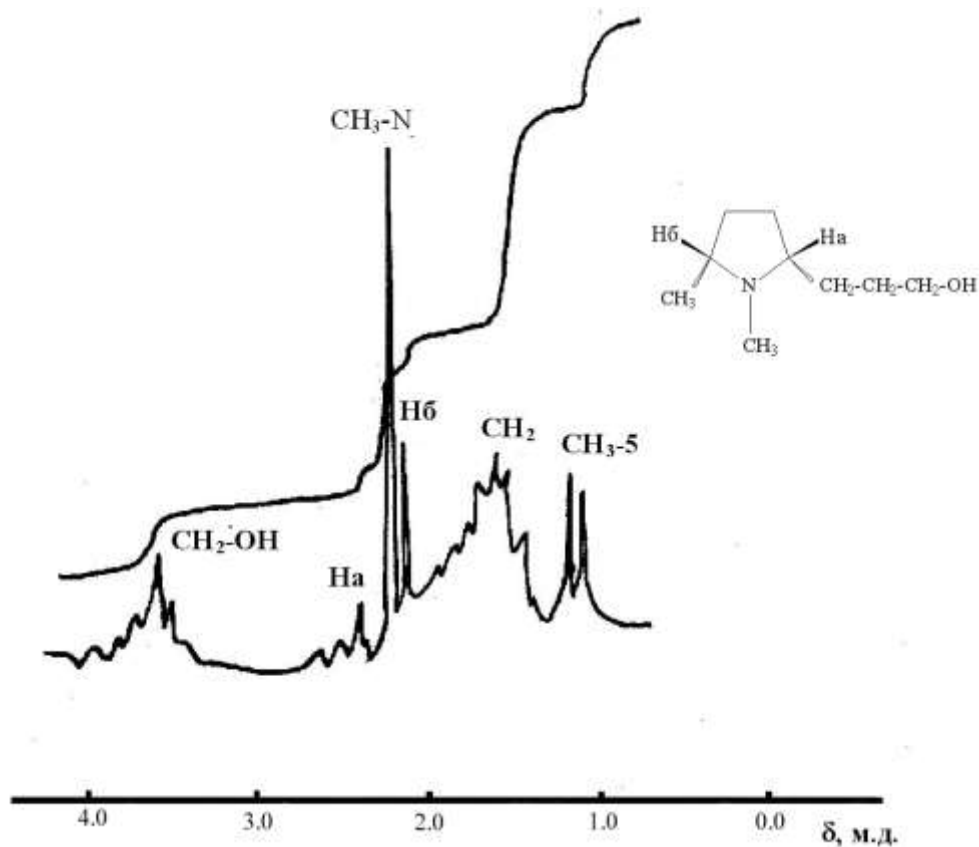


Рис. 1.5.1. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр *цис*-3-(1,5-диметил-2-пирролидинил)-пропанола (*цис*-16) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

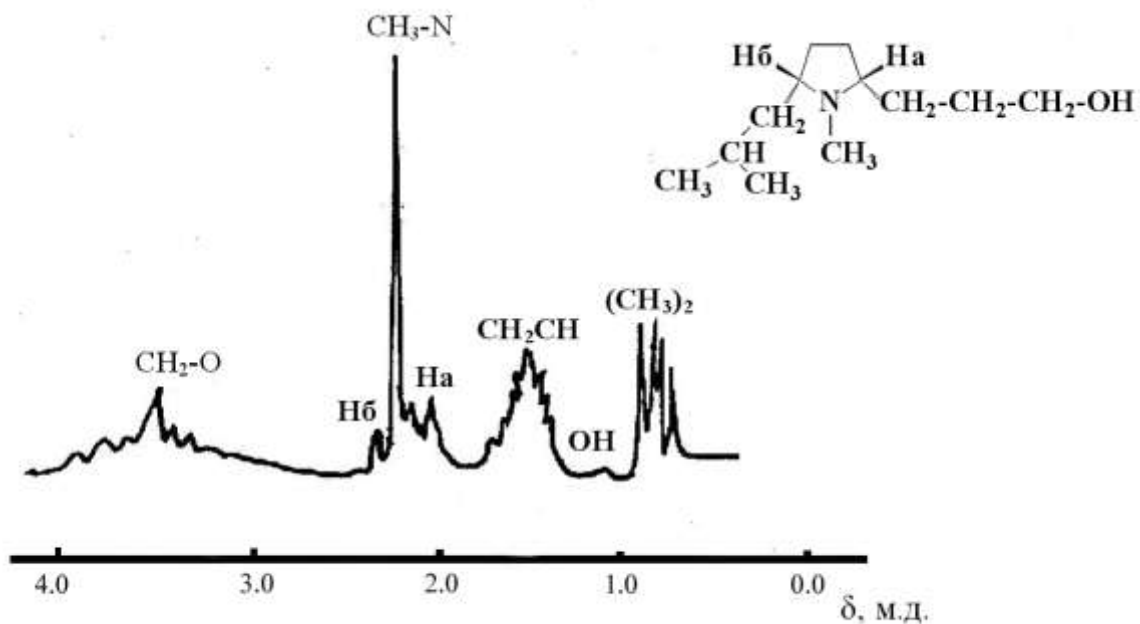


Рис.1.5.2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  *цис*-3-(1-метил-5-изобутил-2-пирролидинил)-пропанола (*цис*-2 а) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

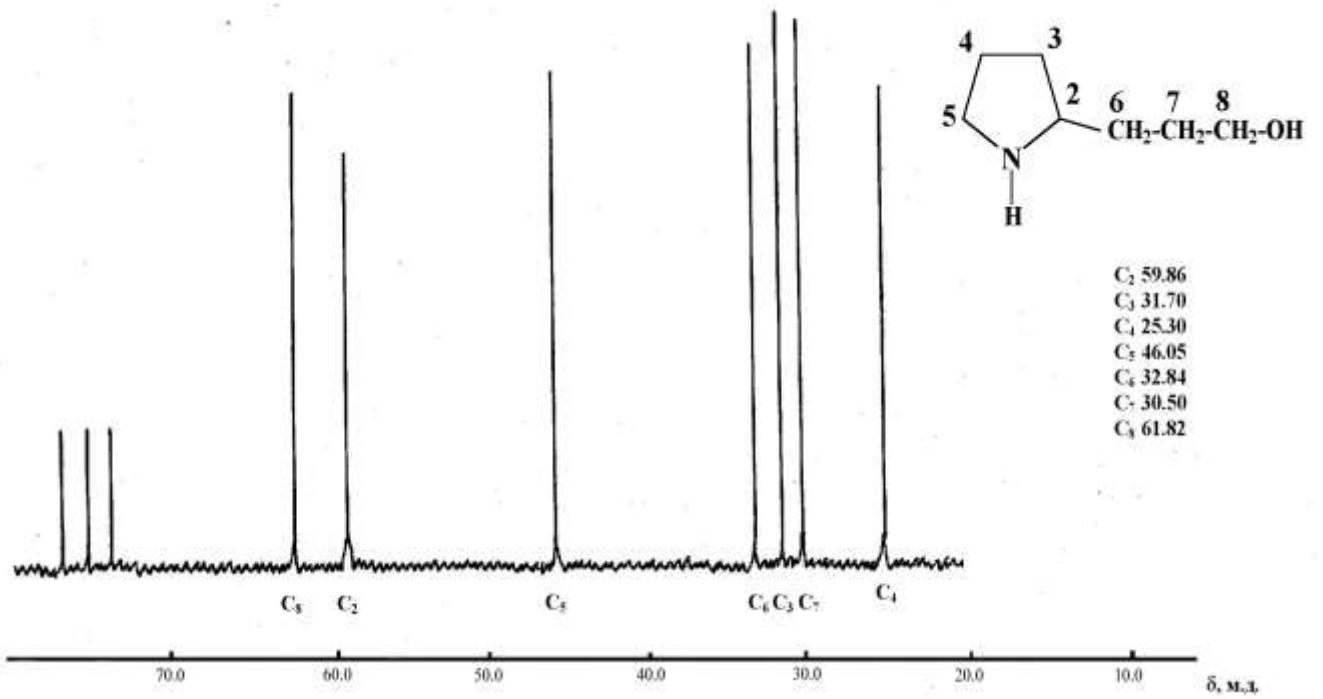


Рис. 1.5.3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} 3-(2-пирролидинил)-пропанола-1 (1 а)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

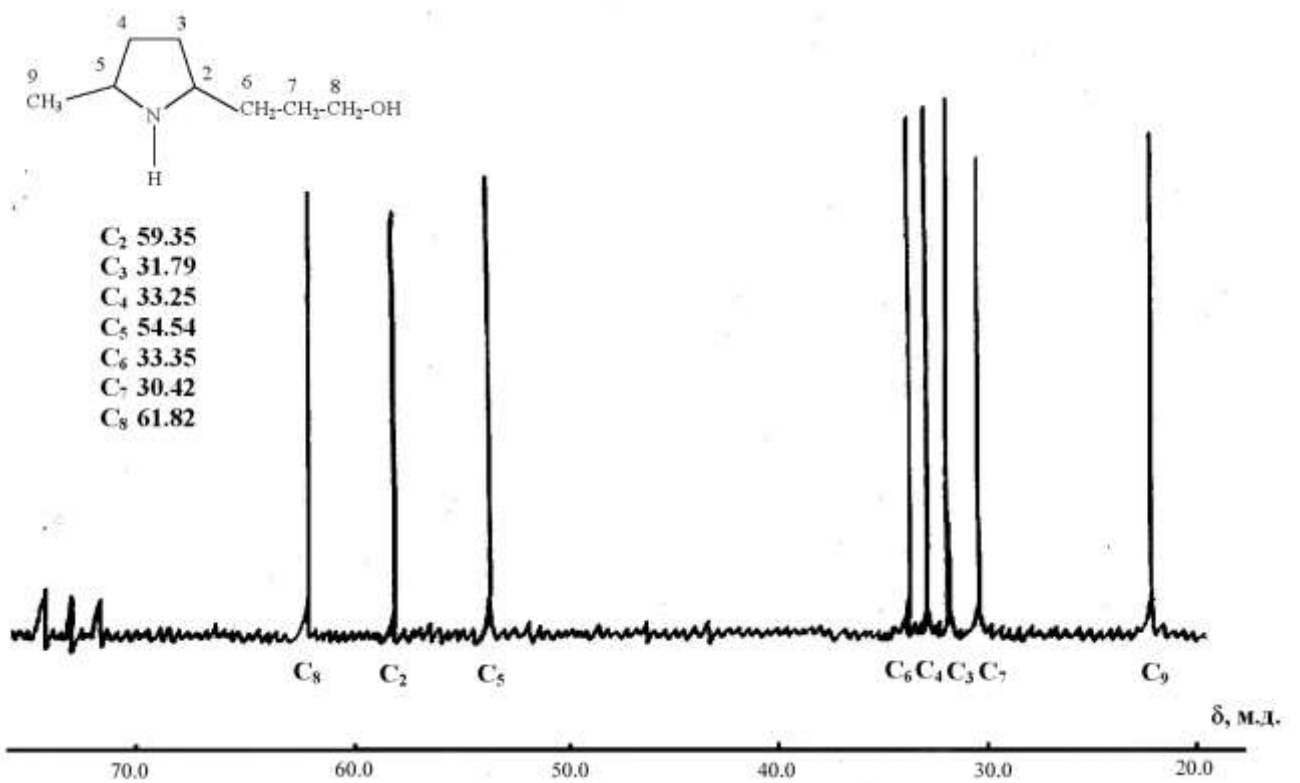


Рис. 1.5.4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} *цис*-3-(5-метил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (2 в)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

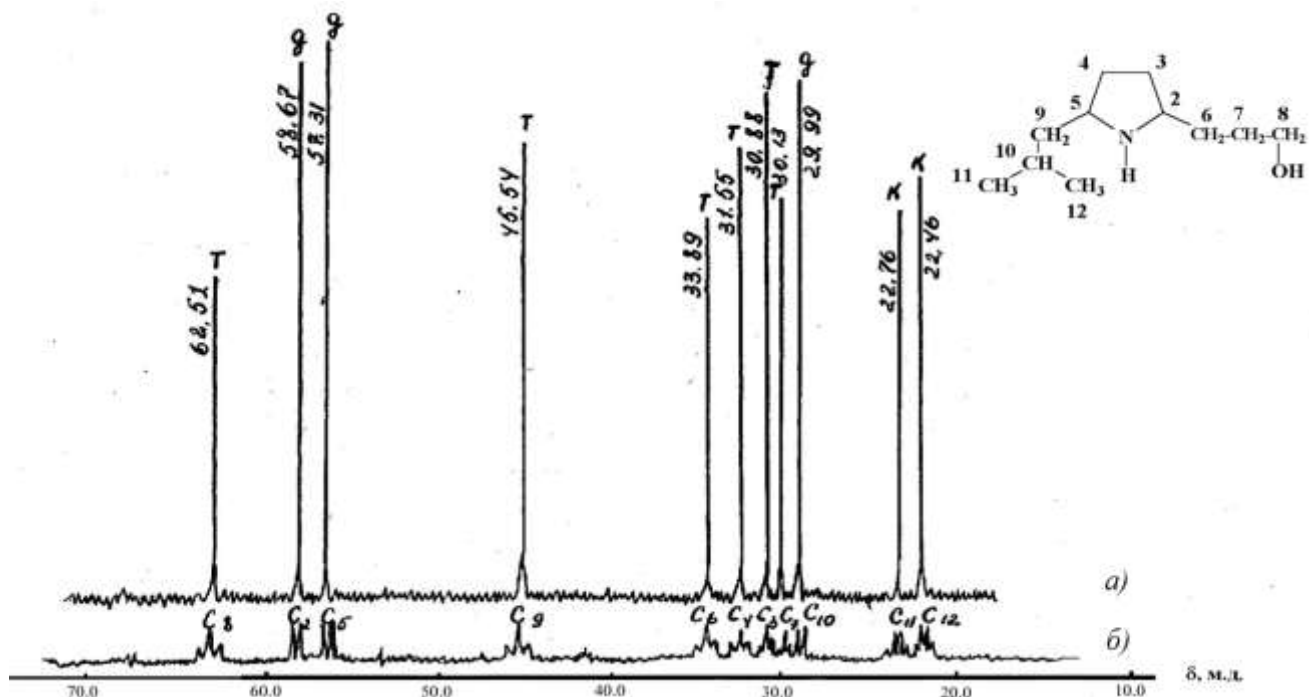


Рис. 1.5.5. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  *cis*-3-(5-изобутил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (2 г)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

а) спектр с полной развязкой от протонов;  
б) спектр офф-резонанса.

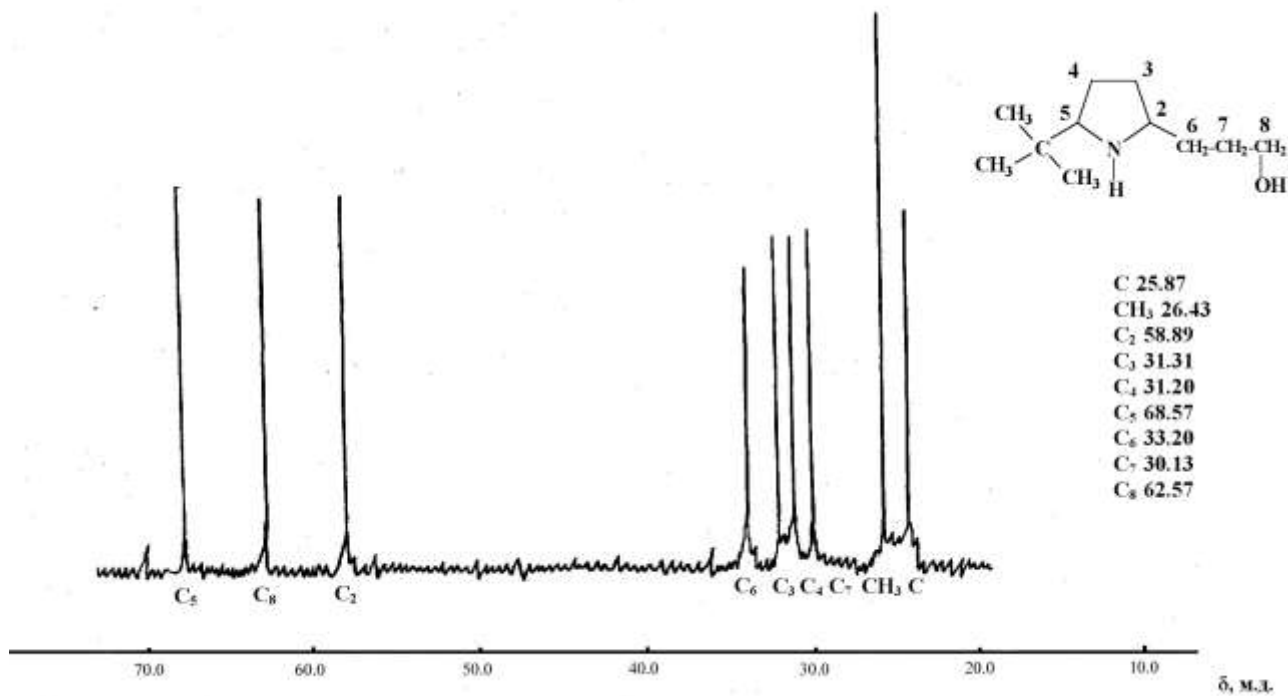


Рис. 1.5.6. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} *cis*-3-(5-трет-бутил-2-пирролидинил) -пропанола-1 (2 д)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

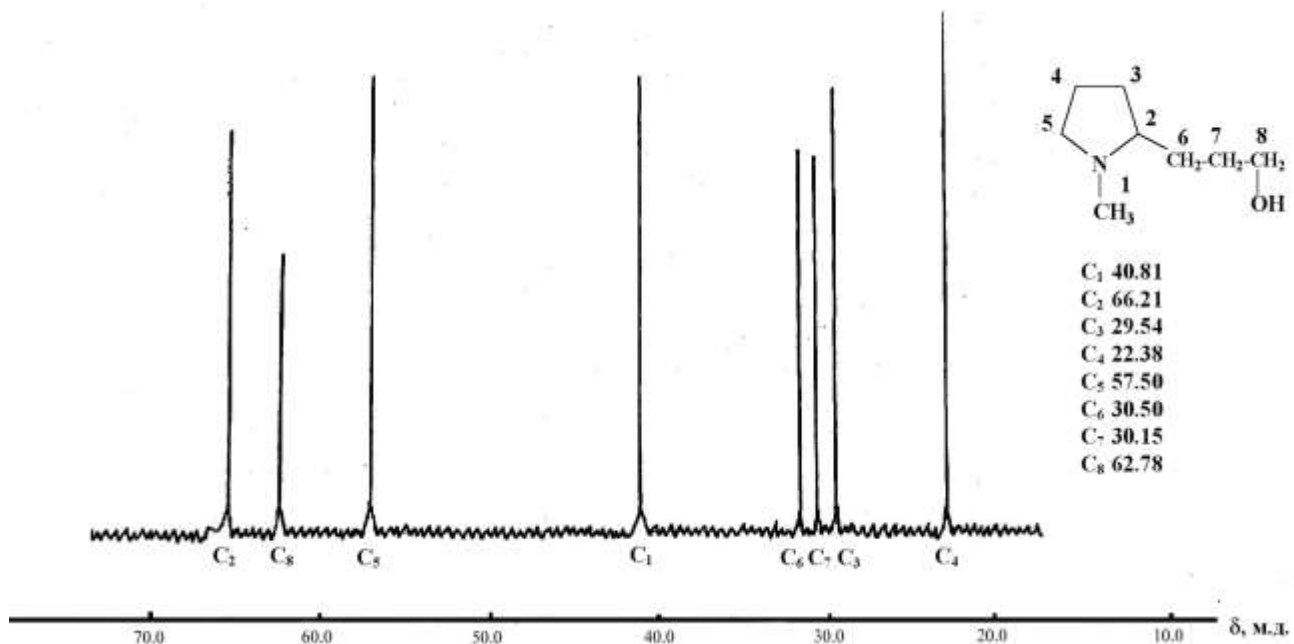


Рис. 1.5.7. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} 3-(1-метил-2-пирролидинил) -пропанола-1 (1 e)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

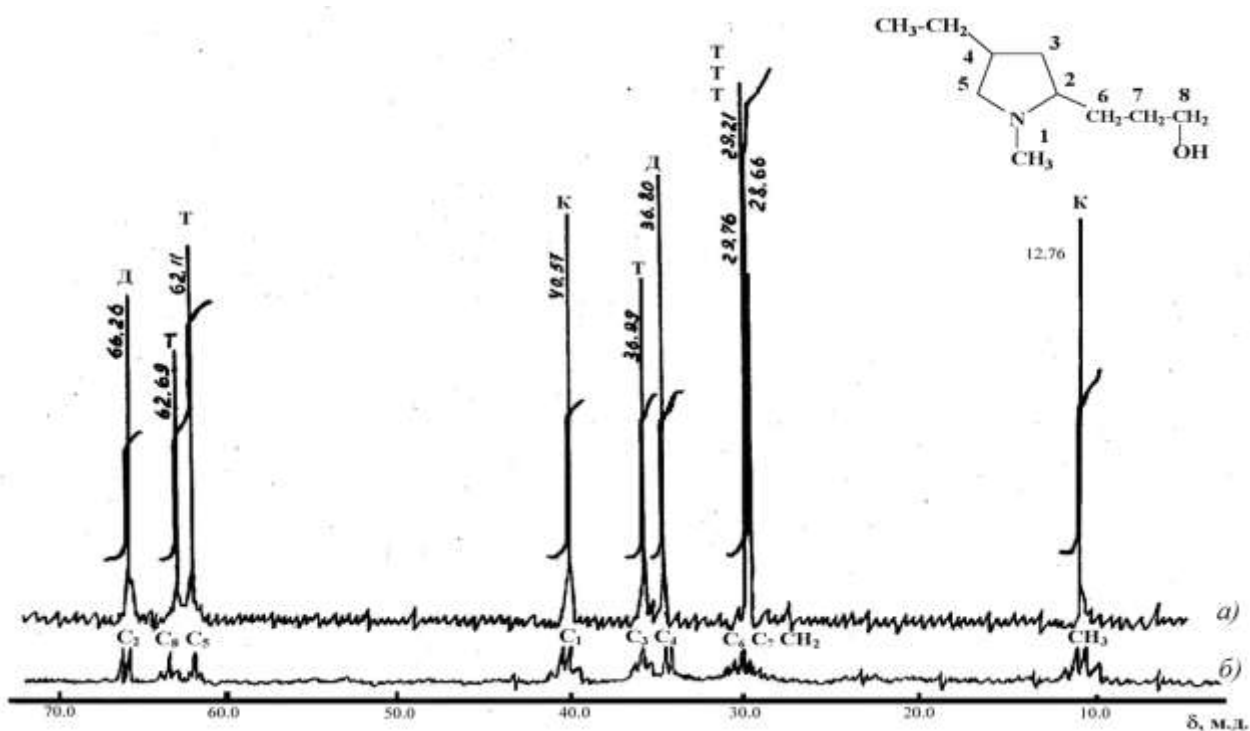


Рис. 1.5.8. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} *цис*-3-(1-метил-4-этил-2-пирролидинил) -пропанола-1 (3 б)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

а) спектр с полной развязкой от протонов;  
б) спектр офф-резонанса.

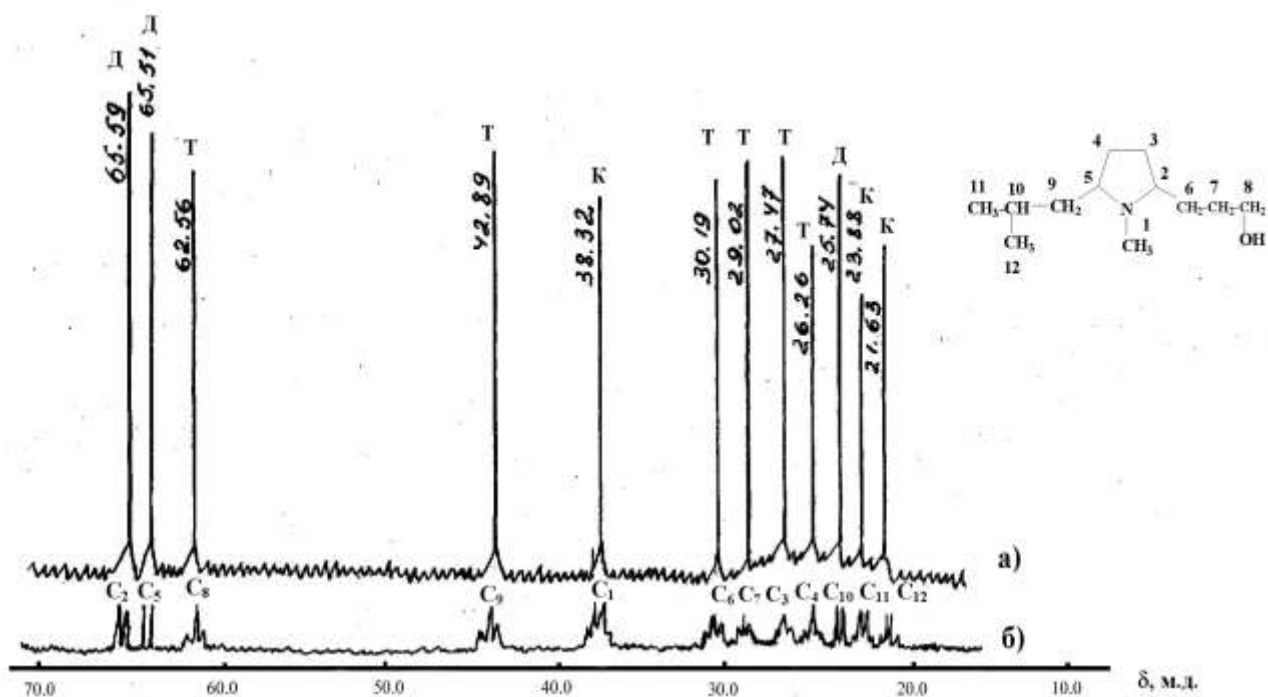


Рис. 1.5.9. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} *цис*-3-(1-метил-5-изобутил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (**2 а**) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

а) спектр с полной развязкой от протонов;  
б) спектр офф-резонанса.

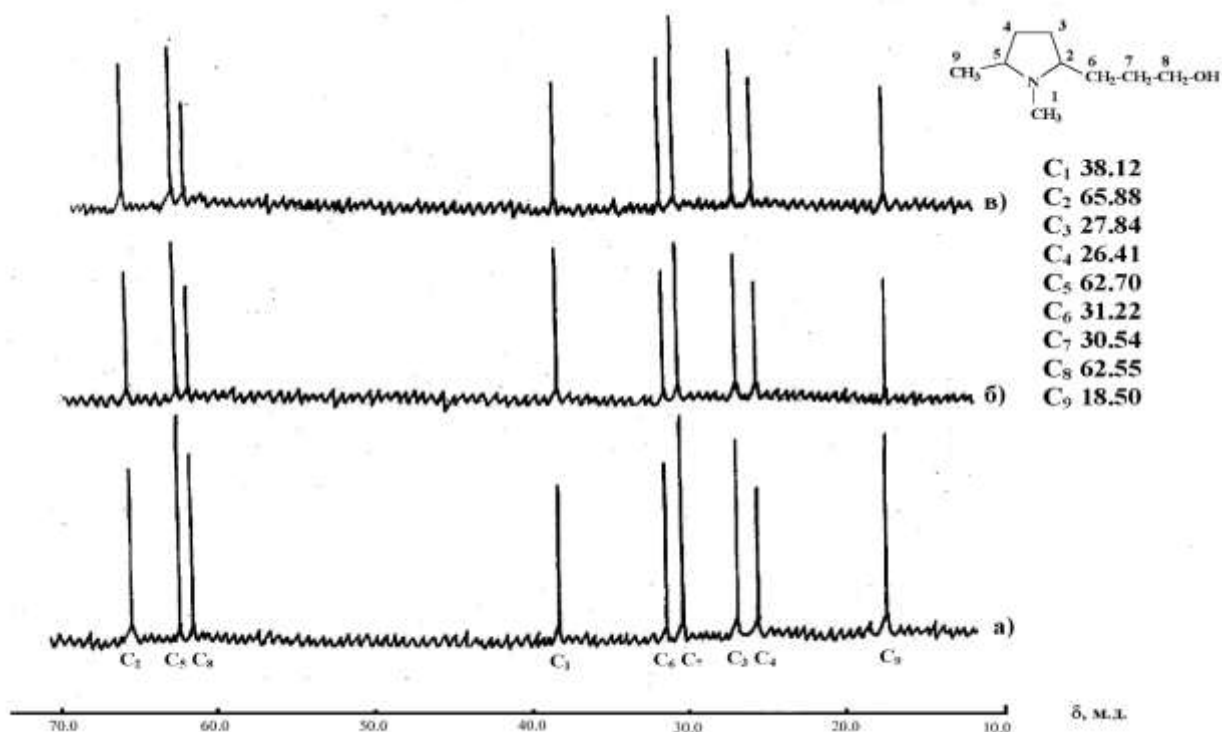


Рис. 1.5.10. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} *цис*-3-(1,5-диметил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (**1 б**) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

а) (-) (2R, 5S)-изомер; б) (+) (2S, 5R)-изомер, в) ( $\pm$ ) рацемат



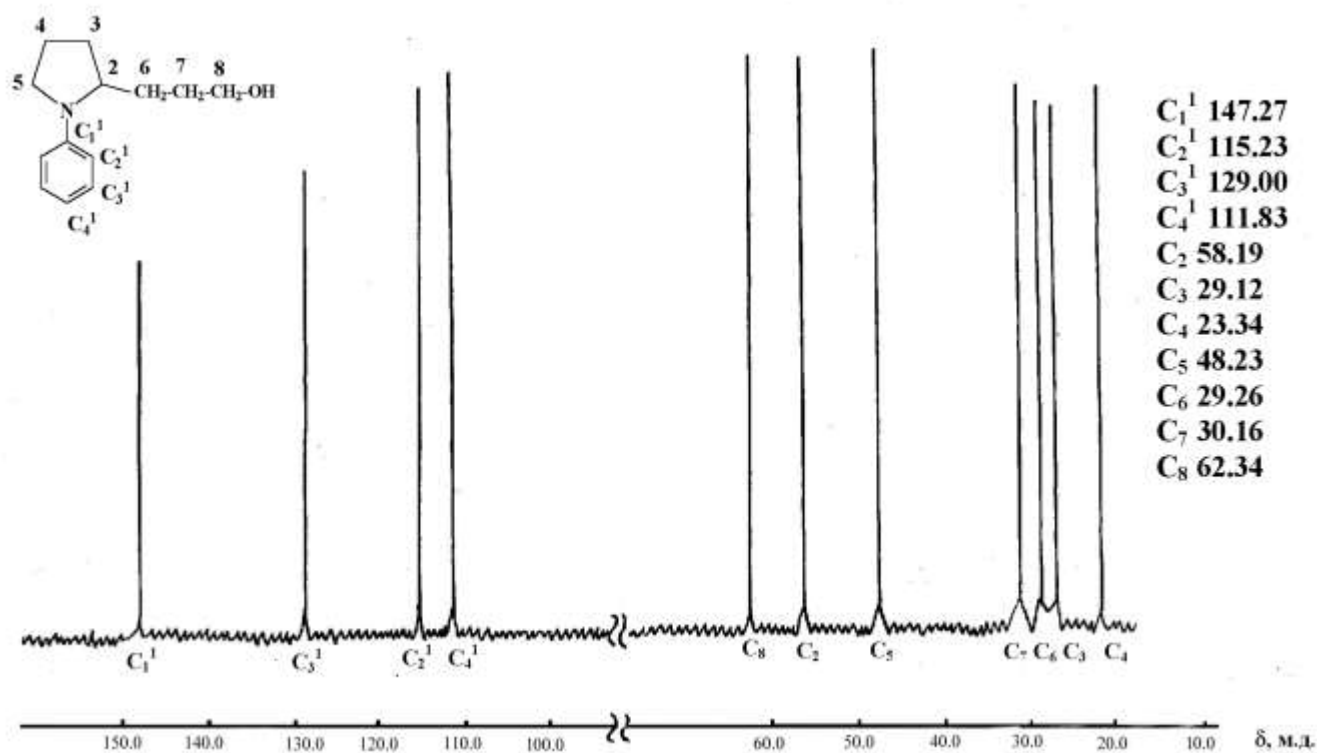


Рис. 1.5.11. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} 3-(1-фенил-2-пирролидинил)-пропанола-1 (4 в)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

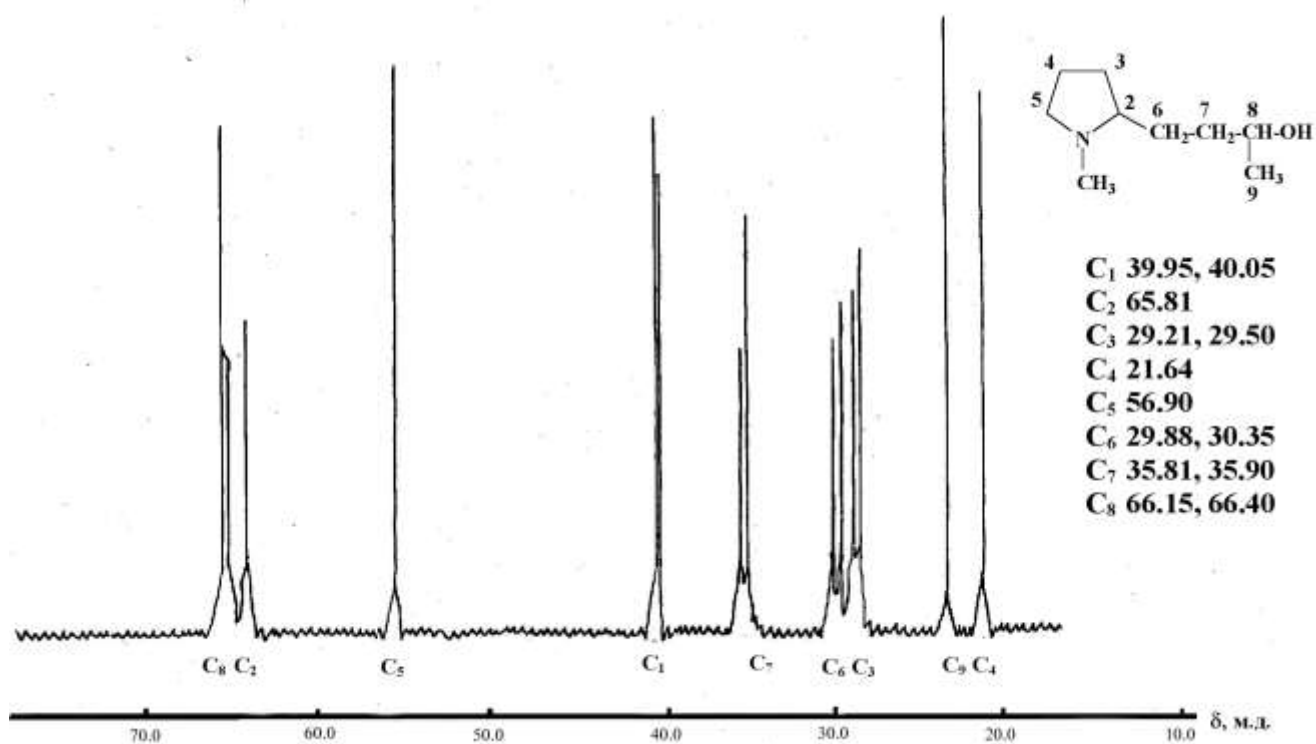


Рис. 1.5.12. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} 4-(1-метил-2-пирролидинил)-бутанола-2 (1 ж)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

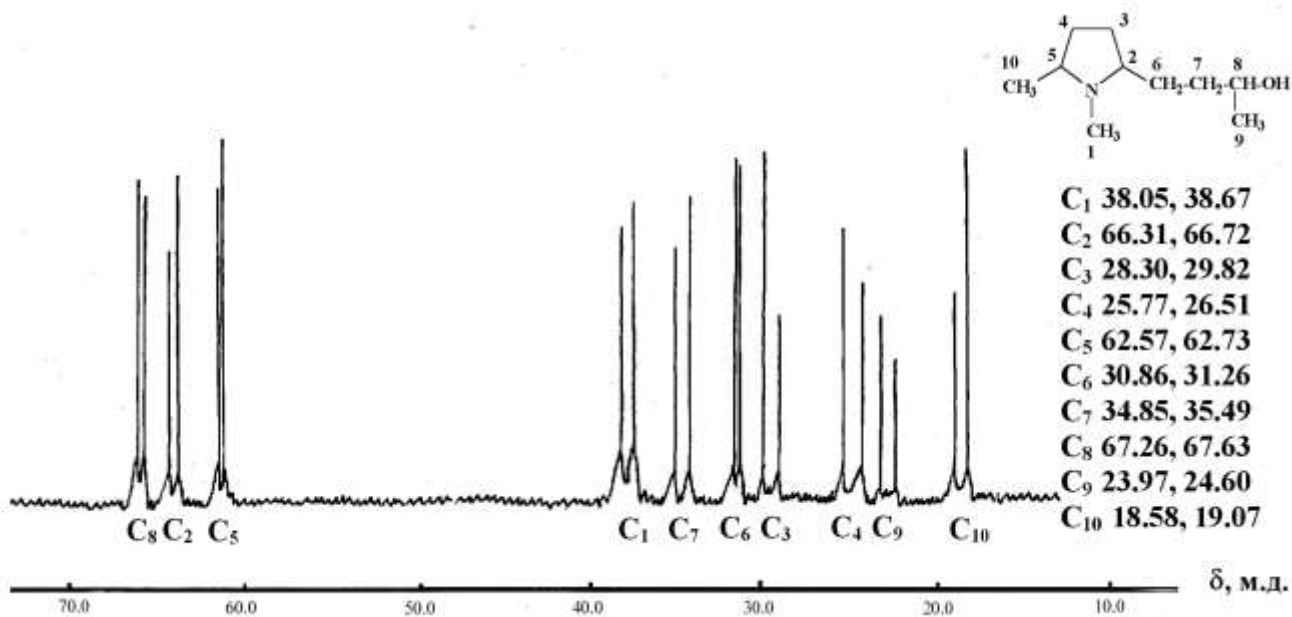
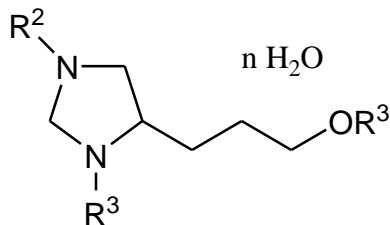


Рис. 1.5.13. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  {H} *цис*-4-(1,5-диметил-2-пирролидинил)-бутанола (1 з)  
(Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

## 2. Ди(три)азациклоалканы

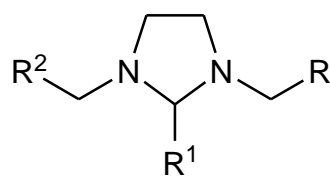
### 2.1 ИК и ЯМР $^1\text{H}$ , ЯМР $^{13}\text{C}$ спектры функционально замещённых имидазолидинов, пиперазинов, 1,2,4-пергидроиазинов

В данном разделе обсуждаются спектральные характеристики насыщенных азагетероциклов, содержащих более одного гетероатома, следующих типов.



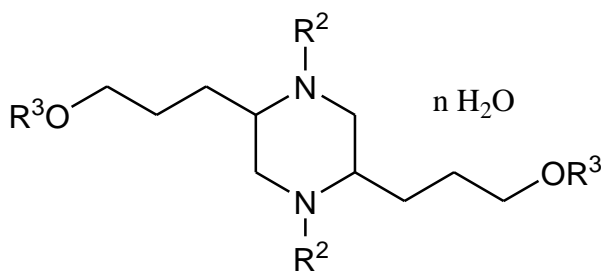
5 a-e

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COCH}_3, (\text{CH}_2)_2\text{OH},$   
 $(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$   
 $\text{R}^3 = \text{H}, \text{COCH}_3; n=0,3,6,7,8$



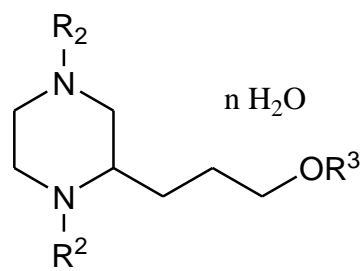
6 a-e

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{m}, \text{п} - (\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{m}, \text{п} - (\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{m} - \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{R}^2 = 2\text{-Fur}, 2\text{-THFur}$



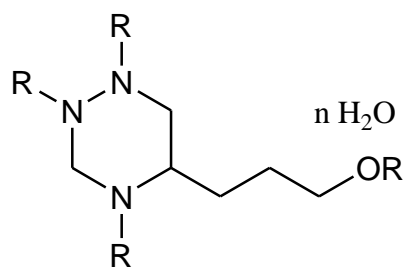
7 a-г; 8 a-г

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COCH}_3, (\text{CH}_2)_2\text{OH}, (\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$   
 $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2; (\text{CH}_2)_2\text{NHCOCH}_3$   
 $\text{R}^3 = \text{H}, \text{COCH}_3; n=0,1,2,4$

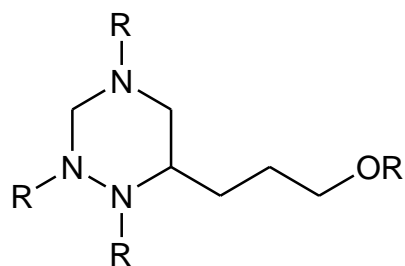


7 д; 8 д-з

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{COCH}_3, \text{COC}_2\text{H}_5;$   
 $n=0,1$



**9 а,б**  
R=H, COCH<sub>3</sub> n=6,7



**9 в,г**  
R=H, COCH<sub>3</sub> n=2,6

Оксипропилзамещённые ди- и триазацicloалканы представляют собой вязкие бесцветные или слегка желтоватые жидкости со слабым характерным аминным запахом, нередко изменяющие свое агрегатное состояние во времени от маслообразного до твердофазного и даже мелкокристаллического. Они хорошо растворимы в воде, ацетоне и других полярных растворителях. Наличие двух и более атомов азота в молекулах гетероциклов этих рядов обуславливает своеобразие физических свойств, выражающееся, в частности, в некоторой лабильности агрегатного состояния и многообразия фазовых переходов. Подобными физическими свойствами обладают 2R-N,N'-диацилимидазолидины [7].

Другая особенность физико-химического поведения пергидроазолов и -азинов связана со способностью образовывать гидраты [7-9]. Относительное содержание гидратной воды для пиперазинов в зависимости от условий опыта варьируется от 0 до 4, для имидазолидинов - от 0 до 8, а для пергидротриазинов - от 4 до 8 молекул.

Установлено, что содержание гидратной воды может быть уменьшено, длительным (несколько часов) высушиванием веществ в вакууме при 50...70°C и остаточном давлении 2...5 мм.рт.ст.. Контакт с влагой и хранение на воздухе приводят к ремиссии гидратированного состояния.

В ИК-спектрах гидроксипропилпиперазинов **7 а-д**, **8 е,з**, имидазолидинов **5 а,в,д** и пергидротриазина **9 а** имеются интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний ассоциированных меж- и внутримолекулярными водородными связями гидроксильных групп с максимумами в интервале 3480...3350 см<sup>-1</sup> (ν<sub>OH</sub> асс), для соединений **7 а-д**, **5 а,в** – в высокочастотной области разрешаются максимумы валентных колебаний вторичных аминогрупп при 3140...3100 см<sup>-1</sup> (ν NH), а для соединения **7 г** в области 3120...3080 см<sup>-1</sup> (ν NH<sub>2</sub>). Деформационными колебаниями этих фрагментов соответствуют полосы средней интенсивности с максимумами при 1600, 1580, 1520 и 980 см<sup>-1</sup>. Для соответствующих ацильных производных в данной области наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний группы в сложных эфирах и амидах с максимумами при 1730...1750 и 1640...1660 см<sup>-1</sup> соответственно. Наличие алифатической цепи в соединениях **7 а-д**, **9 а,б** подтверждается полосами валентных и деформационных колебаний связи C-H при 2980...2820 см<sup>-1</sup> (νCH<sub>2</sub>), 2765-2730 см<sup>-1</sup> (νN-CH<sub>3</sub>), 1460...1370 см<sup>-1</sup> (δC-H), 800...650 см<sup>-1</sup> (δC-H). Для гидратированных гетероциклов наблюдаются также полосы валентных и деформационных колебаний H<sub>2</sub>O при 3150 (ν HOH) и 1620-1615 см<sup>-1</sup> (δ H-OH). В ИК-спектрах имидазолидинов **6 а-е** отсутствуют полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям вторичной аминогруппы. Более полное отнесение полос в ИК-спектрах см. таблицы.2.3.1, 2.3.2, 2.3.5, 2.3.6.

Присутствие двух и более атомов азота в молекулах ди(три)азацicloалканов существенным образом усложняет спектральную интерпретацию спектров магнитного резонанса протонов и ядер <sup>13</sup>C за счёт квадрупольного резонанса ядер <sup>14</sup>N и связанных с этим

явлением особенностей релаксационных процессов для ядер, непосредственно связанных с гетероатомами, что приводит к уширению и расщеплению некоторых сигналов.

Спектральные исследования пергидразинов и –азолов методом резонансной спектроскопии осложняется ограниченной растворимостью многих веществ в традиционных для этих целей растворителях. Кроме того, наличие гидратной воды затрудняет идентификацию ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров. По этим причинам для некоторых соединений не удастся в полной мере использовать возможности протонной и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии в целях идентификации, структурного отнесения и выявления характеристических сигналов. Однако, для большинства новых соединений указанных рядов нами получены спектральные характеристики и установлены некоторые закономерности их проявления (таблицы 2.1.1-2.1.7).

Значительное уширение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается для протонов метиленовых групп в положениях 2,4,5 имидазолидинов **6 а-д**, что обусловлено их слабой неэквивалентностью вследствие квадрупольной релаксации ядер азота. В соединениях **6 а, г, д** сигнал  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  проявляется в виде мультиплета спиновой системы  $\text{AA}'\text{BB}'$ . Сигнал протона  $\text{NCHN}$  регистрируется как уширенный синглет. Характеристичным для имидазолиновой структуры являются химические сдвиги 2,3-3,2 м.д. ( $4\text{H} > \text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N} <$ ) и 4,0 и 5,1 м.д. ( $1\text{H} > \text{NCHN} <$ ).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  4-гидроксипропилидазолидинов **5 а-е** сигнал метиленовых протонов группы  $>\text{N}-\text{CH}_2-$  в положении 4 гетерокольца расщепляется и проявляется в виде двойного дублета в области 2.32...3.12 м.д.; разница химических сдвигов составляет 0.04...0.12 м.д. Анизохронность данных сигналов объясняется, вероятно, диастереотопностью соответствующих протонов.

Сигналы метиленовых протонов гетероцикла в положении 2 проявляются в виде уширенных синглетов в области 3.73...3.96 м.д., а метиновых протонов в положении 5 - в виде мультиплетов при 2.88...3.40 м.д. Характеристичными также являются мультиплеты в сильном поле при 1.20...1.27 м.д., соответствующие четырем протонам метиленовых групп боковой цепи, а также сигналы метиленовых протонов боковой цепи, геминальных гидроксильной группе, проявляющиеся для свободных оснований **5 а, в, д** в виде мультиплетов при 3.47...3.55 м.д., а для ацилированных производных **5 б, г, е** в виде триплетов при 3.64...3.68 м.д.

Для свободных оснований **5 а, в, д** наблюдаются уширенные синглетные сигналы подвижных атомов водорода гетероцикла и гидроксильных групп боковой цепи в области 1.89...2.08 и 4.85...5.16 м.д. соответственно (таблицы 2.3.1-2.3.3).

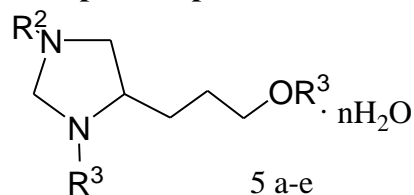
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ацилированных имидазолидинов **5 б, 5 г, 5 е** наличие ацетильных групп подтверждается присутствием синглетов при 2.02...1.8 м.д., соответствующих по площади шести и девяти протонам (таблицы 2.3.3).

Значительное уширение сигналов атомов  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$  в структуре 1,2,4-пергидротриазинового цикла наблюдается в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  5-гидроксипропил-1,2,4-пергидротриазина (**9 б**) в условиях полной спиновой развязки от протонов: 50.28 м.д. ( $\text{C}_3$ ); 49.84 м.д. ( $\text{C}_6$ ). Расщепление сигнала атома  $\text{C}_5$  (47.71, 47.15 м.д.) связано, вероятно, с его хиральностью.

Одинаковый характер проявления некоторых резонансных сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  всех полученных нами пергидроазолов и –азинов позволяет считать их характеристическими. Идентичность упомянутых сигналов в соответствующих спектрах 2-гидроксипропилимидазолидинов и –пиперазинов свидетельствует об их конфигурационной однородности.

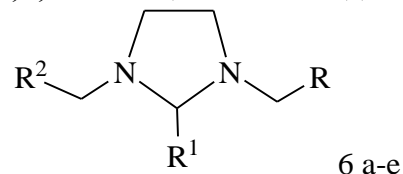
Таблица 2.1.1.

## ИК спектры 4-гидроксипропилимидазолидинов 5 а-е



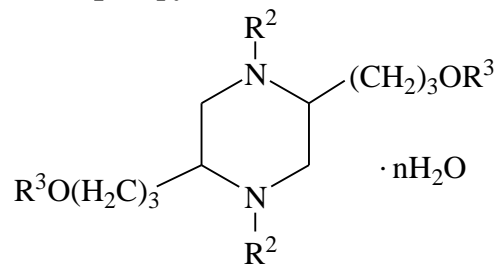
№ п/п	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	n	ν, см <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5
5 а	H	H	8	3500 – 3200 (ν OH, NH acc); 3100 (ν H-OH); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> ); 1670, 1650, 1580, 1080, 1020, 930, 780 (δ OH, NH acc); 1620-1615 (δ H-OH); 1480, 1380, 1310 (δ C-H); 1180 (ν C-N)
5 б	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	3	3100 (ν H-OH); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1620-1615 (δ H-OH); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N)
5 в	CH <sub>3</sub>	H	7	3500 – 3200 (ν OH, NH acc); 3100 (ν H-OH); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1655, 1615, 1585, 1570, 1550 (δ H-OH); 1480, 1404, 1308 (δ C-H); 1180 (ν C-N); 1080, 1040 (δ OH)
5 г	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	6	3500 – 3200 (ν OH, NH acc); 3100 (ν H-OH); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2770-2730 (ν N-CH <sub>3</sub> ); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N)
5 д	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	8	3500 – 3200 (ν OH, NH acc); 3100 (ν H-OH); 2970 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2730 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1670, 1650, 1580, 1080, 1020, 930, 780 (δ OH, NH acc); 1640 (δ H-OH); 1420, 1380 (δ C-H); 1180 (ν C-N); 1060 (ν C-OH); 950 (δ C-OH)
5 е	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OAc	COCH <sub>3</sub>	0	2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N)

## ИК спектры 1,2,3-замещенных имидазолидинов 6 а-е

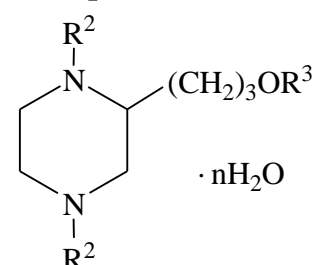


№ п/п	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	ν, см <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5
6 а	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fur	3100 (ν =C-H фур.кольца); 2970-2915 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1565, 1500 (ν C=C фур.кольца); 1475-1460, 790-770 (δ CH <sub>2</sub> ); 1380 (δ CH <sub>3</sub> ); 1180-1150 (ν C-N)
6 б	CH <sub>3</sub>	м,п- (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Fur	3120-3100 (ν =C-H фур.кольца); 3030 (ν CH- аром.кольца); 2940 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> ); 2875 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> ); 1600, 1485, 1580-1560, 1440-1465 (ν C=C); 1270-1230, 1075-1020 (ν=C-O-C); 1180-1150 (ν C-N); 770-760, 710-700 (δ CH- аром.кольца)
6 в	м,п- (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Fur	3120-3100 (ν =C-H фур.кольца); 3030 (ν CH- аром.кольца); 2940 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> ); 2875 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> ); 1600, 1485, 1580-1560, 1440-1465 (ν C=C); 1550-1510 (ν <sup>AS</sup> NO <sub>2</sub> ); 1365-1336 (ν <sup>S</sup> NO <sub>2</sub> ); 1270-1230, 1075-1020 (ν=C-O-C); 1180-1150 (ν C-N); 770-760, 710-700 (δ CH- аром.кольца)
6 г	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	THF	3080-3030 (ν CH- аром.кольца); 2940-2915 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> ); 2845-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> ); 1600, 1485, 1580-1560, 1440-1465 (ν C=C аром.кольца); 1475-1460, 790-770 (δ CH <sub>2</sub> ); 1180-1150 (ν C-N); 770-730, 710-690 (δ CH- аром.кольца)
6 д	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	м-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8	3080-3030 (ν CH- аром.кольца); 2940-2915 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> ); 2845-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> ); 1600, 1485, 1580-1560, 1440-1465 (ν C=C аром.кольца); 1550-1510 (ν <sup>AS</sup> NO <sub>2</sub> ); 1365-1336 (ν <sup>S</sup> NO <sub>2</sub> ); 1180-1150 (ν C-N); 900-860, 810-760, 725-680 (δ CH- аром.кольца)
6 е	H	Fur	Fur-CH <sub>2</sub>	3370-3300 (ν NC); 3165-3125 (ν =C-H фур.кольца); 2970-2915 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> ); 1565, 1500 (ν C=C фур.кольца); 1475-1460, 770-745 (δ CH <sub>2</sub> ); 1230-1020 (ν C-N)

## ИК спектры функционально замещенных пиперазинов 7 а-д, 8 а-з



7 а-г; 8 а-г



7 д; 8 д-з

№ п/п	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	n	ν, см <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5
7 а	H	H	2	3480, 3320, 3120 (ν OH, NH acc); 3100 (ν H-OH); 2990 - 2950 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2850 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1670, 1650, 1580, 1080, 1020, 930, 780 (δ OH, NH acc); 1620-1615 (δ H-OH); 1480, 1380, 1310 (δ C-H); 1180 (ν C-N)
8 а	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	1	3100 (ν H-OH); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1620-1615 (δ H-OH); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N)
7 б	CH <sub>3</sub>	H	2	3350 (ν OH); 3100 (ν H-OH); 2960 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885, 2820 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1480, 1404, 1308 (δ C-H); 1180 (ν C-N); 1080, 1040 (δ OH); 950 (δ C-OH)
8 б	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	1	3100 (ν H-OH); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2770-2730 (ν N-CH <sub>3</sub> ); 1620-1615 (δ H-OH); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1180 (ν C-N)
7 в	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	0	3380, 3320 (ν OH); 2970 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2730 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1640(δ OH); 1480, 1420, 1380 (δ C-H); 1180 (ν C-N); 1060 (ν C-OH); 950 (δ C-OH)

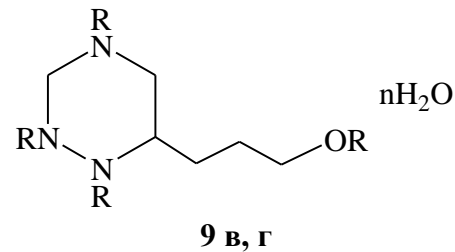
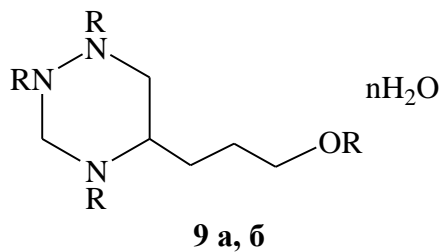
Таблица 2.1.3. Продолжение

№ п/п	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	n	ν, см <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5
8 в	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	1	3100 (ν Н-ОН); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1620-1615 (δ Н-ОН); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1180 (ν C-N)
7 г	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Н	0	3380, 3260, 3240, 3130, 3000 (ν ОН, NH acc); 2980, 2945, 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2880, 2760, 2730 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1680, 1640, 1580, 1560, 1520, 940, 760 (δ NH, ОН); 1440, 1420, 1330, 1300 (δ C-H); 1150 (ν C-N); 1050, 1020 (ν C-OH)
8 г	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH- COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	0	3360 (ν NH); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N)
7 д	Н	Н	0	3480, 3320, 3120 (ν ОН, NH acc); 2990, 2950 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2880, 2760, 2730 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1670, 1650, 1580, 1560, 1020, 930, 780 (δ NH, ОН); 1440, 1480, 1380, 1310 (δ C-H)
8 д	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	0	2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N)
8 е	COCH <sub>3</sub>	Н	0	3480, 3320 (ν ОН); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N); 1060 (ν C-OH)
8 ж	COС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1730 (ν C=O сл.эф.); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N)
8 з	COС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	0	3480, 3320 (ν ОН); 2924 - 2900 (ν <sup>AS</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 (ν <sup>S</sup> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1680 (ν C=O амид); 1180 (ν C-N); 1060 (ν C-OH)

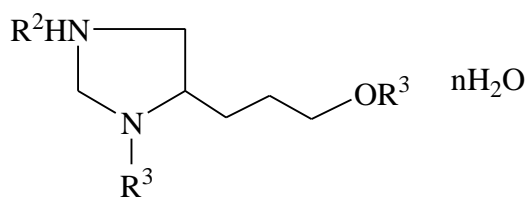


Таблица 2.1.4.

## ИК спектры 5,6-гидроксипропил-1,2,4-пергидротриазинов 9 а-г



№ п/п	R	n	$\nu, \text{cm}^{-1}$
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>9 а</b>	H	6	3500-3100 ( $\nu$ OH, NH acc); 3100 ( $\nu$ H-OH); 2924 - 2900 ( $\nu^{\text{AS}}$ CH <sub>2</sub> ); 2885-2870 ( $\nu^{\text{S}}$ CH <sub>2</sub> ); 1670, 1650, 1580, 1080, 1020, 930, 780 ( $\delta$ OH, NH acc); 1620-1615 ( $\delta$ H-OH); 1480, 1380, 1310 ( $\delta$ C-H); 1180 ( $\nu$ C-N)
<b>9 б</b>	COCH <sub>3</sub>	7	3380-3100 ( $\nu$ H-OH); 2924 - 2900 ( $\nu^{\text{AS}}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 ( $\nu^{\text{S}}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1620-1615 ( $\delta$ H-OH); 1730 ( $\nu$ C=O сл.эф.); 1680 ( $\nu$ C=O амид); 1180 ( $\nu$ C-N)
<b>9 в</b>	H	2	3460-3100 ( $\nu$ ROH, NH acc, $\nu$ H-OH); 2960 - 2920 ( $\nu^{\text{AS}}$ CH <sub>2</sub> ); 2885-2870 ( $\nu^{\text{S}}$ CH <sub>2</sub> ); 1650, 1660, 1540, 1030, 950, 780 ( $\delta$ OH, NH acc); 1620-1615 ( $\delta$ H-OH); 1470, 1460, 1380 ( $\delta$ C-H); 1170 ( $\nu$ C-N)
<b>9 г</b>	COCH <sub>3</sub>	6	3360-3150 ( $\nu$ H-OH); 2924 - 2900 ( $\nu^{\text{AS}}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2885-2870 ( $\nu^{\text{S}}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1630 ( $\delta$ H-OH); 1730 ( $\nu$ C=O сл.эф.); 1180 ( $\nu$ C-N); 1680 ( $\nu$ C=O амид)

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  4-гидроксипропилимидазолидинов 5 а-е

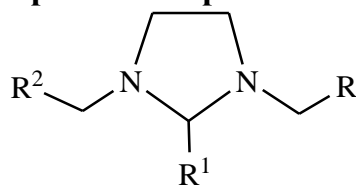
5 а-е

№ п/п	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	n	δ, м.д. (CDCl <sub>3</sub> )
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>5 а</b>	H	H	8	1.25 м 4H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.91 уш.с2H (NH), 2.40 - 2.44 дд 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH), <b>J</b> <sub>AB</sub> = 5.5 Гц, <b>J</b> <sub>BA</sub> = 5.5 Гц, 2.88 м 1H (N-CH), 3.50м 2H (CH <sub>2</sub> -OH), 3.73уш.с 2H (N-CH <sub>2</sub> -N), 3.90-4.30 м (H <sub>2</sub> O), 5.16 уш.с 1 H (OH)
<b>5 б</b>	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	3	1.25 м 4H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.10 с 9H (COCH <sub>3</sub> ), 2.92 м 1H (N-CH), 3.00-3.12 дд 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH); <b>J</b> <sub>AB</sub> = 7.0Гц, <b>J</b> <sub>BA</sub> = 7.0Гц, 3.68 т 2H (CH <sub>2</sub> -OCO), 3.82 уш.с 2H (N-CH <sub>2</sub> -N), 3.96 - 4.54 м (H <sub>2</sub> O)
<b>5 в</b>	CH <sub>3</sub>	H	7	1.20 м 4H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.08 с1H (NH), 2.12 с 3H (N-CH <sub>3</sub> ), 2.53 - 2.58 дд 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH). <b>J</b> <sub>AB</sub> = 5.5 Гц, <b>J</b> <sub>BA</sub> = 5.5 Гц, 2.80 м 1H (N-CH), 3.53 м 2H (CH <sub>2</sub> -OH), 3.86уш.с2H(К-CH <sub>2</sub> -К), 3.95 - 4.40 м (H <sub>2</sub> O), 5.11 с 1H (OH)

Таблица 2.1.5. Продолжение

1	2	3	4	5
5 г	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	6	1.20 м 4H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.02 с 3H (COCH <sub>3</sub> ), 2.12 с 3H (N-CH <sub>3</sub> ), 2.26 - 2.32 дд 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH), J <sub>AB</sub> = 6.4 Гц, J <sub>BA</sub> = 6.4 Гц, 3.20 м 1H (N-CH), 3.64 т 2H (CH <sub>2</sub> -OCO), 3.86 уш.с 2H (N-CH <sub>2</sub> -N), 3.98 - 4.60 м (H <sub>2</sub> O), 5.11 с 1H (OH)
5 д	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	8	1.22 м 4H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.89 уш.с 1H (NH), 2.43 т 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH), 2.58 - 2.66 дд 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH), J <sub>AB</sub> = 6.0 Гц, J <sub>BA</sub> = 6.0 Гц, 2.89 м 1H (N-CH), 3.47 - 3.55 м 4H (CH <sub>2</sub> -OH), 3.88 уш.с 2H (N-CH <sub>2</sub> -N), 4.12 - 4.40 м (H <sub>2</sub> O), 4.85 с 1H (OH)
5 е	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	0	1.27 м 4H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.18 с 9H (COCH <sub>3</sub> ), 2.32 - 2.36 дд 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH), J <sub>AB</sub> = 6.4 Гц, J <sub>BA</sub> = 6.4 Гц, 3.10 т 2H (N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH), 3.40 м 1H (N-CH), 3.68 т 4H (CH <sub>2</sub> -OCO), 3.96 уш.с 2H (N-CH <sub>2</sub> -N)

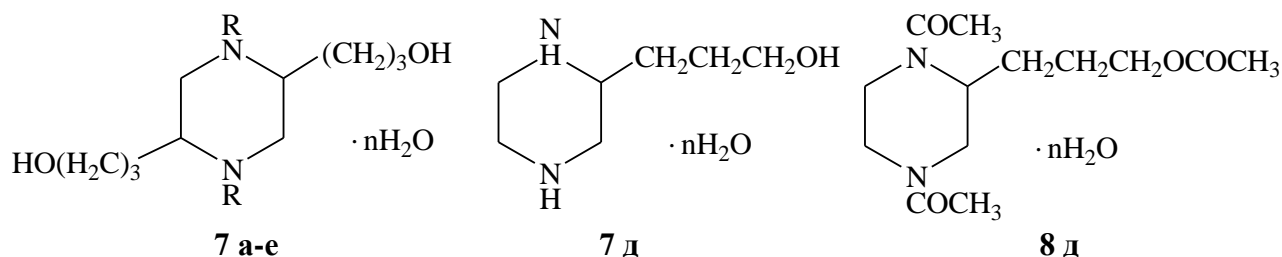
Таблица 2.1.6.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  пропилпиперазинов имидазолидинов 6 а-е

6 а-е

№ п/п	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	δ, м.д. (CDCl <sub>3</sub> )
1	2	3	4	5
6 а	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fur	0.8-1.12 т 3H (-CH <sub>3</sub> ); 1.3-1.56 д 3H (CH <sub>3</sub> -CH<); 2.3 - 3.53 м 6H (-CH <sub>2</sub> N<, >NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N<); 3.53 м 1 H (>NCHN<), 3.60 с 2H (Fur-CH <sub>2</sub> -N<); 6.32 м 2H (β-Fur); 7.16 уш.с 1H (α-Fur)
6 б	CH <sub>3</sub>	м,п- (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Fur	2.73 уш. с 4H (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N); 3.30 кв. (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 3.57 с 2H (Fur-CH <sub>2</sub> -N<); 3.81 - 3.85 с. 6H (OCH <sub>3</sub> ); 6.20 с 1H (>N-CH-N); 6.84 м 3H (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ); 7.26 м 3H (Fur)
6 в	м,п- (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	м-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Fur	2.70-2.74 м 4H (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N); 3.56 с. 2H (Fur-CH <sub>2</sub> -N<); 3.80-3.86 с. 6H (OCH <sub>3</sub> ); 6.21 с. 1H (>NCHN<); 6.80-6.88 м. 7H (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.20-7.24 м. 3H (Fur)
6 г	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	THF	1.63-1.75 м 4H (b-THF); 2.35 - 2.57 м 4H (>NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> N<); 3.22 м 2H (THF-CH <sub>2</sub> -N<); 3.5 с 2H (>N-CH <sub>2</sub> -COR); 3.80- 3.82 м 3H (α-THF), 5.15 с (>N-CH-N<), 7.22 - 7.51 м 10H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
6 д	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	м-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8	1.32-1.85 м 4H (b-THF); 2.38 - 2.87 м 4H (>NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N<); 3.27 м 2 H (Ph-CH <sub>2</sub> -N<); 3.5 с 2H (>N-CH <sub>2</sub> -COR); 3.62 - 3.91 м 3H (α-THF); 5.15 с (>N-CH-N< 7.22 - 7.51 м 5H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 8.09 - 8.36 м 4H (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
6 е	H	Fur	Fur-CH <sub>2</sub>	3.05 м 4H (>N CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N<); 3.74 с 2H (Fur-CH <sub>2</sub> -N<); 4.40 с (>N-CH-N<); 6.17 м 1H (-CH=N); 6.36 м 4H (β-Fur), 7.33 с 2H (α-Fur)

Таблица 2.1.7.

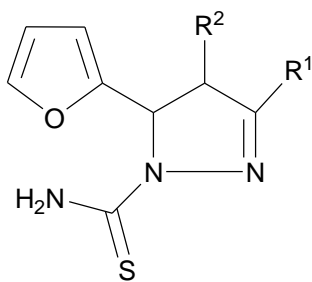
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (ди)гидроксипропилпиперазинов 7 а-д, 8 д

№ п/п	R	ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.
1	2	3
7 а	H	1.78 м 8H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.62 д 4H (N- $\text{CH}_2$ ) J = 6.5 Гц, 3.02 м 2H (N- $\text{CH}$ ), 3.74 м 4H ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.28 с 2H (OH). 5.13 с 2H (NH)
7 б	$\text{CH}_3$	1.80 м 8H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.29 м 4H (N- $\text{CH}_2$ ), 2.97 м 2H (N- $\text{CH}$ ), 2.63 с 6H (N- $\text{CH}_3$ ), 3.66 м 4H ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.69 с 2H (OH).
7 в	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1.87 м 8H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ бок.цепи), 2.88 м 10H (N- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}$ ), 3.77 м 8H ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.66 с 2H ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ )
7 г	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1.82 м 8H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ бок.цепи), 2.58 м 6H (N- $\text{CH}$ , N- $\text{CH}_2$ гетероцикла), 3.08 м 8H (N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.58 м 4H ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 5.94 с 4H ( $\text{NH}_2$ ) 4.30 с 2H (OH)
<b>ЯМР (<math>^1\text{H} - ^{13}\text{C}</math>), <math>\delta</math>, м.д</b>		
7 д	—	52.1 ( $\text{C}_1$ ); 53.3 ( $\text{C}_2$ ); 52.8, 52.6 ( $\text{C}_3$ ; $\text{C}_4$ ); 18.9 ( $\text{C}_5$ ); 25.8 ( $\text{C}_6$ ); 64.8 ( $\text{C}_7$ )
8 д	—	52.1 ( $\text{C}_1$ ); 53.3 ( $\text{C}_2$ ); 52.8, 51.4 ( $\text{C}_3$ ; $\text{C}_4$ ); 28.9 ( $\text{C}_5$ ); 22.6 ( $\text{C}_6$ ); 67.8 ( $\text{C}_7$ ); 171.6 ( $\text{C}_8$ ); 169.1, 169.8 ( $\text{C}_{10}$ ; $\text{C}_{12}$ ); 21.4 ( $\text{C}_9$ ); 20.4, 20.1 (Cи; $\text{C}_{13}$ )

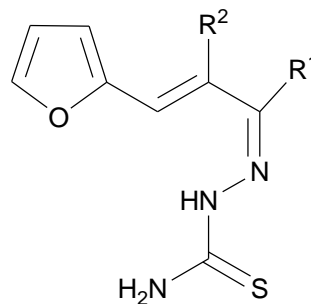
## 2.2. 1,3,5-Замещенные пиразолины

В данном разделе обсуждаются спектральные характеристики фурил- и фуруридензамещённых пиразолинов **10 а-г**.

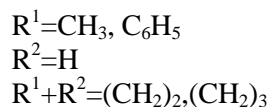
В целях более наглядного сравнительного анализа и выявления характеристичности некоторых сигналов параллельно приводятся соответствующие спектральных данные тиосемикарбазонов фурурилиденкетонов **11 а-г**, являющихся ациклическими изомерами пиразолинов **10 а-г**.



10 а-г



11 а-г

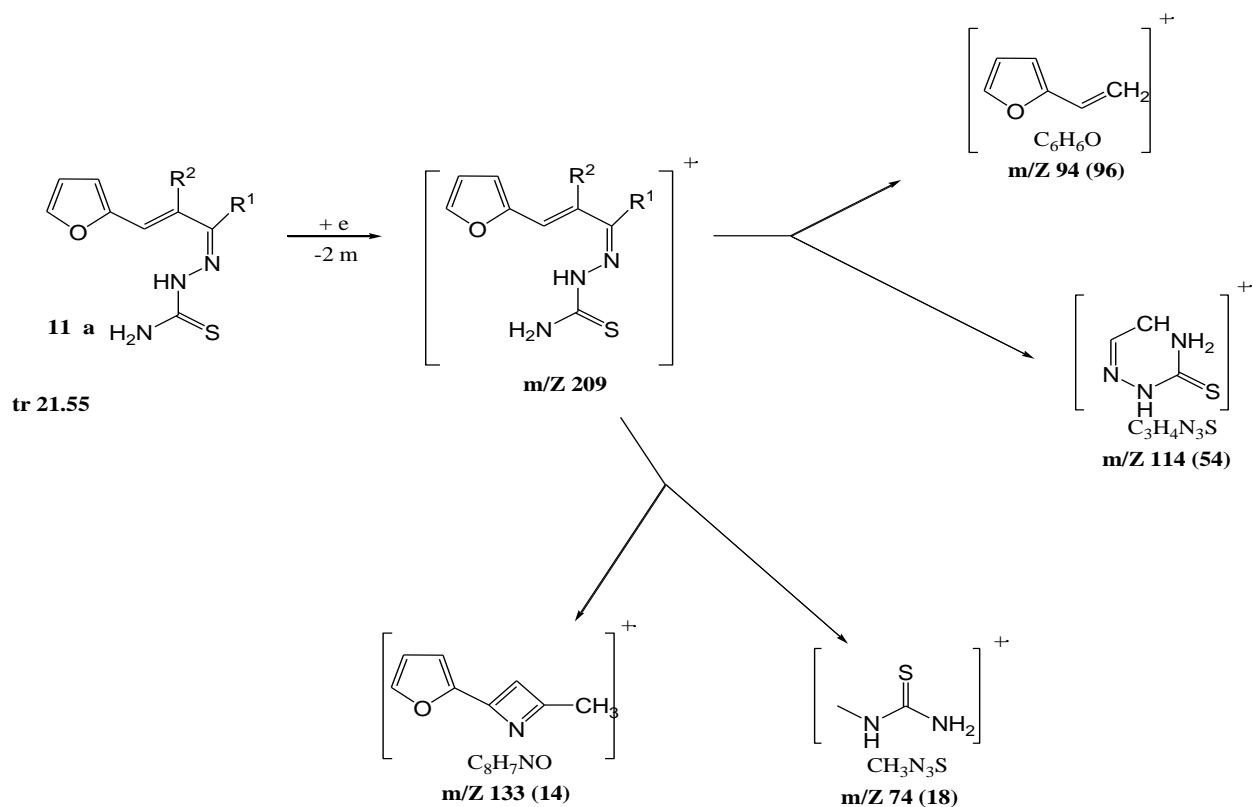


В ИК-спектрах карбазонов **11 а-г** наблюдается интенсивное поглощение в области валентных колебаний ассоциированных первичной и вторичной тиоамидных групп в интервале  $3460\text{-}3230\text{ см}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ), характеризующееся тремя максимумами. Соответствующие колебания первичной тиоамидной группы в пиразолинах **10 а-г** проявляются расщепляющейся полосой в высокочастотной области спектра ( $\nu$   $\text{NH}_2$   $3380\text{-}3360$ ), характеризующейся двумя максимумами.

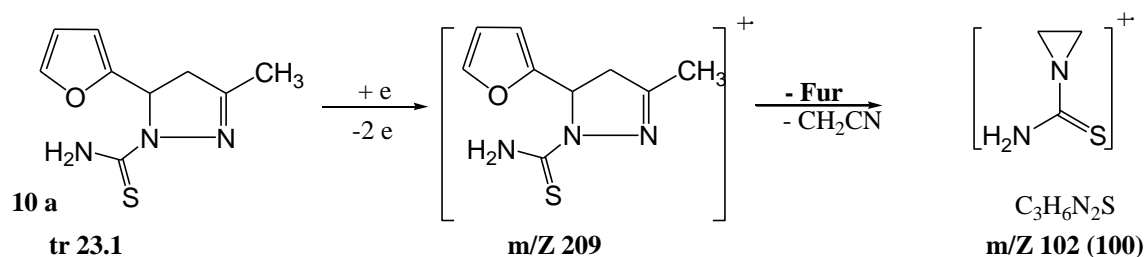
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  характеристичными являются сигналы протонов тиокарбамидного фрагмента, дающие отдельные сигналы для первичной (1.8-2.0) и вторичной тиоамидной (9.32-10.55) группы.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  характеристичным является сигнал  $\alpha$ -углеродного атома относительно фуранового цикла. В пиразолинах этот атом является насыщенным и даёт резонансный сигнал в сильном поле (51.6-53.9 м.д.), тогда как в тиокарбазонах  $sp^2$ -гибридизованные  $\alpha, \beta$ -углеродные атомы боковой цепи резонируют в области (115-156 м.д.).

Методом масс-спектрометрии установлено, что фрагментация молекулярного иона тиосемикарбазона **11 а** под действием электронного удара протекает по двум направлениям: преимущественное элиминирование фрагмента сопряженной системы с образованием первичного катион-радикала или выброс вследствие скелетной перегруппировки бисгетероциклической сопряженной молекулы и фрагмента тиомочевины:



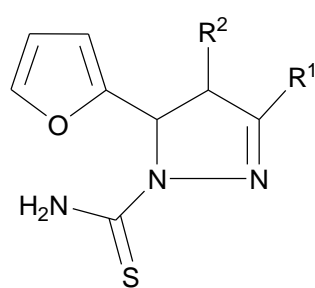
Особенностью фрагментации молекулярного иона гетероциклического продукта **10a** является разрыв связей по  $\alpha$ -положению относительно фуранового кольца, сопровождающийся миграцией атомов водорода. Так, фрагментация молекулярного иона 2-карбамоил-3-фурил-5-метил-4Н-пиразолина (**10 a**) приводит к появлению характеристичного для пиразолиновых систем первичного осколочного иона, содержащего дигидроазириновый цикл.



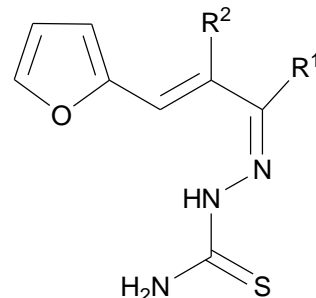
Спектральные характеристики пиразолинов **10 а-г** и тиокарбазонов **11 а-г** представлены в таблицах 2.2.1.-2.2.3.

Таблица 2.2.1.

## ИК спектры функционально замещенных карбазонов и пиразолинов (10 - 11)



10 а-г



11 а-г

№	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup> +R <sup>2</sup>	ν, см <sup>-1</sup>
10а	CH <sub>3</sub>	—	3331, 3325 (νNH <sub>2</sub> ); 3115-3025 (ν =CH); 1660,1607 (ν C=C); 1189 (ν C=S); 760,825 (δ =CH)
10б	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	3321, 3320 (νNH <sub>2</sub> ); 3100-3000 (ν =CH); 1660,1665 (ν C=C); 1180 (ν C=S); 760,820 (δ =CH)
10в	—	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3311, 3309 (νNH <sub>2</sub> ); 3100-3020 (ν =CH); 2880 (ν CH <sub>2</sub> ,CH); 1650 (δ NH); 1600,1580, 1560 (ν C=C); 1200 (ν C=S); 820 (δ =CH)
10г	—	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	8 (ν =CH); 2960-2830 (νCH <sub>2</sub> ,CH); 1690 (ν C=C); 1562, 1510 (ν C=CFu); 1470, 1360 (δCH <sub>2</sub> ,CH); 1190 (ν C=S); 700 (δC=S)
11 а	CH <sub>3</sub>	—	3240-3200 (νNH); 3362, 3340 (νNH <sub>2</sub> ); 3150-3100 (ν =CH); 2980-2860 (ν CH <sub>3</sub> ,CH); 1605 (ν C=C); 1200 (ν C=S)
11б	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	3243-3212 (νNH); 3323, 3310 (νNH <sub>2</sub> ); 3145-3112 (ν =CH); 2973-2863 (ν CH); 1605 (ν C=C); 1195 (ν C=S)
11в	—	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3330, 3150 (νNH <sub>2</sub> ); 3401 (νNH); 3120-3000 (ν =CH); 2940-2860 (νCH <sub>3</sub> ,CH); 1660,1665 (ν C=C); 1210 (ν C=S); 1180, 765, 850 (δ =CH)
11г	—	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	3200, 3111 (νNH <sub>2</sub> ); 3400 (νNH); 2950-2900 (ν =CH); 2860 (ν CH); 1660 (δ NH); 1640, 1580, 1560 (ν C=C); 1200 (ν C=S); 760, 830 (δ =CH)



**Таблица 2.2.2.**

**Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  функционально замещенных пиразолинов и тиокарбазонов (10- 11)**

<b>№</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>1</sup>+R<sup>2</sup></b>	<b>ЯМР<sup>1</sup>H, <math>\delta</math>, м.д., CDCl<sub>3</sub>, DMSO</b>	
<b>10a</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	—	10.24 3.21 2.31-2.59 6.41-6.79 7.56 2.21	c 2H NH <sub>2</sub> m 1H CH-N- m 2H CH <sub>2</sub> c 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu c 3H CH <sub>3</sub>
<b>10б</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	—	10.26 3.25 2.30-2.64 6.44-6.48 7.36 7.50-7.88	c 2H NH <sub>2</sub> m 1H CH-N- m 2H CH <sub>2</sub> c 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu c 5H Ph
<b>10в</b>	—	<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	1.32-1.94 2.11 6.25 6.45-6.53 7.73 9.31	m 6H (CH <sub>2</sub> ) c 1H (CH) c 1H (CH - N) c 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu c 2H NH <sub>2</sub>
<b>10г</b>	—	<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>	1.20-2.10 2.08 4.10 6.06-6.35 7.37 9.42	m 8H (CH <sub>2</sub> ) c 1H (CH) c 1H (CH-N) c 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu c 2H NH <sub>2</sub>
<b>11 a</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	—	2.12 10.53 1.89 5.66 6.30-6.50 7.74	c 3H CH <sub>3</sub> c 2H NH <sub>2</sub> c 1H NH c 2H =CH- m 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu
<b>11б</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	—	10.32 1.93 5.71 6.32-6.46 7.56 7.60-7.65	c 2H NH <sub>2</sub> c 1H NH c 2H =CH- m 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu m 5H Ph
<b>11в</b>	—	<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	9.67 1.85 6.33-6.37 6.46-6.52 7.74 7.79-7.83, 6.69-6.75 3.00-3.17	c 2H NH <sub>2</sub> c 1H NH m 1H =CH- c 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu m 5H Ph m 6H CH <sub>2</sub>
<b>11г</b>	—	<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>	1.76-1.96 6.33 6.50-6.53 7.76 9.56 1.55	m 6H (CH <sub>2</sub> ) c 1H (=CH) c 2H $\beta$ -Fu c 1H $\alpha$ -Fu c 2H NH <sub>2</sub> c 1H NH

Таблица 2.2.3.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  функционально замещенных пиразолинов и тиокарбазонов  
(10а-г- 11а,в)

№	$\text{R}^1$	$\text{R}^1 + \text{R}^2$	ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д.	
10 а	$\text{CH}_3$	—	177.8 19.9 148.9 38.4 53.6 143.5 111.0 107.9 154.3	$\text{NH}_2\text{-C=S}$ $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-C=N}$ -CH- -C-N C2(Fu) C3(Fu) C4(Fu) C5(Fu)
10 б	$\text{C}_6\text{H}_5$	—	175.8 128.9-134.0 151.7 36.3 51.6 141.5 110.3 105.9 151.3	$\text{NH}_2\text{-C=S}$ $=\text{CH-Ar}$ $\text{Ar-C=N}$ -CH- -C-N C2(Fu) C3(Fu) C4(Fu) C5(Fu)
10 в	—	$(\text{CH}_2)_3$	175.8 160.5 53.5 36.4, 23.5, 25.4 45.8 142.4 110.9 105.2 150.7	$\text{NH}_2\text{-C=S}$ -C=N -C-N -CH <sub>2</sub> - -CH- C2(Fu) C3(Fu) C4(Fu) C5(Fu)
10 г	—	$(\text{CH}_2)_4$	175.5 150.4 53.9 31.4, 25.4, 24.1, 22.6 43.5 141.6 110.7 105.8 149	$\text{NH}_2\text{-C=S}$ -C=N -C-N -CH <sub>2</sub> - -CH- C2(Fu) C3(Fu) C4(Fu) C5(Fu)
11 а	$\text{CH}_3$	—	181.3 14.3 151.4 141.9 125.2 145.9 112.7 111.3 151.5	$\text{NH}_2\text{-C=S}$ $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-C=N}$ $=\text{CH-}$ Fur-CH- C2(Fu) C3(Fu) C4(Fu) C5(Fu)
11 б	—	$(\text{CH}_2)_3$	180.7 149.5 37.8, 29.6, 33.4 151.3 115.9 145.1 112.9 111.0 150.9	$\text{NH}_2\text{-C=S}$ -C=N -CH <sub>2</sub> $=\text{CH-}$ $=\text{CH-Fur}$ C2(Fu) C3(Fu) C4(Fu) C5(Fu)

### 2.3. Примеры ИК спектров

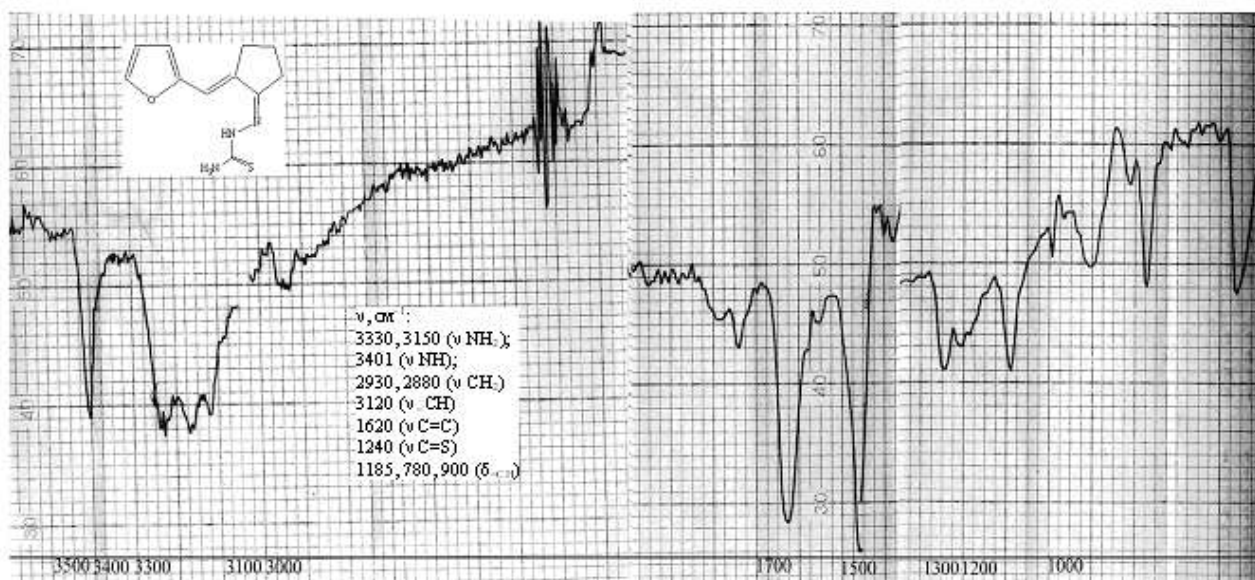


Рис 2.3.1. ИК Спектр тиокарбазона монофурфуриденциклопентанона **11 в**  
(ФСМ – 1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиен)

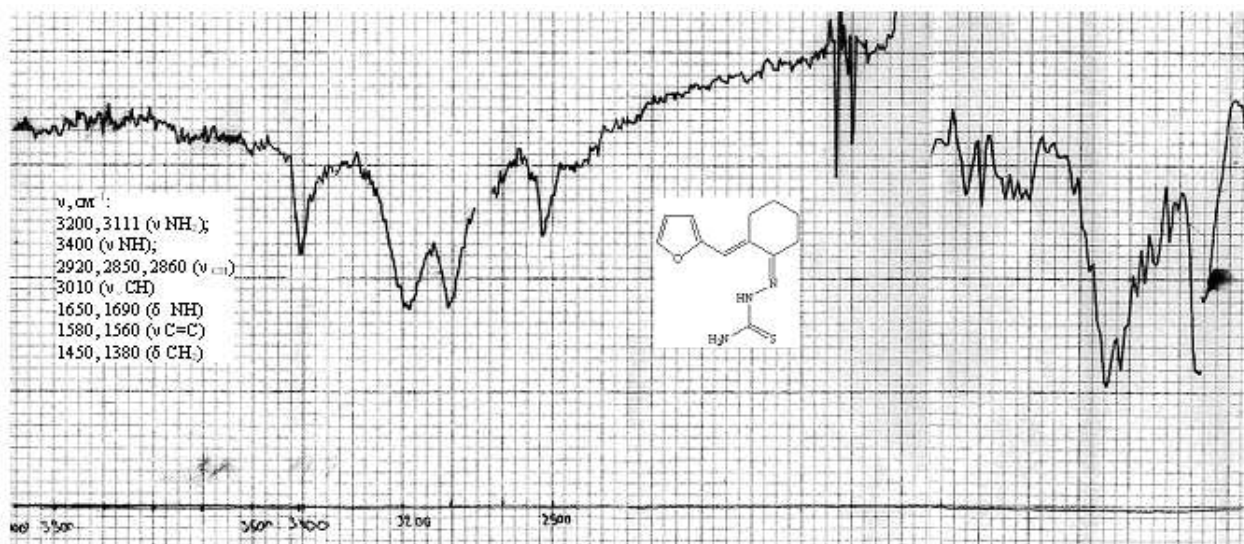


Рис 2.3.2. ИК Спектр тиокарбазона монофурфуриденциклогексанона **11 г**  
(ФСМ – 1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиен)

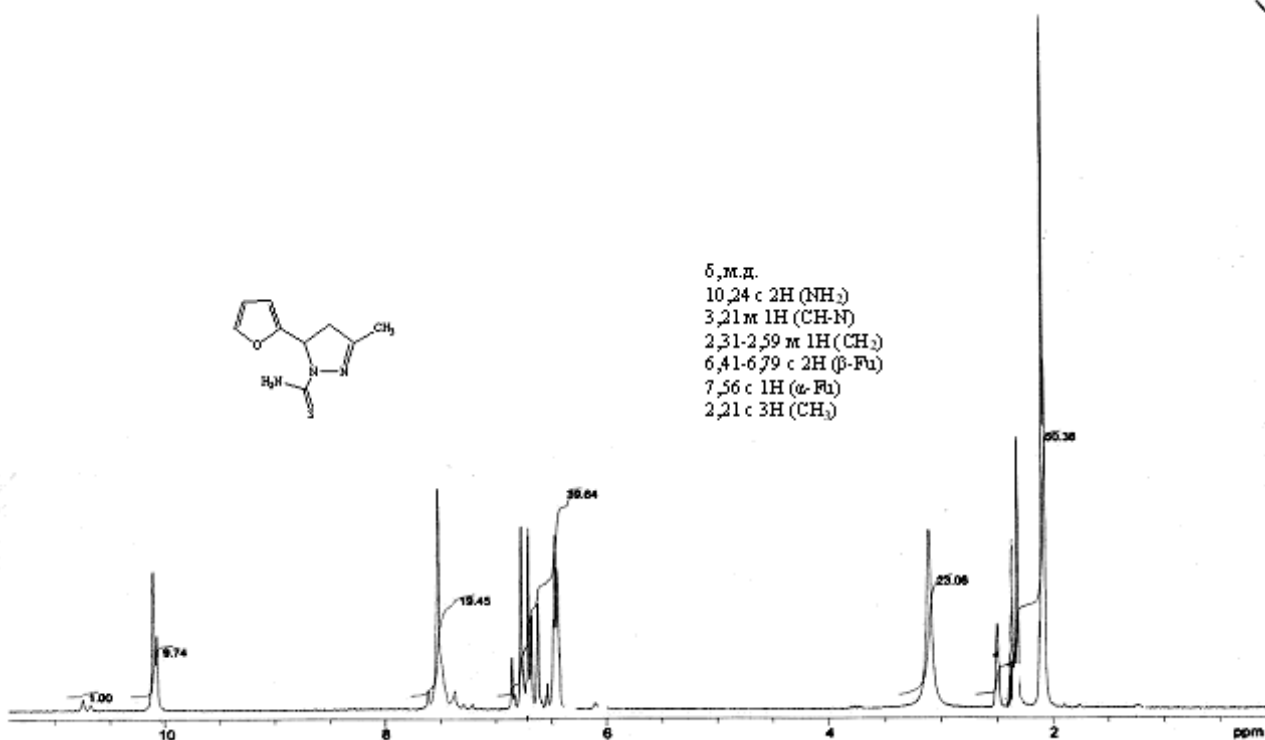


Рис 2.3.3. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 2-тиокарбамоил-3-фурил-5-метил-4 Н-пиразолина **10 а** (Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>)

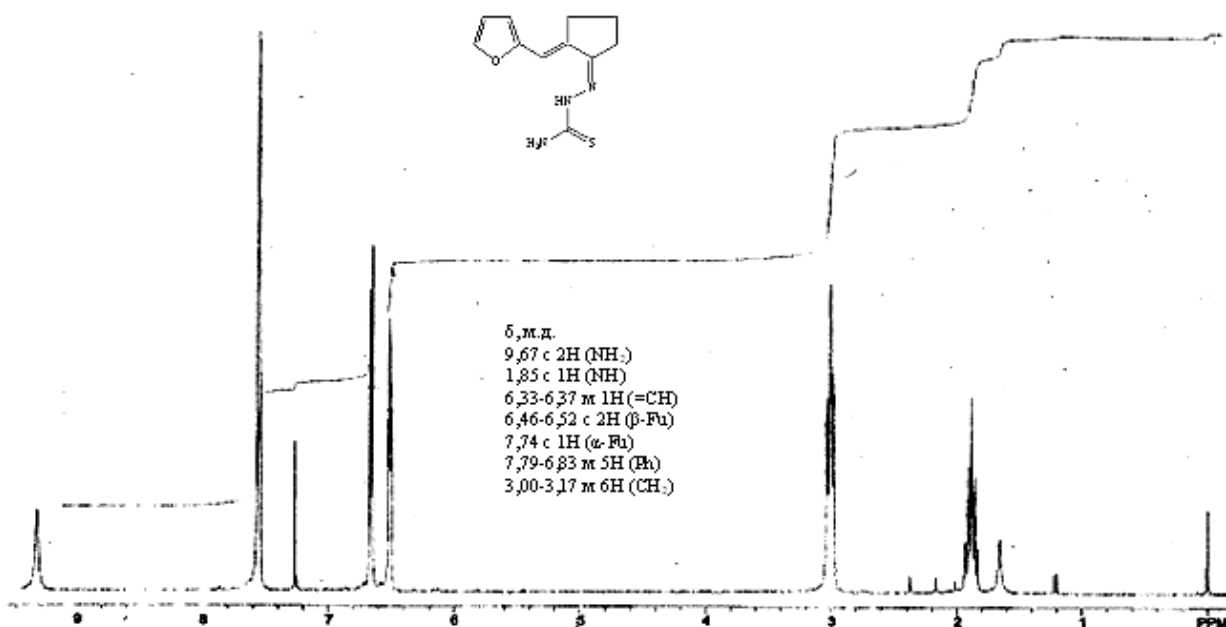


Рис 2.3.4. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H тиокарбазона фурфурилиденциклопентанона **11 в** (Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>)

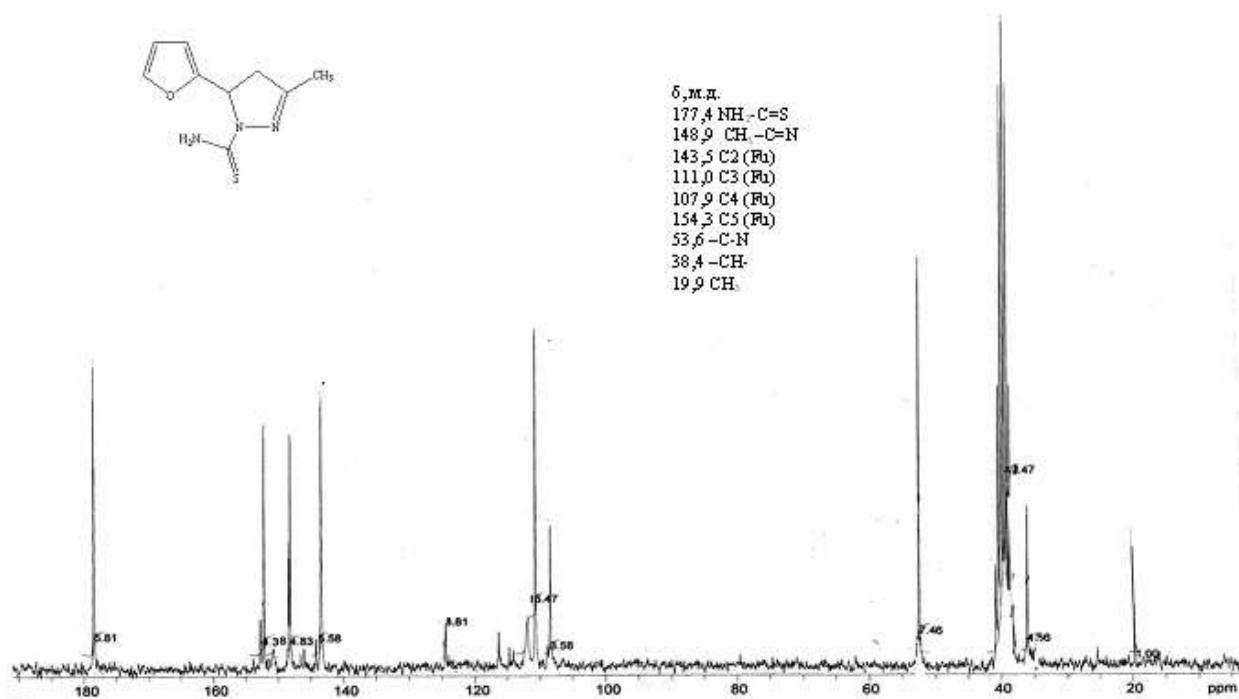


Рис 2.3.5. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  2-тиокарбамоил-3-фурил-5-метил-4 Н-пиразолина **10 а** (Varian 400, DMSO- $d_6$ )

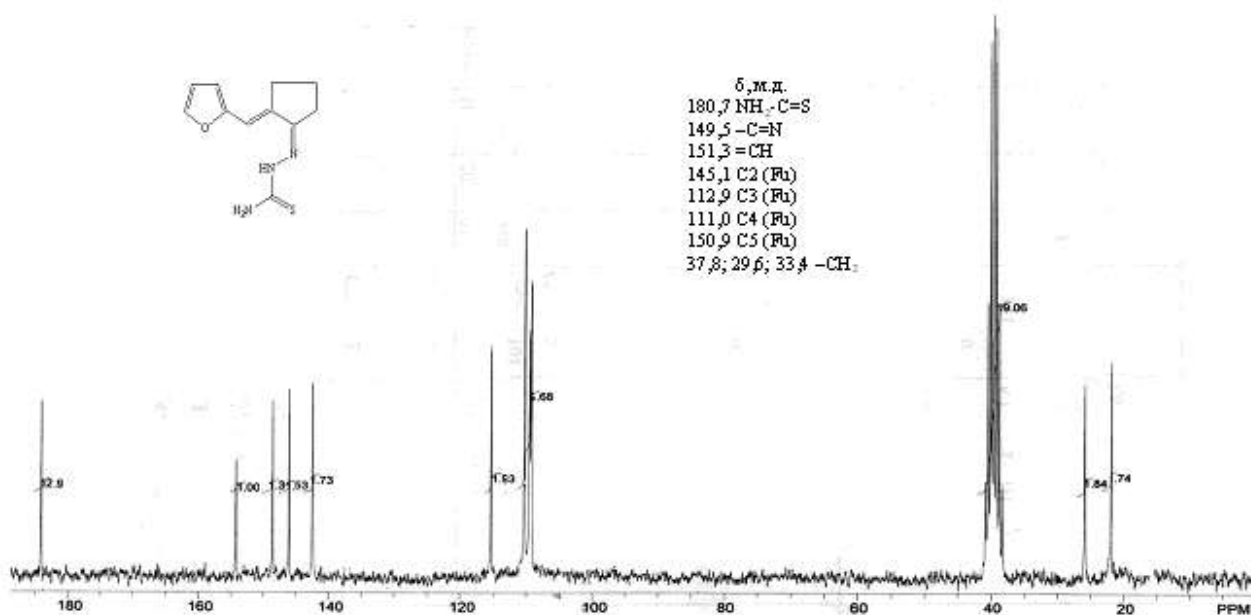
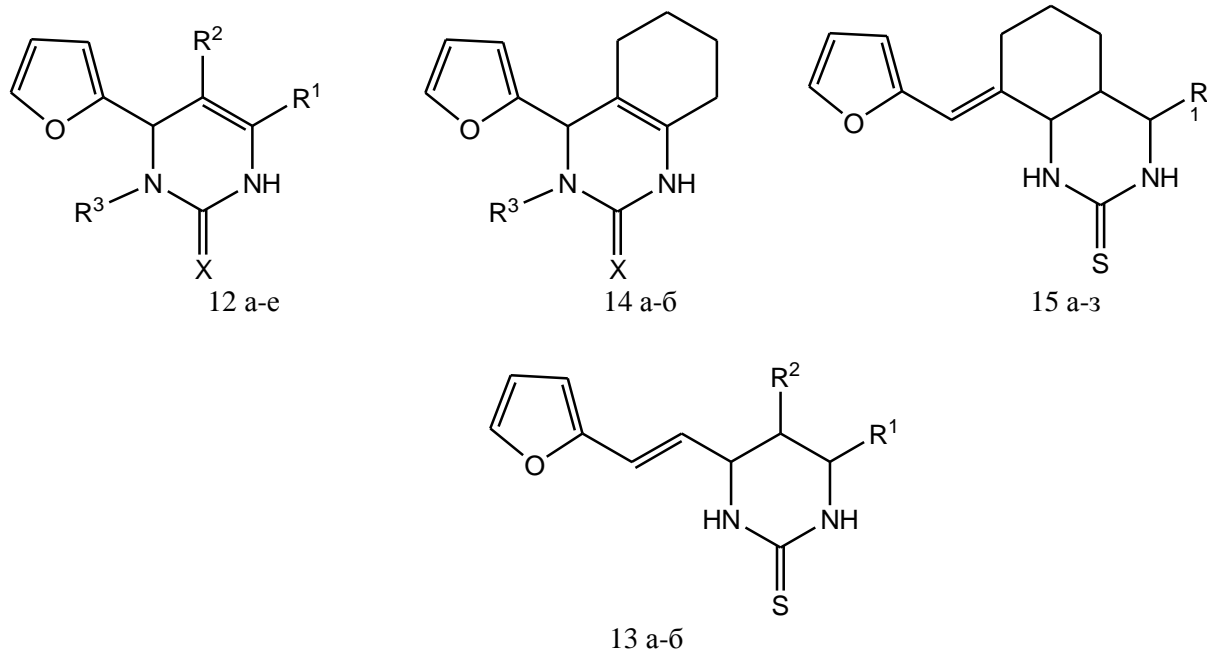


Рис 2.3.6. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  тиокарбазона фурфурилиденциклопентанона **11 в** (Varian 400, DMSO- $d_6$ )

### 3. Спектральные характеристики циклических тиокарбамидов и родственных систем гидразиновых рядов

#### 3.1. ИК, ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ спектры фурил(фурфурилиден)-замещенных дигидропиримидинтионов и гексагидрохиназолинтионов

Ниже обсуждаются спектральные характеристики фурил-, фурфурилидензамещенных дигидропиримидинтионов **12,13** и соответствующих гексагидрохиназолинтионов **14,15**. В целях сравнительного анализа представлены данные для циклических карбамидов **12 б,в**, полученных при взаимодействии фурфурилиденкетонатов с мочевиной:



$R^1 = \text{Me, Ph, Ph, C}_6\text{H}_4\text{-p-N}(\text{Me})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Br, C}_6\text{H}_4\text{-p-Br}$   
 $R^2 = \text{H, Me;}$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2, \alpha\text{-Fur, } \alpha\text{-Tiof;}$

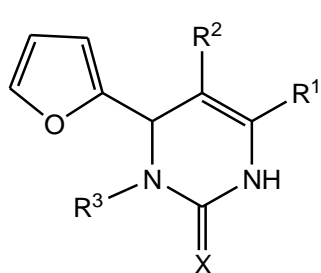
$R^3 = \text{H, } \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{-m-CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_3$   
 $X = \text{O, S.}$

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах обнаружен сигнал при 4.92-5.02 м.д., соответствующий сигналу метинового протона, геминального атому азота. Характеристичными для всех дигидропиримидин-2-(ти)онов (**12 а-е, 13 а, б**) и гексагидрохиназолин-2-тионов (**14 а, б, 15 а-з**) являются отдельные сигналы протонов при атомах азота гетерокольца, проявляющиеся в слабых полях (8.75-9.20 м. д.), что является спектральным доказательством преимущественного существования карбонильной (тиокарбонильной) таутомерной формы и позволяет отнести полученные соединения к классу циклических мочевинов (тиомочевин). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **12 е** количество резонансных сигналов соответствует брутто-составу. Атом углерода тиокарбонильной группы обнаруживается в слабополюной части спектра (173.5 м. д.). В ИК-спектрах гетероциклов **12-15** наблюдаются полосы поглощения высокой и средней интенсивности в области валентных колебаний карбонильной (1640-1660  $\text{cm}^{-1}$ ) и тиокарбонильной (1180-1210  $\text{cm}^{-1}$ ) групп и отсутствует поглощение, связанное с валентными колебаниями ОН и SH енольных (ентиольных) форм, что свидетельствует о существовании этих соединений в твердом состоянии исключительно в карбонильной (тиокарбонильной) форме. Присутствуют полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям карбо-, гетероароматических и насыщенных фрагментов [8].

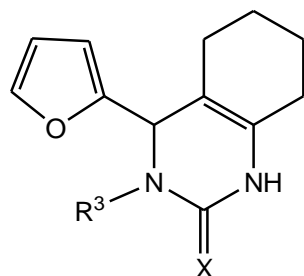
Подробное описание спектров представлено в таблицах 3.1.1, 3.1.2.

Таблица 3.1.1.

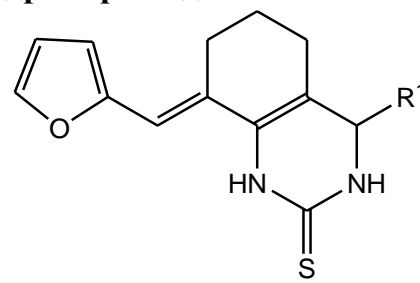
## ИК-спектры функционально замещенных дигидропиримидинов и гексагидрохиназолинов 12 – 15



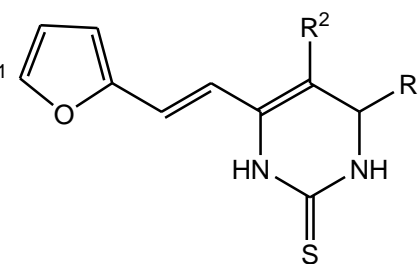
12 a-e



14 a-b



15 a-3



13 a-b

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	$\nu, \text{cm}^{-1}$
12 а	CH <sub>3</sub>	H	H	S	3243-3206 ( $\nu\text{NH}$ ); 3150-3100 ( $\nu =\text{CH}$ ); 2980-2860 ( $\nu\text{CH}_3, \text{CH}$ ); 1665 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1203 ( $\nu \text{C}=\text{S}$ )
12 б	CH <sub>3</sub>	H	H	O	3239-3211 ( $\nu\text{NH}$ ); 3150-3100 ( $\nu =\text{CH}$ ); 2980-2860 ( $\nu\text{CH}_3, \text{CH}$ ); 1665 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1640 ( $\nu \text{C}=\text{O}$ )
12 в	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	O	3289-3235 ( $\nu\text{NH}$ ); 3115-3025 ( $\nu =\text{CH}$ ); 1663, 1667 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1655 ( $\nu \text{C}=\text{O}$ ); 760, 825 ( $\delta =\text{CH}$ )
12 г	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	S	3280-3220 ( $\nu\text{NH}$ ); 3100-3000 ( $\nu =\text{CH}$ ); 1660, 1665 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1180 ( $\nu \text{C}=\text{S}$ ); 760, 820 ( $\delta =\text{CH}$ )
12 д	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	$\beta$ -нафтил	S	3240-3200 ( $\nu\text{NH}$ ); 3150-3100 ( $\nu =\text{CH}$ ); 2980-2860 ( $\nu\text{CH}_3, \text{CH}$ ); 1665 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1211 ( $\nu \text{C}=\text{S}$ )
12 е	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	S	3260-3220 ( $\nu\text{NH}$ ); 3100-3000 ( $\nu =\text{CH}$ ); 2930-2860 ( $\nu\text{CH}_3, \text{CH}$ ); 1663, 1668 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1125 ( $\nu \text{C}=\text{S}$ ); 765, 850 ( $\delta =\text{CH}$ )
13 а	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	—	S	3320-3300 ( $\nu\text{NH}$ ); 3100-3000 ( $\nu =\text{CH}$ ); 2860 ( $\nu \text{CH}$ ); 1660 ( $\delta \text{NH}$ ); 1640, 1580, 1560 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1210 ( $\nu \text{C}=\text{S}$ ); 760, 830 ( $\delta =\text{CH}$ )
13 б	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	—	S	3300-3280 ( $\nu\text{NH}$ ); 3100-3020 ( $\nu =\text{CH}$ ); 2880 ( $\nu \text{CH}$ ); 1650 ( $\delta \text{NH}$ ); 1600, 1580, 1560 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1196 ( $\nu \text{C}=\text{S}$ ); 820 ( $\delta =\text{CH}$ )
14 а	—	—	H	S	3280 - 3200 ( $\nu\text{NH}$ ); 3100 ( $\nu =\text{CH}$ ); 2960-2830 ( $\nu\text{CH}_2, \text{CH}$ ); 1690 ( $\nu \text{C}=\text{C}$ ); 1560, 1510 ( $\nu \text{C}=\text{CFu}$ ); 1470, 1360 ( $\delta\text{CH}_2, \text{CH}$ ); 1190 ( $\nu \text{C}=\text{S}$ ); 708 ( $\delta\text{C}=\text{S}$ )

Таблица 3.1.1. Продолжение

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
14 б	—	—	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	S	3280 - 3200 ( $\nu$ NH); 3100 ( $\nu$ =CH); 2960-2830 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1690 1625, 1590, ( $\nu$ C=C); 1560, 1510 ( $\nu$ C=CFu); 1470, 1360 ( $\delta$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1190 ( $\nu$ C=S); 700 ( $\delta$ C=S)
15 а	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	S	3285-3200 ( $\nu$ NH); 3100, 3060 ( $\nu$ =CH); 2950-2820 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1620, 1580 ( $\nu$ C=C); 1520 ( $\delta$ NH); 1203 ( $\nu$ C=S); 690 ( $\delta$ =CH); 706 ( $\delta$ C=S)
15 б	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-Br	—	—	S	3280 - 3200 ( $\nu$ NH); 3100 ( $\nu$ =CH); 2960-2830 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1690, 1625, 1590, ( $\nu$ C=C); 1560, 1510 ( $\nu$ C=CFu); 1470, 1360 ( $\delta$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1190 ( $\nu$ C=S); 740 ( $\nu$ CBr); 711 ( $\delta$ C=S)
15 в	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-OCH <sub>3</sub>	—	—	S	3280-3220 ( $\nu$ NH); 3100, 3060, 3050 ( $\nu$ =CH), 2970-2830 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1600, 1580 ( $\nu$ C=C); 1525 ( $\delta$ NH); 1210 ( $\nu$ C=S); 860 ( $\delta$ =CH <sub>пара</sub> ); 700 ( $\delta$ C=S)
15 г	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-NO <sub>2</sub>	—	—	S	3200-3180 ( $\nu$ NH); 3100, 3060, 3050 ( $\nu$ =CH); 2960-2840 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1620, 1600, 1580 ( $\nu$ C=C); 1550, 1520 ( $\delta$ NH); 1230 ( $\nu$ C=S); 860, 800, 680 ( $\delta$ =CH <sub>мета</sub> ); 700 ( $\delta$ C=S)
15 д	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	S	3280 - 3200 ( $\nu$ NH); 3100 ( $\nu$ =CH); 2960-2830 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1690, 1625, 1590, ( $\nu$ C=C); 1560, 1510 ( $\nu$ C=CFu); 1470, 1360 ( $\delta$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1190 ( $\nu$ C=S); 700 ( $\delta$ C=S)
15 ж	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	—	—	S	3300 ( $\nu$ NH); 3100, 3050, 3020 ( $\nu$ =CH); 2960-2840 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1590, 1575 ( $\nu$ C=C); 1520, 1540 ( $\delta$ NH); 702 ( $\delta$ C=S); 1217 ( $\nu$ C=S)
15 з	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	—	—	S	3280-3220 ( $\nu$ NH); 3100, 3060, 3050 ( $\nu$ =CH), 3100 ( $\nu$ CHTi); 2970-2830 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ,CH); 1600, 1580 ( $\nu$ C=C); 1525 ( $\delta$ NH); 1210 ( $\nu$ C=S); 860 ( $\delta$ =CH <sub>пара</sub> ); 695 ( $\delta$ C=S)



Таблица 3.1.2.

ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  - спектры функционально замещенных дигидропиримидинов и гексагидрохиназолинов 12 – 15

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д., $\text{CDCl}_3$	
12 а	CH <sub>3</sub>	H	H	S	1.81 2.05 4.85 5.03 6.12-6.20 7.33	с 3H CH <sub>3</sub> с 2H NH уш. с 1H CH-N= уш. с 1H =CH- м 2H $\beta$ -Fu уш. с 1H $\alpha$ -Fu
12 б	CH <sub>3</sub>	H	H	O	1.76 2.11 1.71 4.89 6.12-6.20 7.33	с 3H CH <sub>3</sub> с 2H NH уш. с 1H CH-N= уш. с 1H =CH- м 2H $\beta$ -Fu уш. с 1H $\alpha$ -Fu
12 в	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	O	1.28 5.12 5.15 6.32 7.12 7.30-7.72	с 2H NH с 1H CH-N= с 1H =CH- уш. с 2H $\beta$ -Fu уш. с 1H $\alpha$ -Fu м 5H Ph
12 г	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	S	1.72 4.98 5.18 6.28 7.15 7.33-7.68	с 2H NH с 1H CH-N= с 1H =CH- уш. с 2H $\beta$ -Fu уш. с 1H $\alpha$ -Fu м 5H Ph
12 д	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	$\beta$ - нафтил	S	2.05 4.82 5.49 6.12-6.20 7.33 7.23-7.58	с 1H NH уш. с 1H CH-N= уш. с 1H =CH- м 2H $\beta$ -Fu уш. с 1H $\alpha$ -Fu м 5H Ph
12 е	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	S	1.71 9.36, 8.85 4.82 6.35, 6.25 7.28 7.30-7.52	с 3H CH <sub>3</sub> с 2H NH с 1H C-NH с 2H $\beta$ -Fu с 1H $\alpha$ -Fu м 5H Ph
13 а	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	—	S	4.59 6.31-6.85 6.82-7.46 7.71, 8.0	с 1H (CH) м 3H (=CH) м 8H(Ar,Fu) 2H(NH)*
13 б	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .p- N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	—	S	4.59 2.83 6.31-6.85 6.82-7.46 7.71. 8.0	с 1H (CH) с 6H CH <sub>3</sub> м 3H (=CH) м 8H(Ar,Fu) 2H(NH)*
14 а	—	—	H	S	1.48-2.36 5.06 6.24-6.69 7.26-7.744 7.0. 7.78	м 8H (CH <sub>2</sub> ) с 1H (CH) 3H Fu 3H Fu с 2H(NH)*

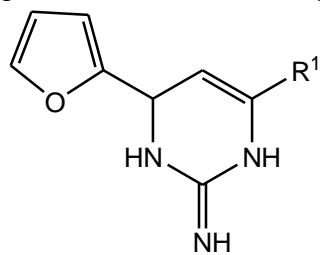
Таблица 3.1.2. Продолжение

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д., CDCl <sub>3</sub>	
14 б	—	—	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	S	1.48-2.36 5.06 6.24-6.69 7.26-7.744 6.82-7.46 7.0, 7.78	м 8H (CH <sub>2</sub> ) с 1H (CH) 3H Fu 3H Fu м 7H(Ar) с 1H(NH)*
15 а	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	S	1.33-2.55 4.92 6.66 6.50-7.74 7.71, 8.0	м 6H(CH <sub>2</sub> ) с 1H (CH) с 1H (=CH) м 8H(Ar,Fu) 2H(NH)*
15 б	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-Br	—	—	S	1.33-2.55 4.92 6.66 6.50-7.74 7.71, 8.0	м 6H(CH <sub>2</sub> ) с 1H (CH) с 1H (=CH) м 8H(Ar,Fu) 2H(NH)*
15 в	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-OCH <sub>3</sub>	—	—	S	1.40-2.72 3.82 4.99 6.60-7.58 7.92	м 6H(CH <sub>2</sub> ) с 3H (OCH <sub>3</sub> ) с 1H (CH) 8H(Ar,Fu=CH) с 2H(NH)
15 г	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-NO <sub>2</sub>	—	—	S	1.10-2.33 5.02 7.0 7.33-7.59 9.06;9.24;	м 6H(CH <sub>2</sub> ) с 1H (CH) с 1H (=CH) м 7H(Ar,Fu) с 2H(NH)*
15 д	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	S	1.33-2.55 2.83 4.92 6.66 6.50-7.74 7.71, 8.0	м 6H(CH <sub>2</sub> ) м 6H(CH <sub>3</sub> ) с 1H (CH) с 1H (=CH) м 8H(Ar,Fu) 2H(NH)*
15 ж	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	—	—	S	1.38-2.44 5.0 6.64 6.78-6.98 7.22-7.58 8.1;8.42;	м 6H(CH <sub>2</sub> ) с 1H (CH) с 1H (=CH) м 4H(β-Fu) м 2H(α-Fu) с 2H(NH)*
15 з	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	—	—	S	1.38-2.44 5.3 6.64 6.78-6.98 7.22-7.58 8.1;8.42;	м 6H(CH <sub>2</sub> ) с 1H (CH) с 1H (=CH) м 4H(β-Fu, Thiоfen) м 2H(α-Fu Thiоfen) с 2H(NH)*
12 е	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	S	127.0 128.0 130.0 131.0 134,5 129.4 16.3 173.5 53.8 142.5 111.2 106.7 152.6	CH (Ar) CH (Ar) CH (Ar) CH (Ar) =C-CH <sub>3</sub> =C-Ar CH <sub>3</sub> C (tioamide) CH CH (Fu) CH (Fu) CH (Fu) CH (Fu)

\*сигнал исчезает при добавлении D<sub>2</sub>O

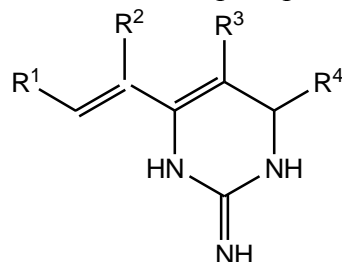
### 3.2. ИК, ЯМР $^1\text{H}$ спектры фурил(фурфурилиден)-2-иминодигидропиримидинов и –гексагидрохиназолинов

В данном разделе приводятся спектральные характеристики 4-фурил-2-иминодигидропиримидинов **16 а, б** и 4-фурфурилиден-2-иминодигидропиримидинов **17 а-в**:



**16 а,б**

16:  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$  (а),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (б);

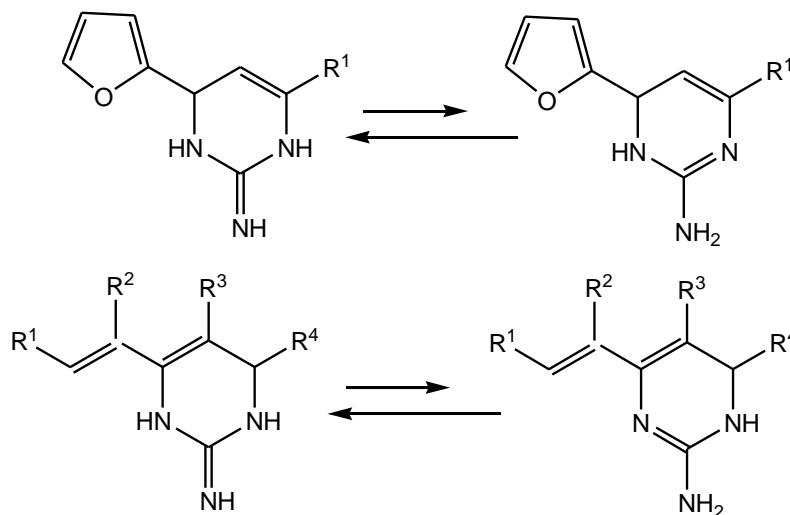


**17 а-в**

17:  $\text{R}^1 = \alpha\text{-Fur}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$  (а);  
 $\text{R}^1 = \alpha\text{-Fur}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-N}(\text{CH}_3)_2$  (б);  
 $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 + \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_4$  (в).

Наличие в структуре соединений **16,17** трёх азот- водород содержащих группировок и возможность проявления прототропной таутомерии требует тщательного анализа спектральных данных с целью отнесения к определённой таутомерной форме.

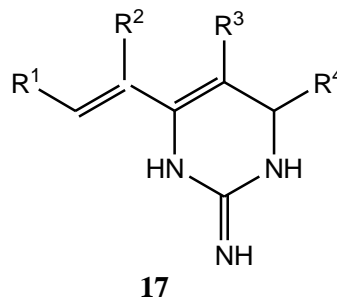
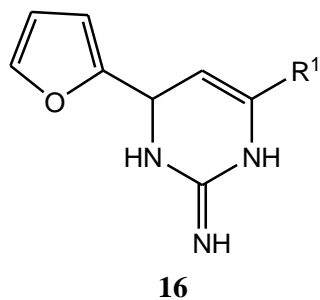
В высокочастотной области ИК-спектров соединений **16 а,б, 17 а,б** наблюдаются интенсивные полосы поглощения обусловленные валентными колебаниями вторичных amino- и иминогрупп, имеющие характеристичный единый максимум без расщепления в области  $3360\text{-}340\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие двух полос поглощения, или расщепления полосы с образованием двух и более максимумов или плеча свидетельствует о том, что иминогидропиримидины **16 а,б, 17 а,б** иминогидрохиназолин **17** в твердом состоянии исключительно в иминной форме с экзоциклической азт-углерной кратной связью:



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  2-иминодигидропиримидинов **16** и 2-иминогексагидрохиназолинов **17** характеристичны синглетные сигналы протонов при атомах азота гетероцикла (1,982,19 м.д) и иминогруппы (7,61-7,91 м.д), сигналы винильных протонов, резонирующих в случае дигидропиримидинов **16** в интервале (5,58 -5,65 м.д.), а гексагидрохиназолинов ( 7 в более слабopольной области спектра (6.54-6.96 м.д.) Протоны фуранового кольца дают отдельные сигналы в области в области 6.09-7.59 м.д., причем, для дигидропиримидинов **16** характерно наличие дублетного сигнала ( $J_i$  3-4 Гц), а для иминогексагидрохиназолинов **17** наблюдается уширенный синглет. Спектральные характеристики соединений **16, 17** представлены в табл. 3.2.1, 3.2.2.

Таблица 3.2.1.

ИК спектры 2-имино - дигидропиримидинов и 2-имино - гексагидрохиназолинов  
16, 17



Соединение	R <sup>1</sup>	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
<b>16 а</b>	CH <sub>3</sub>	3398 ( $\nu$ NH); 3165-3132 ( $\nu$ =CH); 2920-2835( $\nu$ CH <sub>3</sub> ,CH); 1670 ( $\nu$ C=C).
<b>16 б</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3382 ( $\nu$ NH); 3075 -3009 ( $\nu$ =CH); 2910-2876 ( $\nu$ CH <sub>3</sub> ,CH); 1685 ( $\nu$ C=C).
<b>17 в</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3419 -3405 ( $\nu$ NH); 3117-3085 ( $\nu$ =CH); 1669,1677 ( $\nu$ C=C); 760,825 ( $\delta$ =CH).
<b>17 г</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3395-3390 ( $\nu$ NH); 3123-3095 ( $\nu$ =CH); 1655,1673 ( $\nu$ C=C); 762,823 ( $\delta$ =CH); 1654 ( $\delta$ NH).
<b>17 д</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3386-3364 ( $\nu$ NH); 3151-3123 ( $\nu$ =CH); 2976 - 2859 ( $\nu$ CH <sub>3</sub> ,CH); 1668 ( $\nu$ C=C).

Таблица 3.2.2.

ЯМР спектры 2-имино-дигидропиримидинов и 2-имино-гексагидрохиназолинов  
16, 17

Соединение	R <sup>1</sup>	ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д.	CDCl <sub>3</sub>
16 а	CH <sub>3</sub>	1.75 2.21 7.91 5.65 4.83 6.27 6.09 7.33	с 3H CH <sub>3</sub> с 2H, NH с 1H =NH с 1H =CH- с 1H CH-N- д 1H β-Fu (J=4 Гц) д 1H β-Fu (J=4 Гц) с 1H α-Fu
16 б	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.52-7.31 2.19 7.85 5.58 4.83 6.13 6.15 7.36	м 5H Ph с 2H, NH с 1H =NH с 1H =CH- с 1H CH-N- д 1H β-Fu (J=4 Гц) д 1H β-Fu (J=4 Гц) с 1H α-Fu
17 в	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.59 1.98 7.79 6.91-6.54 6.52 6.31 7.78 7.31-7.06	с 1H CH-N- с 2H, NH с 1H =NH 3H (=CH) уш с 1H β-Fu уш с 1H β-Fu с 1H α-Fu м 5H(Ar)
17 г	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> p- N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.48 2.85-2.87 2.01 7.65 6.89-6.56 6.43 6.39 7.53 7.51-7.59	с 1H CH-N- м 6H(CH <sub>3</sub> ) с 1H, с 1H NH с 1H =NH 3H (=CH) 1H β-Fu 1H β-Fu с 1H α-Fu м 4H(Ar)
17 д	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.54 2.13 1.75-1.95 7.61 6.96-6.59 7.25-7.13	с 1H CH-N- с 2H NH м 6 H CH <sub>2</sub> с 1H =NH 3H (=CH) м 10 H(Ar)

### 3.3. Примеры ИК, ЯМР $^1\text{H}$ спектров

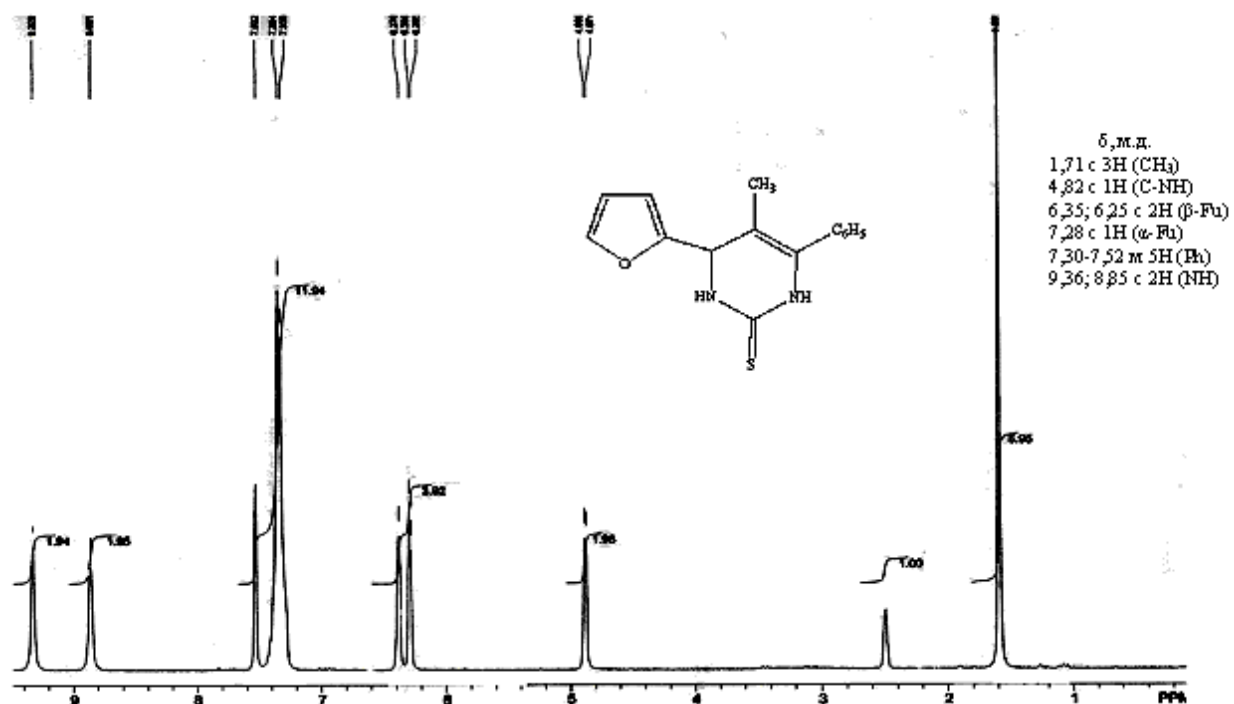


Рис.3.3.1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  4-( $\alpha$ -фурил)-5-метил-6-фенил-3,4-дигидро-(1 Н) пиримидин-2-тиона **12 e** (Bruker MSL 400D, DMSO D<sub>6</sub>)

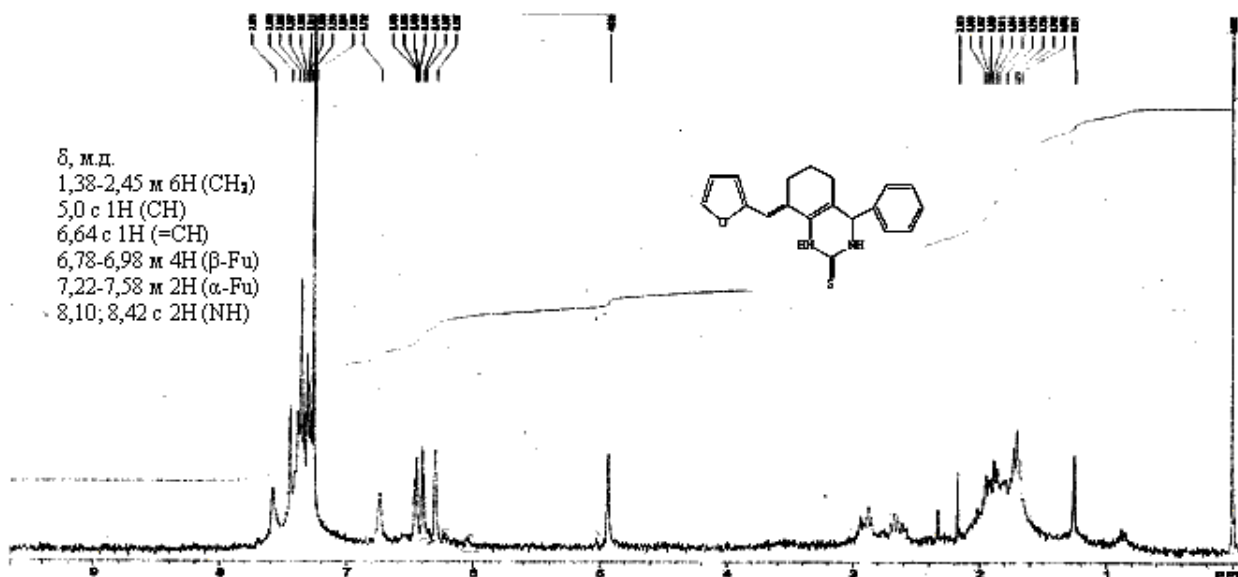


Рис.3.3.2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  8-Фурфуриден-4-фенил-3,4,5,6,7,8-тетрагидро-(1H)-хиназолин-2-тиона **15 ж** (Bruker MSL 400D, CDCl<sub>3</sub>)

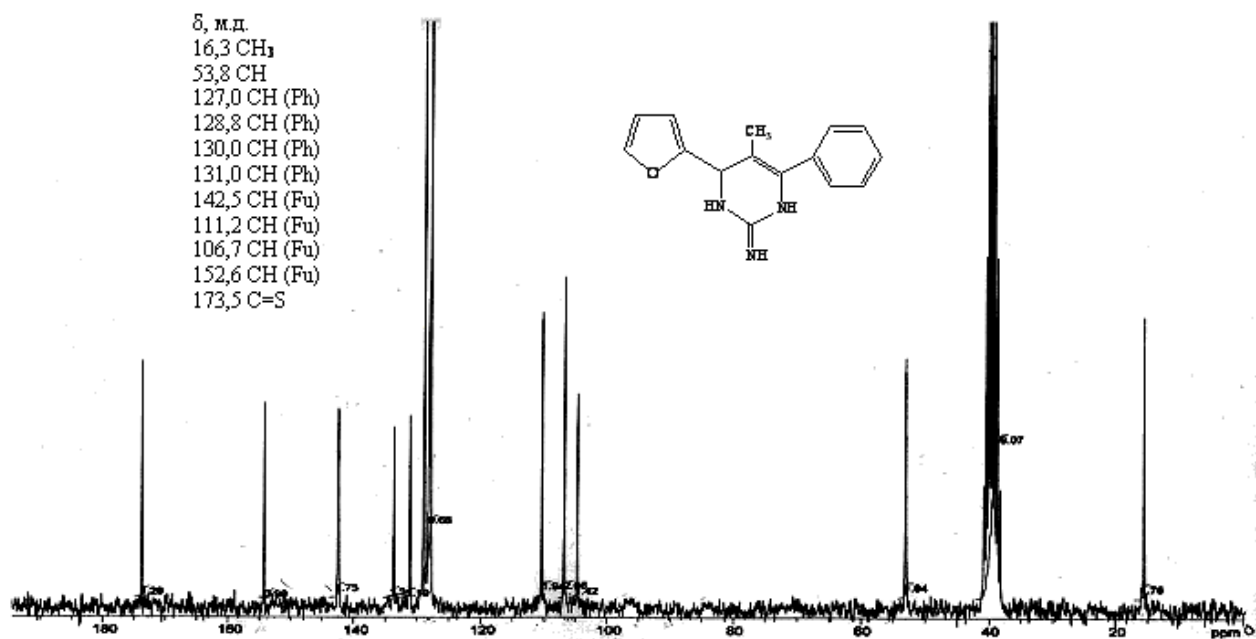


Рис. 3.3.3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  4-( $\alpha$ -фурил)-5-метил-6-фенил - 3, 4-дигидро-(1 Н) пиримидин-2-тиона **12 e** (Bruker MSL 400D, DMSO)

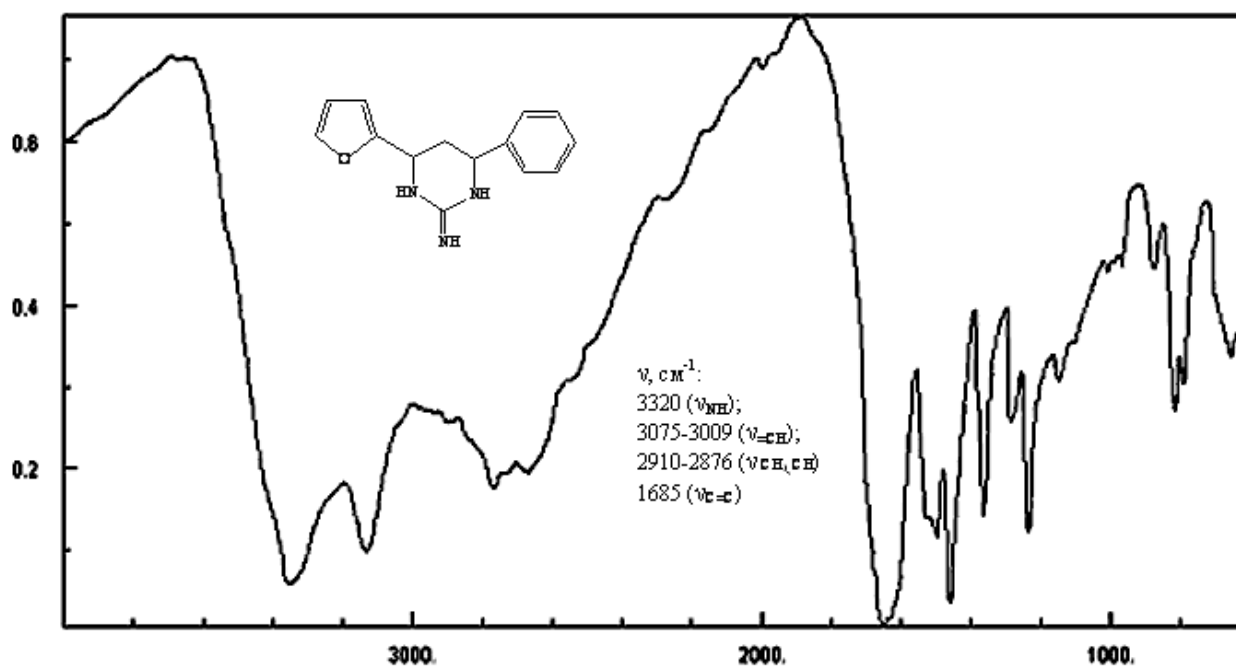


Рис.3.3.4. ИК спектр 4-( $\alpha$ -фурил)-6-фенил-3, 4-дигидро-(1Н) -2-имин-пиримидина **16 б** (ФМС 1201, таблетки KBr)

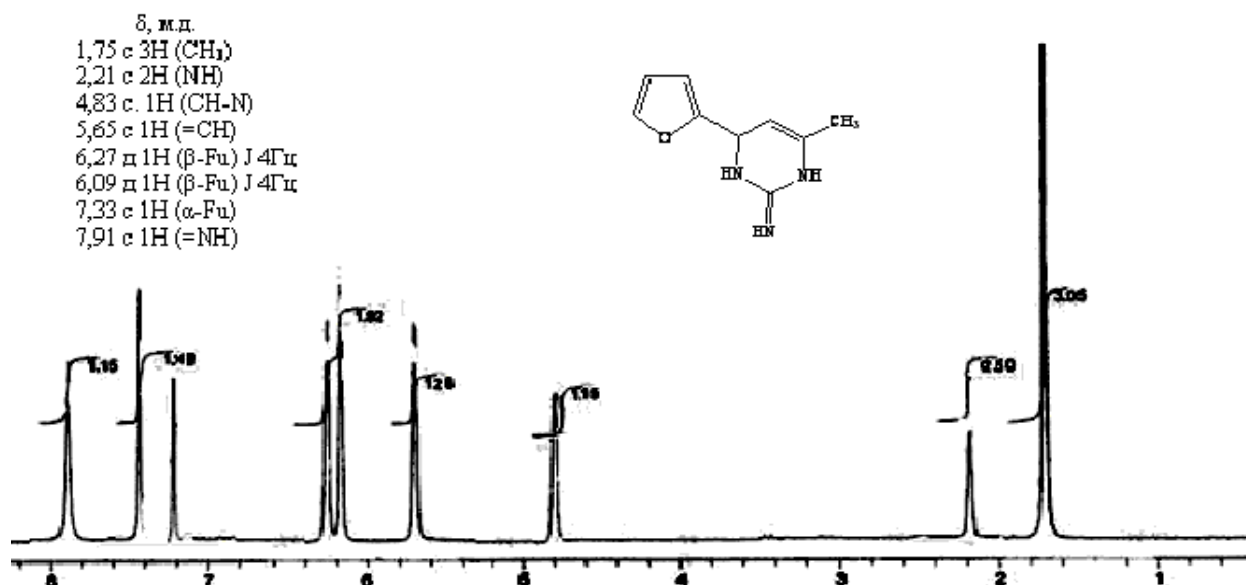
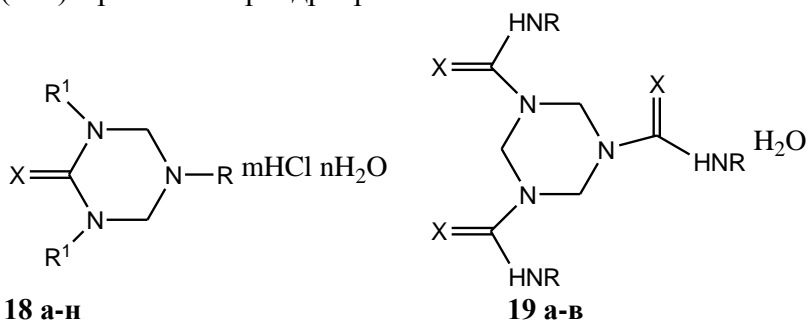


Рис.3.3.5. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 4-( $\alpha$ -фурил)-6-метил-3,4-дигидро-(1H) пиридин-2-имина **16 а** (Bruker MSL 400D, CDCl<sub>3</sub>)

### 3.4. ИК, ЯМР<sup>1</sup>H спектры пергидро-1,3,5-триазин-(ти)онов и пергидро-1,3,5-триазинов

Ниже представлены спектральные характеристики 5-замещенных пергидро-1,3,5-триазин-2-онов (**18 а-д**), 1,3,5-триазин-2-тионов (**18 е-к**), 2-имино-пергидро-1,3,5-триазинов (**18 л-н**), 1,3,5-три(тио)карбамоилпергидротриазинов **19 а-в**:



**18 а-н**  
 $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{ТГФ-}\alpha\text{-Alk}, \text{Fur-}\alpha\text{-CH}_2, \text{NH}_2, \text{C}_8\text{H}_{11}$ .  
 $R^1 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ;  
 $X = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$ ;  $m = 0, 1$ ;  $n = 0, 3$ .

В ИК спектрах 1,3,5-пергидротриазинов **18 а-н** присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний ароматических и алифатических заместителей. Для соединений **18 а-д** характерной является интенсивная полоса  $\nu$  CO (1670 - 1660 см<sup>-1</sup>). В спектрах пергидротриазинтионов **18 е-к** наблюдается полоса  $\nu$  C=S в тиоамидах (1250-1050 см<sup>-1</sup>). Гидрохлориды **18 а-г, е, ж, л, м** имеют интенсивное поглощение в области  $\nu$  N<sup>+</sup>HR с максимумами 2700, 2420, 2360, 2220 см<sup>-1</sup>. Для 2-иминопергидро-1,3,5-триазино в характеристичными являются полосы валентных колебаний фрагмента =N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>, для которого в высокочастотной области проявляются ряд полос в интервале 3400-3100 см<sup>-1</sup>, а также полосы слабой интенсивности, относящиеся к колебанию связи C-S (700 см<sup>-1</sup>). В спектрах ПМР соединений **18-19** наиболее характеристичными являются синглетные сигналы метиленовых протонов гетерокольца (NCH<sub>2</sub>N, 4.40-4.85 м.д.), а также наличие двух групп мультиплетных сигналов в области ароматических протонов (6,70-6,85 м.д., 7,15-7,74 м.д.) [7,9].

Сведения о спектральных характеристиках соединений **18, 19** представлены в табл. 3.4.1, 3.4.2.





Таблица 3.4.1. Продолжение

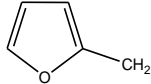
Соединение	R <sup>1</sup>	R	m	n	X	$\nu, \text{см}^{-1}$
18 к	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		0	0	S	3165 ( $\nu$ C-H Фуран); 3053, 3027 ( $\nu$ =CH); 2971, 2930, 2885, 2853 ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ); 2729, 2417, 2240 ( $\nu$ <sup>+</sup> NH); 1621, 1550 ( $\nu$ C=C); 1042 ( $\nu$ C=S); 1462, 1418, 1352, 1324 ( $\delta$ = CH <sub>2</sub> ); 1435 ( $\delta$ = CH);
18 л	H	CH <sub>3</sub>	1	0	NH	3450-3280 с макс. 3400, 3200( $\nu$ <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 2700-2250 с макс. 2680, 2700, 2300(<math>\nu</math><sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>); 2500-2325 с макс. 2480, 2280, 2220(<math>\nu</math><sub>C=NH<sup>+</sup></sub>); 2940, 2960(<math>\nu</math><sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub></sub>); 1580, 1630(<math>\delta</math><sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH</sub>); 1450, 1380, 1320(<math>\delta</math><sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub></sub>);</sub></sub>
18 м	H	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	0	NH	3400-3250 с макс. 3350, 3270, 3180( $\nu$ <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> ); 2750-2200 с макс. 2550, 2400, 2340 ( $\nu$ <sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> ); 2500-2350 с макс. 2580, 2450, 2320( $\nu$ <sub>C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> ); 2940, 2860, 2880( $\nu$ <sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub></sub> ); 1735( $\nu$ <sub>C=O, C.J. ЭФ.</sub> ); 1435, 1380( $\delta$ <sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub></sub> ); 1560, 1590 ( $\delta$ <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> ); 1150 ( $\nu$ <sub>C-O-C</sub> );
18 н	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	1	NH	3450-3260 с макс. 3400, 3230( $\nu$ <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> ); 2700-2250 с макс. 2650, 2440, 2360( $\nu$ <sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> ); 2500-2300 с макс. 2440, 2360 ( $\nu$ <sub>C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> ); 3060, 3000 ( $\nu$ =CH); 2960, 2870( $\nu$ <sub>CH<sub>2</sub></sub> ); 1560, 1590( $\delta$ <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH</sub> ); 1625( $\nu$ <sub>C=N</sub> ); 1430, 1380( $\delta$ <sub>CH<sub>2</sub></sub> ); 770, 700( $\delta$ =CH)
19 а	—	H	-	1	O	3600-3150 с макс 3400, 3320, 3180 ( $\nu$ <sub>acc NH<sub>2</sub>, V<sub>acc OH</sub></sub> ); 2980. 2920. 2860. 2780 ( $\nu$ <sub>CH<sub>2</sub></sub> ); 1663 ( $\nu$ <sub>C=O</sub> ); 1580, 1600( $\delta$ <sub>OH, NH<sub>2</sub></sub> ); 1420, 1380, 1340 ( $\delta$ <sub>CH<sub>2</sub></sub> ); 850, 650( $\delta$ <sub>OH, NH<sub>2</sub></sub> )
19 б	—	H	-	1	S	3500-3150 с макс. 3420, 3220 ( $\nu$ <sub>accNH, V<sub>accOH</sub></sub> ); 3100, 3080( $\nu$ =CH); 2960, 2920, 2870, 2840, 281 ( $\nu$ <sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub></sub> ); 1650, 1580 ( $\delta$ <sub>OH, NH<sub>2</sub></sub> ); 1625 ( $\nu$ <sub>C=C</sub> ); 1450, 1380 ( $\delta$ <sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub></sub> ); 1150( $\nu$ <sub>C=S</sub> ); 800, 770, 685 ( $\delta$ =CH)
19 в	—	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	-	1	S	3500-3060 с макс. 3460, 3380, 3160( $\nu$ <sub>accNH, V<sub>accOH</sub></sub> ); 3080, 3060( $\nu$ =CH); 2930, 2860( $\nu$ <sub>CH<sub>2</sub></sub> ); 1650, 1585( $\delta$ <sub>OH, NH<sub>2</sub></sub> ); 1600( $\nu$ <sub>C=C</sub> ); 1180( $\nu$ <sub>C=S</sub> ); 1375( $\delta$ <sub>CH<sub>2</sub></sub> ); 1160( $\nu$ <sub>C=S</sub> ); 850, 780, 960( $\delta$ =CH)

Таблица 3.4.2.

Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н пергидро - 1,3,5-триазинов 18,19

Соединение						ЯМР <sup>1</sup> Н, м.д., DMSO-d <sub>6</sub>
<b>18 в</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	2	O	1.24 м 3H CH <sub>3</sub> 2.11 кв 2H CH <sub>2</sub> 3.92 с 2 HN - CH <sub>2</sub> - CO 4.40 с 2H N-CH <sub>2</sub> -N 4.44 с 2H N-CH <sub>2</sub> -N 4.75-5.18 м H <sub>2</sub> O 6.78-7.34 м 10H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>18 е</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1	0	S	1.05 с 3H (NH) 1.63 с 3H (CH <sub>3</sub> -N) 4.34 с 4H (-CH <sub>2</sub> -N)
<b>19 а</b>	-	H	-	1	O	2.36 с 6H (N-CH <sub>2</sub> -) 6.06 уш. с. 2H (H <sub>2</sub> O) 8.21 уш. с 6H (NH <sub>2</sub> )
<b>19 б</b>	-	H	-	1	S	3.61 с 6H (N-CH <sub>2</sub> -) 6.15 уш. с. 2H (H <sub>2</sub> O) 9.51 уш. с 6H (NH <sub>2</sub> )
<b>19 в</b>	-	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	-	1	S	12.49 уш. с 3H (NHC=S) 2.15 с 18H (CH <sub>3</sub> -Ar) 5.42 с 6 H (N-CH <sub>2</sub> -) 6.03 с 2H (H <sub>2</sub> O) 679-6.87 м 9H (Ar)

### 3.5. Примеры ИК, ЯМР $^1\text{H}$ спектров

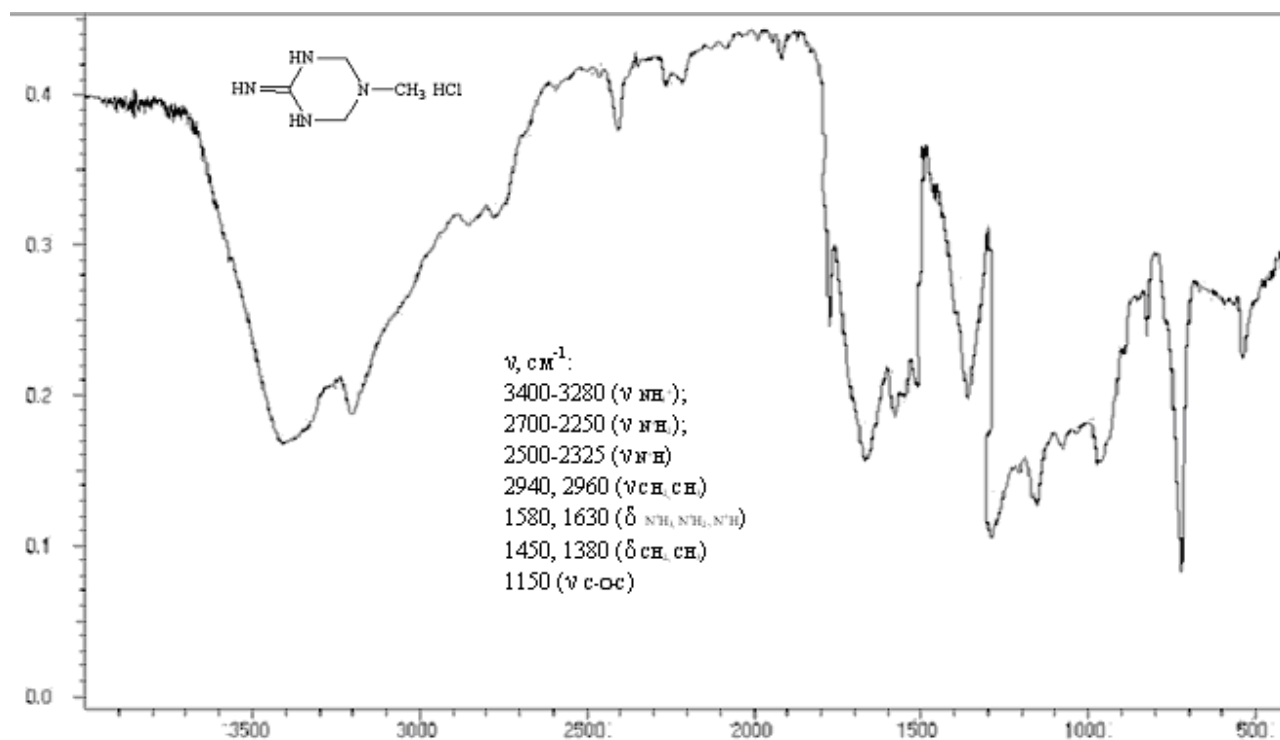


Рис. 3.5.1. ИК спектр гидрохлорида 2-имино-5-метилгексагидро-1,3,5-триазина **18 л** (ФСМ 1201, таблетки KBr)

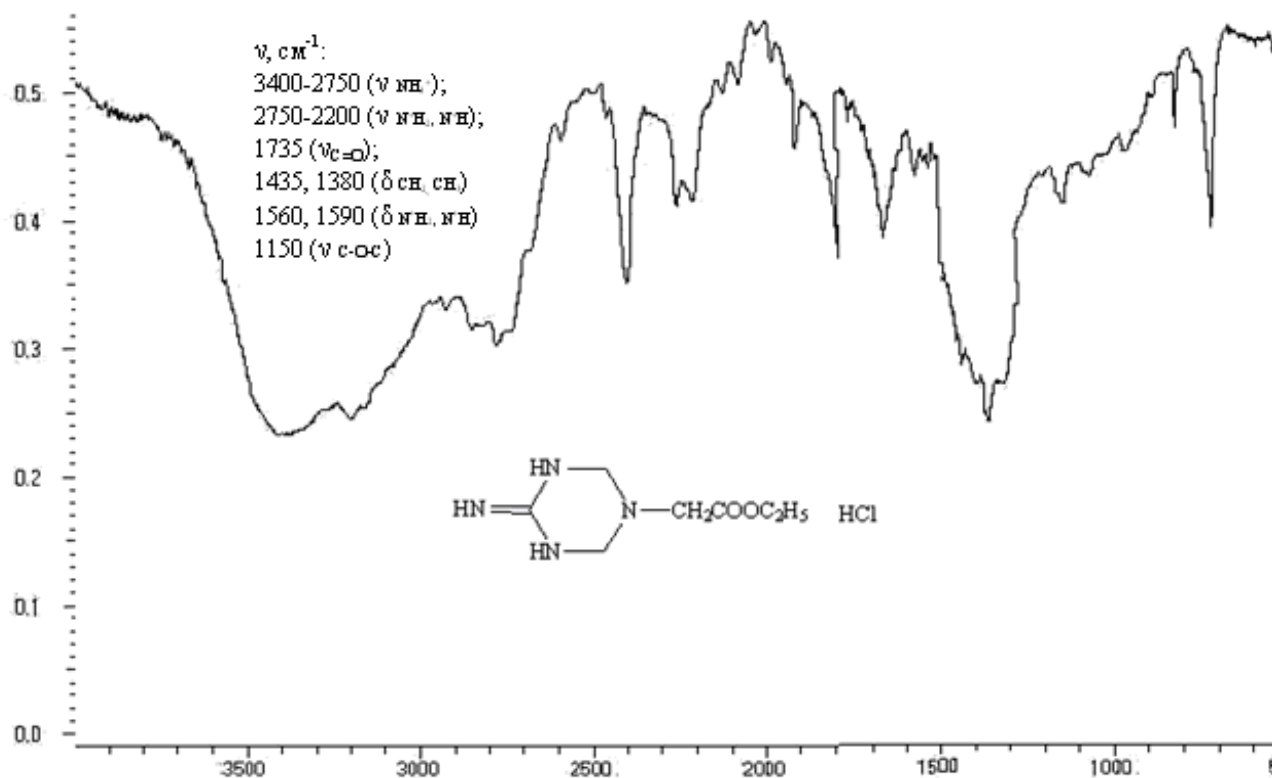


Рис.3.5.2.ИК спектр гидрохлорида 2-имино-5-[2'-оксо-2'-этоксиэтил-1']-гексагидро-1,3,5 - триазина (**18м**) (ФСМ 1201, таблетки KBr)

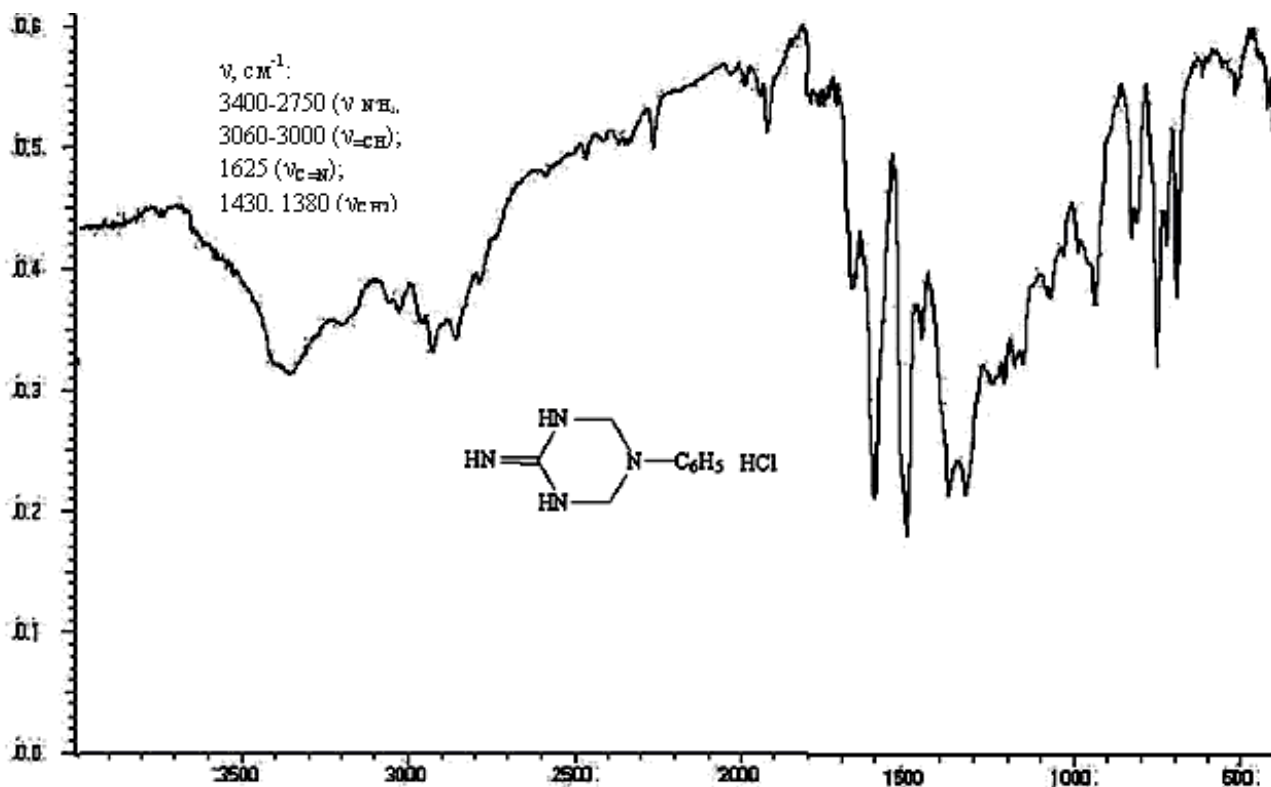


Рис.3.5.3. ИК спектр гидрохлорида 2-амино-5-фенилгексагидро-1,3,5-триазина (18 н)  
(ФСМ 1201, таблетки KBr)

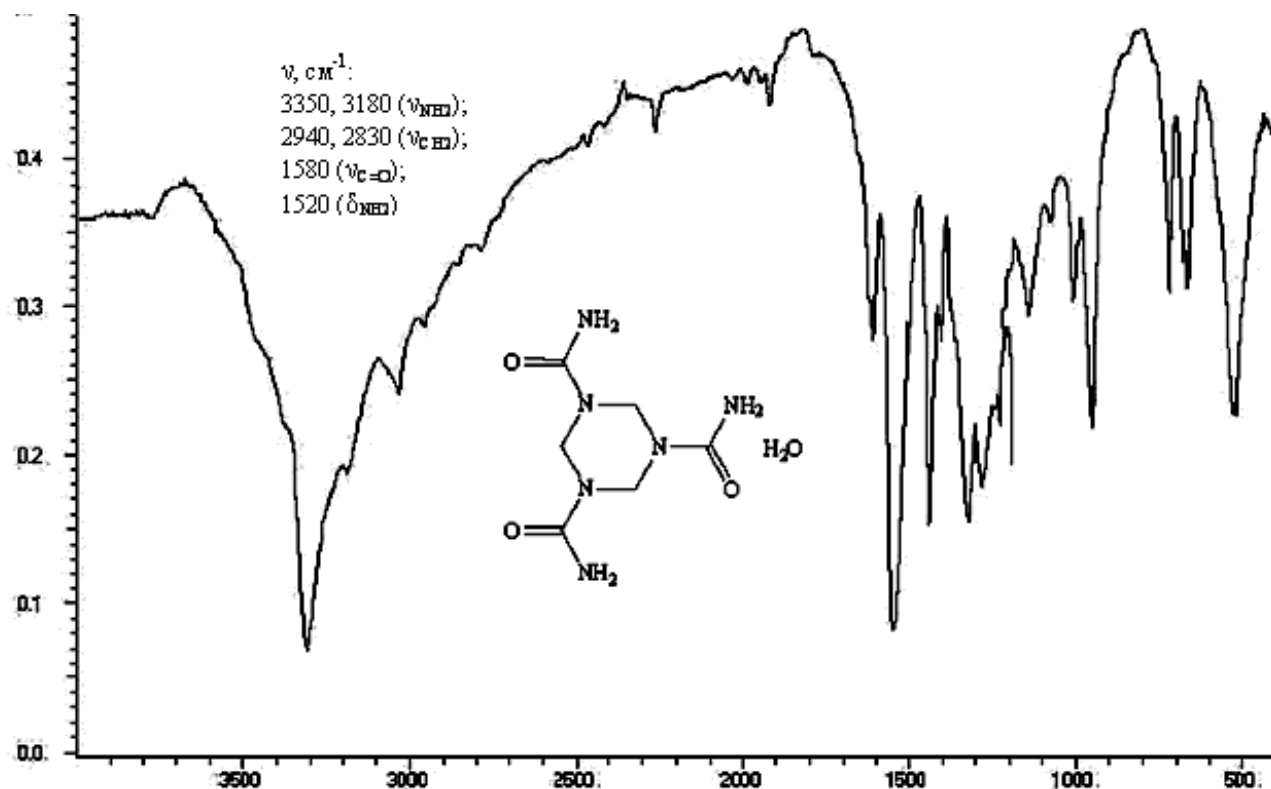


Рис.3.5.4. ИК спектр гидрата 1,3,5-трикарбамоилгексагидротриазина (19 а)  
(ФСМ 1201, таблетки KBr)

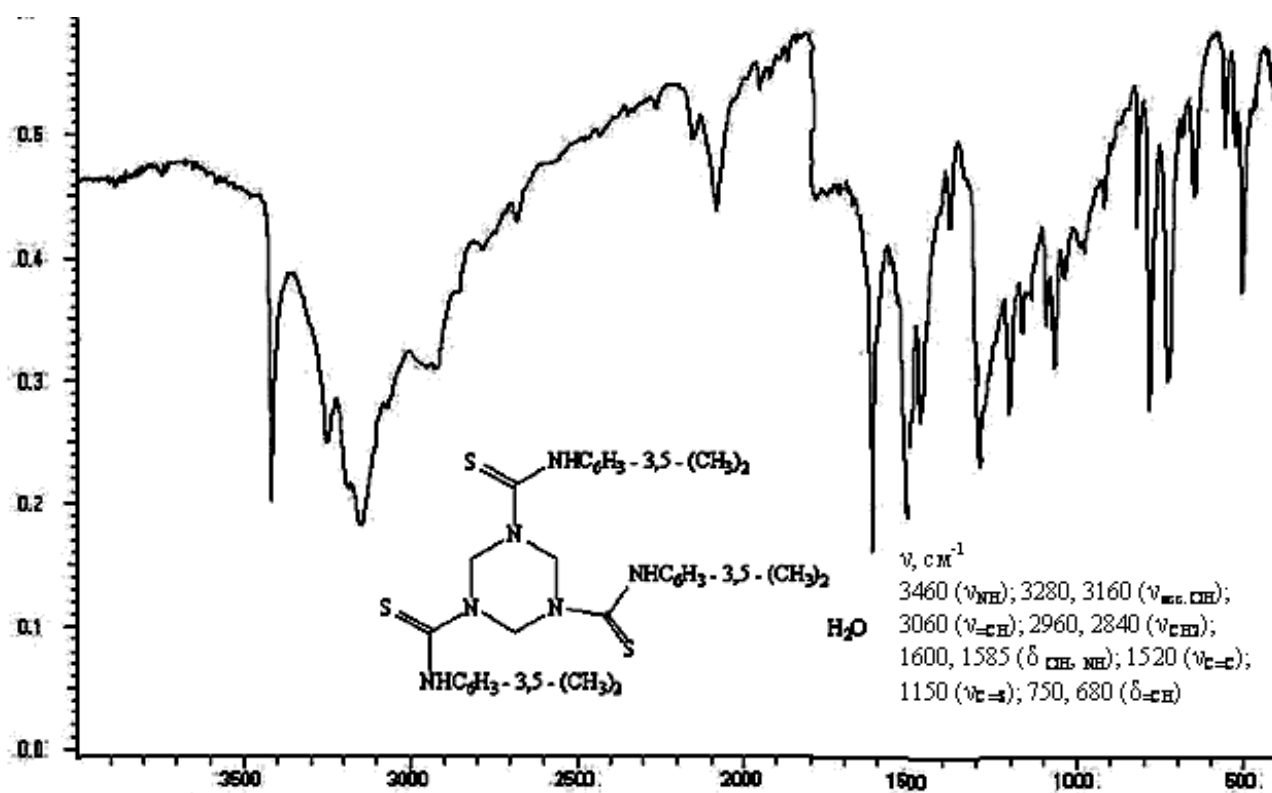


Рис. 3.5.5. ИК спектр гидрата 1,3,5-трииокарбамоил-N-[2',6'-диметилфенил]-гексагидротриазина (19 в) (ФСМ 1201, таблетки KBr)

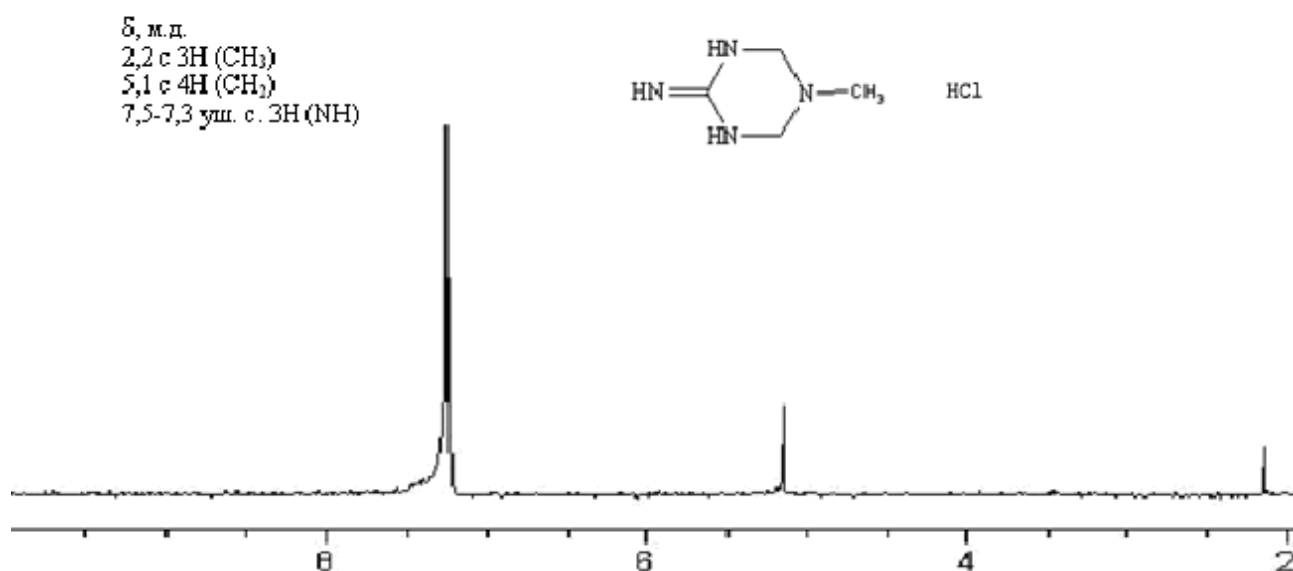


Рис.3.5.6.Спектр ЯМР<sup>1</sup>H гидрохлорида 2-имино-5-метилгексагидро-1,3,5-триазина (18 л) (Varian FT-80, CH<sub>3</sub>CN)

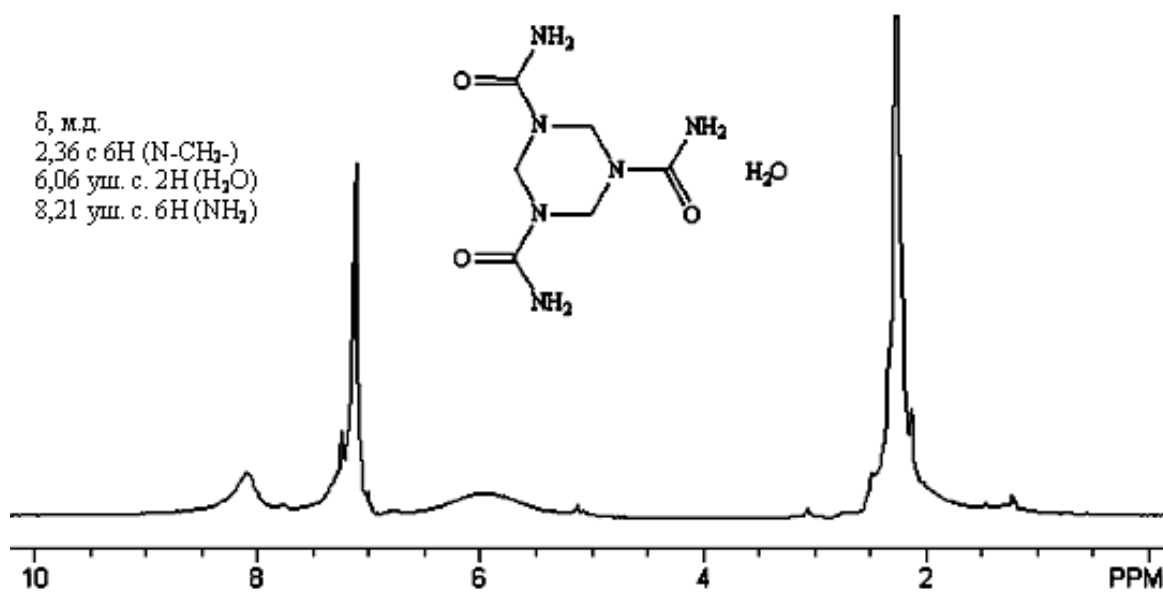


Рис.3.5.7.Спектр ЯМР<sup>1</sup>H гидрата 1,3,5-трикарбамоилгексагидротриазина (**19 а**) (Varian FT-80, CDCl<sub>3</sub>)

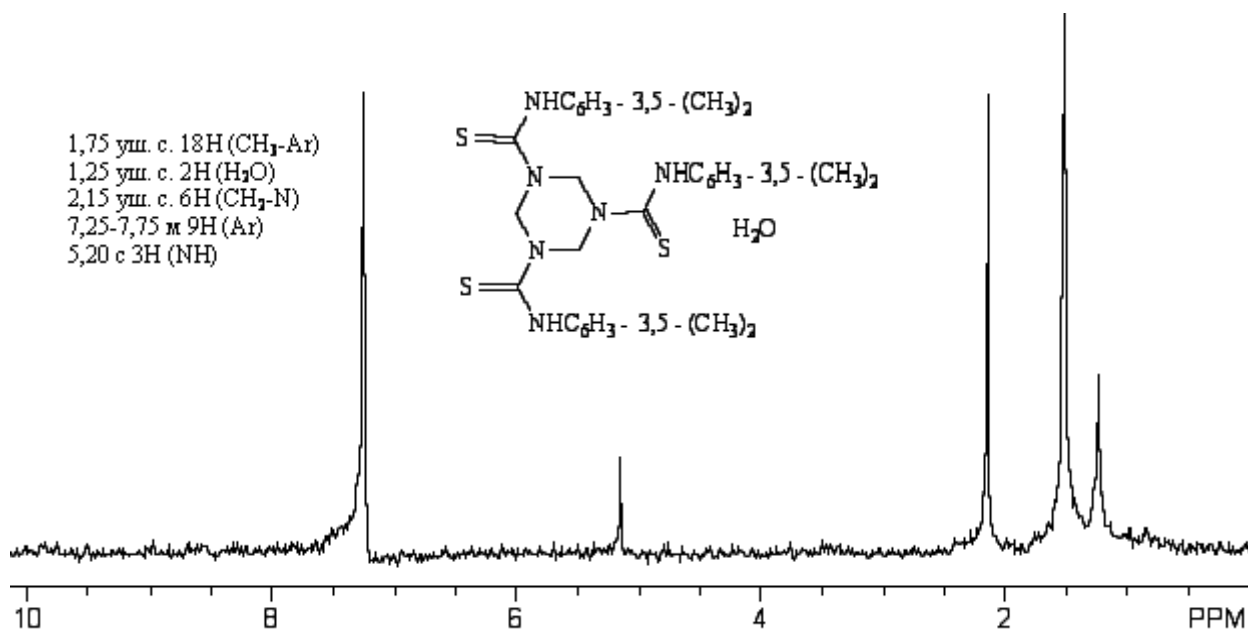


Рис.3.5.8.Спектр ЯМР<sup>1</sup>H гидрата 1,3,5-триотиокарбамоил-N-[2',6'-диметилфенил]-гексагидротриазина (**19 в**) (Varian FT-80, CDCl<sub>3</sub>)

## Литература

1. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерно-магнитному резонансу углерода – 13 для химиков-органиков.-М.: Мир, 1975, 75 с.
2. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР.М.: Мир, 1984, 478 с.
3. Норицина М.В., Клочкова И.Н., Сорокин Н.Н. Синтез и исследование геометрических изомеров 3-(5-алкил-2-пирролидил)-алканолов. ХГС. 1984. №12. С. 1641-1648.
4. Клочкова И.Н., Сорокин Н.Н., Норицина М.В. О реакции каталитического синтеза 2-пирролидилалканолов. ХГС. 1988. №8. С. 1058-1062.
5. Норицина М.В., Сорокин Н.Н., Клочкова И.Н. Исследования стереохимических особенностей оксиалкилпирролидинов методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С. ХГС. 1988. №9. С. 1201-1204.
6. Клочкова И.Н., Норицина М.В., Сорокин Н.Н. К механизму образования оксиалкилпирролидинов при каталитической гидрогенизации фурановых аминов. ХГС. 1990. №2. С. 177-187.
7. Клочкова И.Н. Восстановительное аминирование amino- и оксофуранов – перспективный метод синтеза гидрированных азолов и азинов. Известия саратовского университета. 2005. Т.48, №3, вып.1. С. 19-25.
8. Клочкова И.Н., Сазонов А.А. Синтез соединений 1,3,5-гексагидротриазинового 1,3,5-тетрагидротиадиазинового рядов с использованием тиокарбамидов. Известие вузов. Химия и химическая технология, 2005. Т.48, №3. С.106-108.
9. Клочкова И.Н., Воронов И.И., Аниськов А.А., Сазонов А.А., Французов А.А. Реакции циклоконденсации карбониеных соединений с тиокарбамидами и родственными системами. Известия Саратовского университета. 2006. Т.6. С. 34-41.



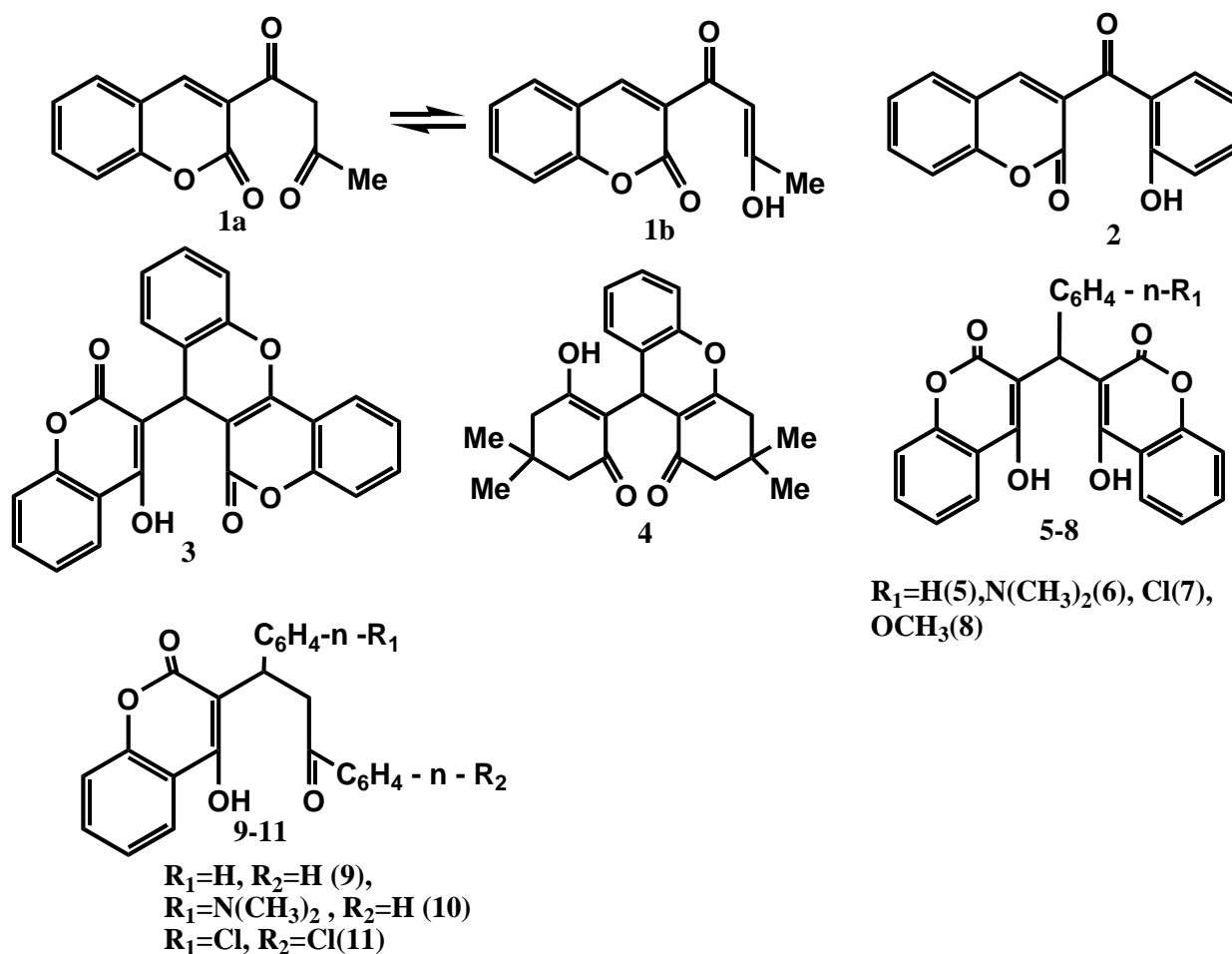
О.В. Федотова, А.Ю. Никишин, О.А. Григорьева

## Глава 2. Спектральные характеристики хроменонов, хроменоксантенонов, ксантенонов, пиранохроменов, хроменопиридинов и родственных веществ

### Оглавление

1. 3-R- Хромен-2-оны, хромено[4,3-b]хромен-6-оны, 9-R-ксантен-1-оны, арилбис-2Н-хромен-2-оны (1-11).....	66
1. 1. УФ-спектры .....	66
1.1.1. Примеры УФ-спектров .....	68
1.2. ИК спектры .....	70
1.2.1. Примеры ИК-спектров.....	72
1.3. ЯМР <sup>1</sup> H спектры .....	73
1.3.1. Примеры ЯМР <sup>1</sup> H –спектров .....	75
2. Октагидрохроменоксантен-1-оны, перхлорат и тетрафторборат октагидрохроменоксантен-5-илия , тетраоксабензо[а]нафто[1,2,3-fg]тетрацен-5-он, тетрафторборат и перхлорат оксониябензо [а]нафто[1,2,3-fg] тетрацена, пиранохромены (12-21) .....	84
2.1. ИК спектры .....	84
2.1.1. Примеры ИК-спектров.....	86
2.2. Спектры ЯМР <sup>1</sup> H .....	87
2.2.1. Примеры ЯМР <sup>1</sup> H спектров .....	89
3. 9-(2-Амино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)- и 9-(2-имино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-ксантен-1-оны; гидразинил-, гидроксиамино-, 2-гидроксиэтиламино- арилбисхромен-2-онов арилбисхромен-2-онов; N-гидрокси-, N-гидроксиэтиламинодихроменопиридины; 3-(3-гидрокси-1-имино-2-бутенил)-, 3-((2-гидроксифенил)иминометил)-2Н-хромен-2-оны; 2-,4-гидразоны 2Н-хромен-2-онов (22-33).....	97
3.1. ИК спектры .....	98
3.1.1. Примеры ИК-спектров.....	100
3.2. Спектры ЯМР <sup>1</sup> H .....	101
3.2.1. Примеры ЯМР <sup>1</sup> H спектров .....	103
Список литературы .....	115

### 1. 3-R- Хромен-2-оны, хромено[4,3-b]хромен-6-оны, 9-R-ксантен-1-оны, арилбис-2Н-хромен-2-оны (1-11)



#### 1.1. УФ-спектры

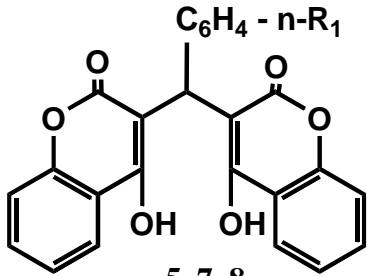
В УФ-спектрах замещенных бензопиран-2-онов **5,7,8,9,11**, находящихся в растворе в кето-енольном равновесии, наблюдаются три интенсивные полосы с  $\lambda_{\text{max}}$  254-293, 304-313, 325-326 нм (табл. 1.1.1.).

Полоса с  $\lambda_{\text{max}}$  254-293 нм ( $\lg \epsilon$  4.00 -4.33) относится к запрещенному по симметрии  $\pi$ - $\pi^*$  переходу ароматического кольца. Полоса с  $\lambda_{\text{max}}$  304-313 нм ( $\lg \epsilon$  3.94-4.42) бензопиран-2-онов (**5,7,8,9,11**) относится также к поглощению ароматического кольца, так как лактонный фрагмент приводит к батохромному смещению и существенному усилению этой полосы, которая в кетонной форме становится одной из самых интенсивных.

Наиболее характеричной для енольной формы является область с  $\lambda_{\text{max}}$  325-326 нм ( $\lg \epsilon$  4.20-4.29), соответствующая  $\pi$ - $\pi^*$  и  $n$ - $\pi^*$  переходам енкарбонильного фрагмента, которая наблюдается для бис-2Н-бензопиран-2-онов **5,7,8** (рис.1.1.1.1-1.1.1.5).

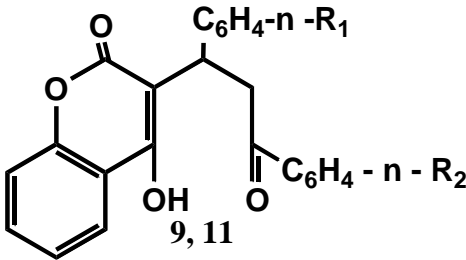
Таблица 1.1.1.

УФ спектры замещенных бис-2Н-хромен-2-онов (5, 7, 8) и 3-(3-оксо-1,3-*R*-пропил)-4-гидрокси-2Н-хромен-2-онов (9, 11)



5, 7, 8

R<sub>1</sub>=H(5), Cl(7), OCH<sub>3</sub>(8)



9, 11

R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H (9),  
R<sub>1</sub>=Cl, R<sub>2</sub>=Cl(11)

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Растворитель, λ <sub>max</sub> , нм (lgε)											
			Изопропанол			Хлороформ			Тетрахлорметан			Этанол		
			λ <sub>max</sub>	lgε	lgε	λ <sub>max</sub>	lgε	lgε	λ <sub>max</sub>	lgε	lgε	λ <sub>max</sub>	lgε	lgε
5	H	–	289 (4.33)	311 (4.42)	–	293 (4.27)	312 (4.36)	325 (4.24)	293 (4.22)	313 (4.34)–	326 (4.21)	279 (4.09)	304 (4.13)	–
7	Cl	–	289 (4.14)	311 (4.22)	–	293 (4.26)	312 (4.33)	325 (4.20)	293 (4.24)	313 (4.34)	326 (4.22)	278 (4.22)	304 (4.25)	–
8	OCH <sub>3</sub>	–	289 (4.38)	311 (4.46)	–	293 (4.33)	312 (4.42)	325 (4.29)	292 (4.25)	313 (4.33)	325 (4.20)	279 (4.33)	304 (4.35)	–
9	H	H	283 (4.10)	307 (4.06)	–	253 (4.00) 272 (3.93) 284 (3.95)	309 (4.22)	–	273 (4.30) 284 (4.34)	311 (4.28)	–	284 (4.13)	308 (4.17)	–
11	Cl	Cl	259 (4.13) 270 (4.12) 283 (4.12)	308 (4.09)	–	268 (4.31)	310 (4.06)	–	269 (4.32) 283 (4.20)	308 (3.94)	–	254 (4.09) 283 (4.00)	308 (4.03)	–

### 1.1.1 Примеры УФ - спектров

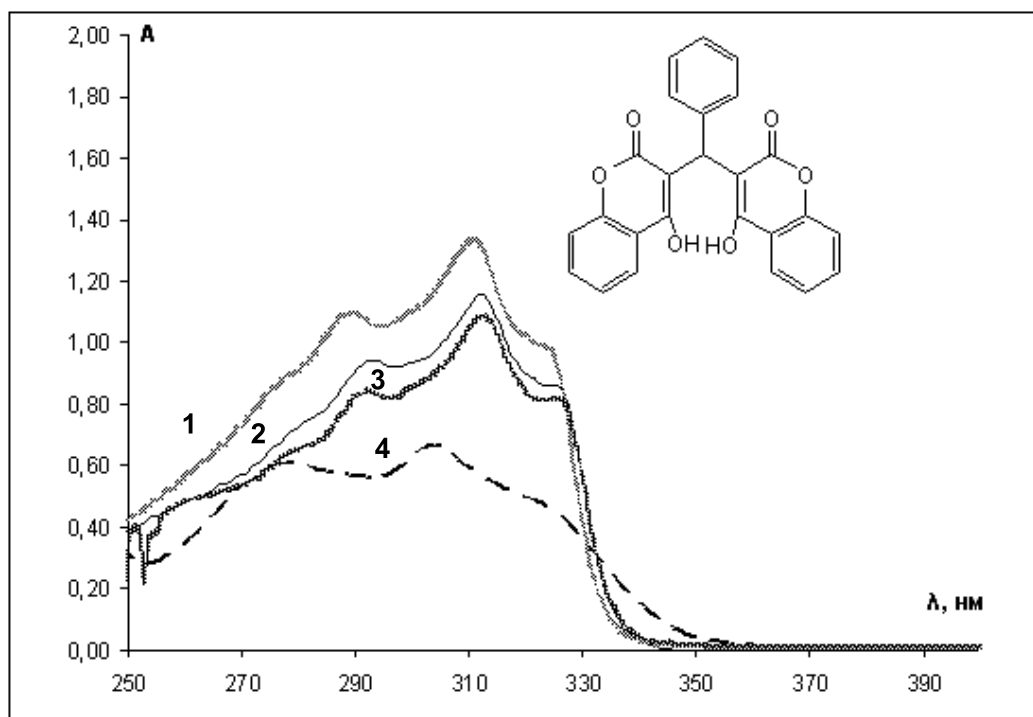


Рис. 1.1.1.1. УФ спектр 4-гидрокси-3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенилметил)-2Н-хромен-2-она (5): 1) в изопропаноле, 2) в хлороформе, 3) в тетрахлорметане 4) в этаноле (UV-1800,  $5 \cdot 10^{-5}$  М)

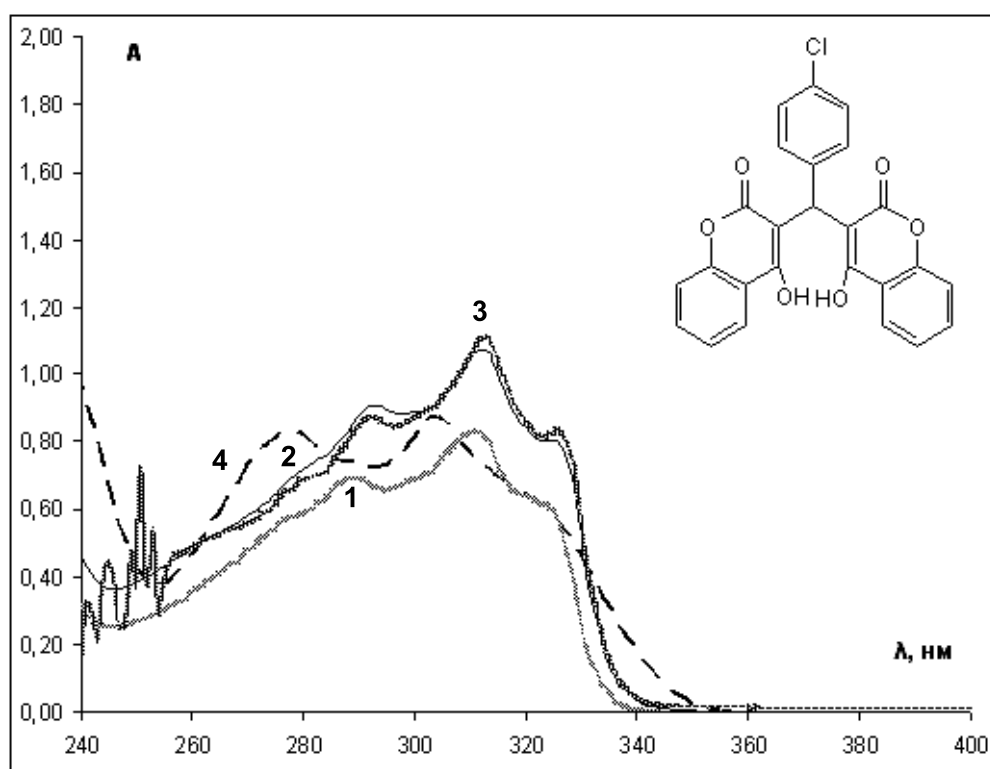


Рис. 1.1.1.2. УФ спектр 3-(4-хлорфенил(4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)метил)-2Н-хромен-2-она (7): 1) в изопропаноле, 2) в хлороформе, 3) в тетрахлорметане 4) в этаноле (UV-1800,  $5 \cdot 10^{-5}$  М)

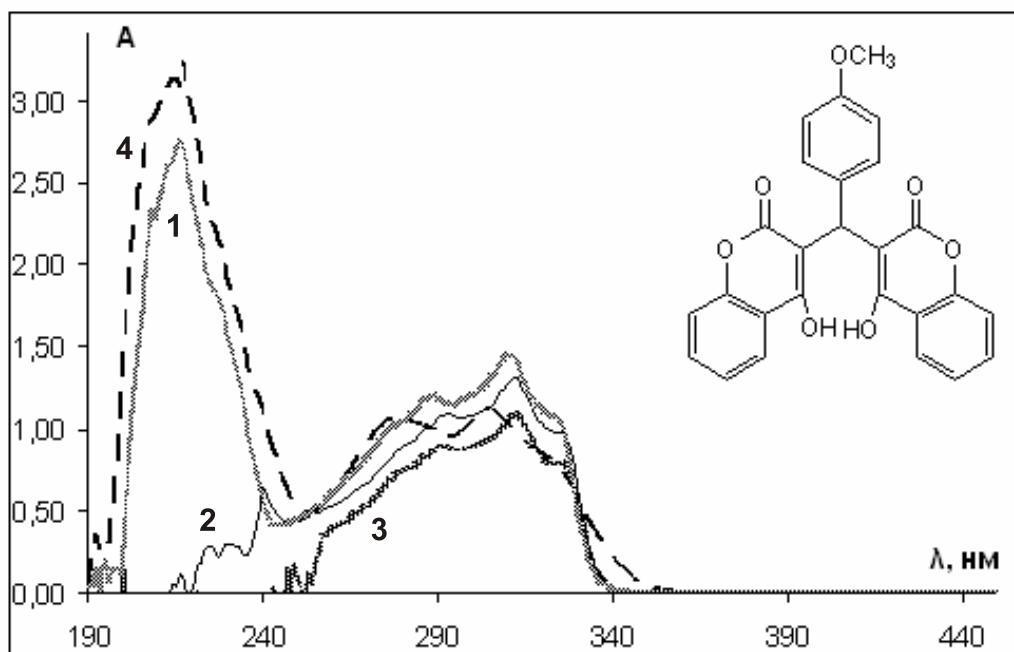


Рис. 1.1.1.3. УФ спектр 3-(4-метоксифенил(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)метил)-2H-хромен-2-она (**8**): 1) в изопропаноле, 2) в хлороформе, 3) в четыреххлористом углероде 4) в этаноле (UV-1800,  $5 \cdot 10^{-5}$  M)

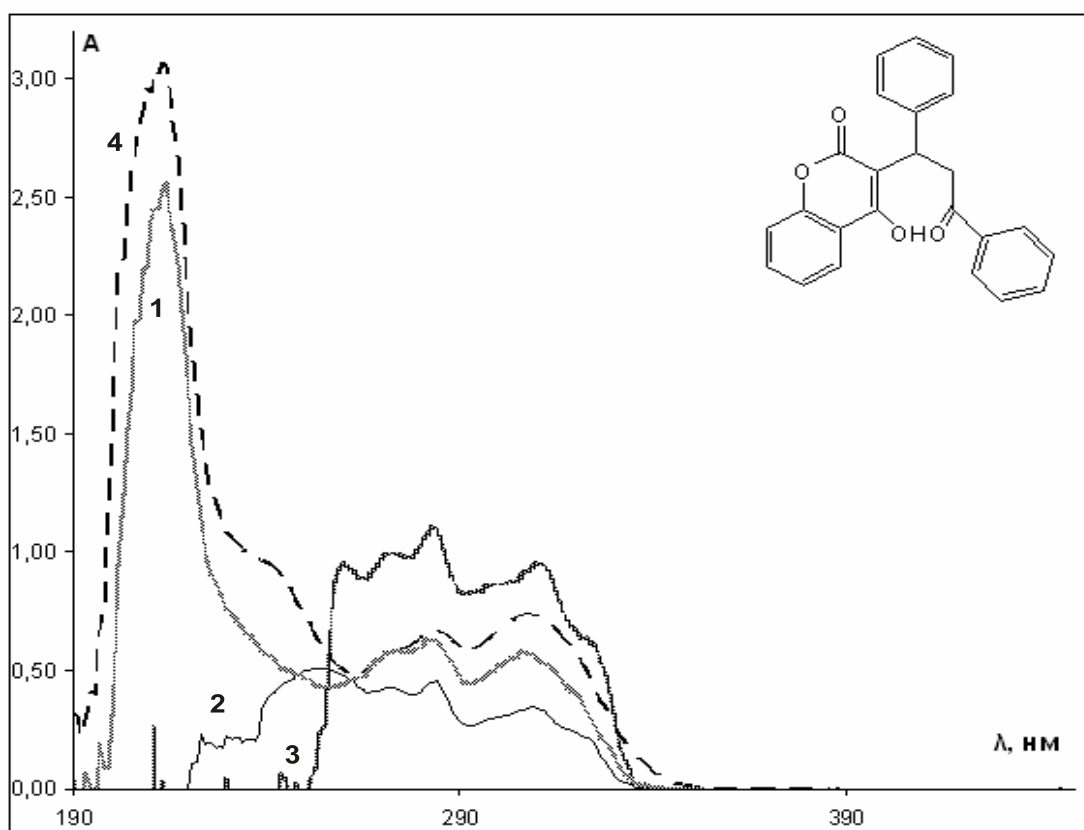


Рис. 1.1.1.4. УФ спектр 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)-2H-хромен-2-она (**9**): 1) в изопропаноле, 2) в хлороформе, 3) в четыреххлористом углероде 4) в этаноле (UV-1800,  $5 \cdot 10^{-5}$  M)

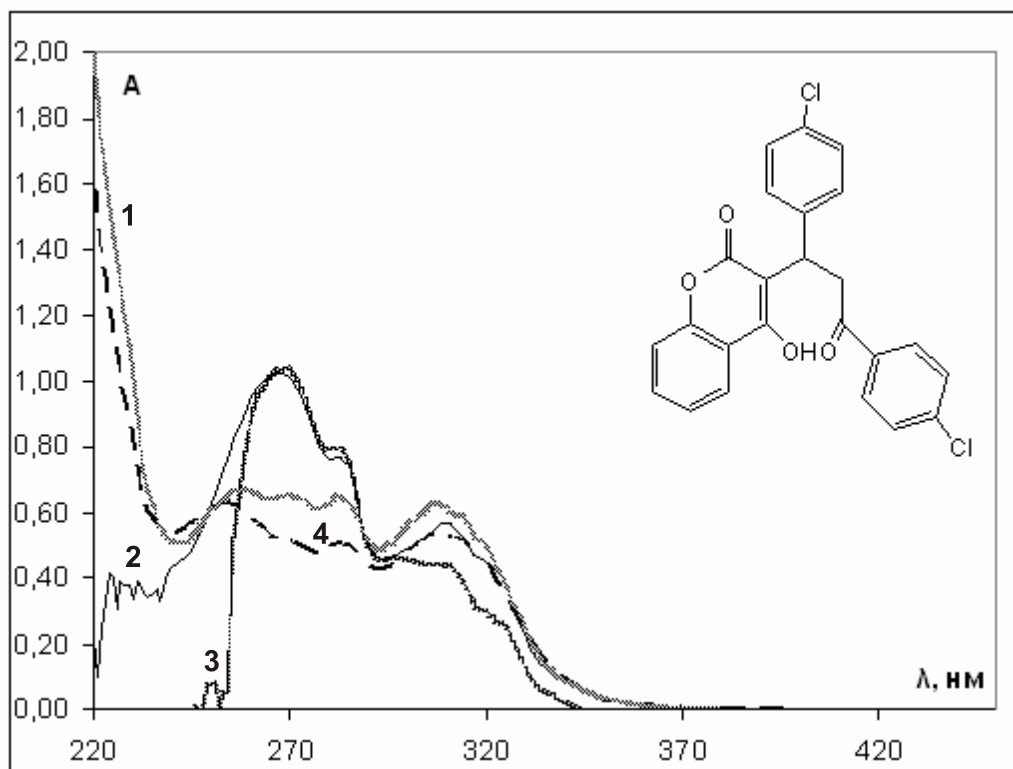


Рис. 1.1.1.5. УФ спектр 3-(1,3-бис(4-хлорфенил)-3-оксопропил)-4-гидрокси-2Н-хромен-2-она (**11**): 1) в изопропаноле, 2) в хлороформе, 3) в четыреххлористом углероде 4) в этаноле (UV-1800,  $5 \cdot 10^{-5}$  М)

## 1.2. ИК спектры

ИК спектр 3-(1,3-диоксобутан-1-ил)-2Н-хромен-2-она (**1**), существующего в енольной форме, содержит две полосы, связанные с колебаниями карбонильных групп: поглощение сопряженного лактонного карбонила ( $1728 \text{ см}^{-1}$ ) (совместно с «эфирной полосой» при  $1263 \text{ см}^{-1}$ ) и сопряженного карбонила ( $1680 \text{ см}^{-1}$ ). Нахождение одной из карбонильных групп в енольной форме подтверждается наличием широкой размытой полосы поглощения  $\nu_{\text{ОН}}$  в области  $2500\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей водородной связи хелатного типа (табл. 1.2.1).

В ИК спектре 3-(2-гидроксибензоил)-2Н-хромен-2-она (**2**) наблюдается широкая размытая полоса поглощения фенольного гидроксила, связанного внутримолекулярной связью, в интервале  $3200\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения сопряженной лактонного типа карбонильной группы проявляется при  $1717 \text{ см}^{-1}$ , сопряженной карбонильной группы оксibenзоильного фрагмента – при  $1672 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектре 7-(2,4-диоксо-2Н,3Н-хромен-3-ил)-6Н,7Н-хромено[4,3-*b*]хромен-6-она (**3**) присутствует широкая полоса поглощения гидроксильной группы в интервале  $3200\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании полиассоциатов.

В ИК спектре 9-(5,5-диметил-1,3-диоксоциклогексан-2-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-ксантен-1-она (**4**) наблюдается размытая широкая полоса поглощения гидроксильной группы с максимумом при  $3200 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует слабой водородной связи хелатного типа.

В ИК спектрах разведения оксосоединений **1**, **2**, **4** в хлороформе при различных степенях разбавления ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  моль/л) отмечаются смещения полос поглощения в

области 3500-2500 см<sup>-1</sup>. Изменения их количества отмечено не было, что подтверждает существование соединений **1, 2, 4** в хелатной форме с водородными связями, которые имеют внутримолекулярный характер. ИК спектр разведения 7-(2,4-диоксо-2Н,3Н-хромен-3-ил)-6Н,7Н-хромено[4,3-*b*]хромен-6-она (**3**) свидетельствует об образовании полиассоциатов (рис. 1.2.1.1).

В ИК спектрах бис-2Н-хромен-2-онов (**5-8**) (рис 1.2.1.2.а) обнаруживаются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям лактонной и карбонильной групп в интервале частот 1710-1680см<sup>-1</sup>, гидроксильной группы и простой эфирной связи при 3350-3600см<sup>-1</sup> и 1101-1068см<sup>-1</sup>соответственно. В спектре 4-гидрокси-3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)(4-диметиламинофенил)-метил)-2Н-хромен-2-она (**6**) наблюдаются полосы поглощения СН<sub>3</sub> групп при 2970, 2740, 1469, 1381 см<sup>-1</sup>. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о равновесии между кетонной и енольной формами соединений (**5-8**) в твердой фазе.

В ИК спектрах 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенил)-, 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-(4-хлордифенил)-, 4-гидрокси-3-(3-оксо-(4-диметиламинофенилпропил)-2Н-хромен-2-онов (**9-11**) (рис 1.2.1.2.б) наблюдаются полосы поглощения лактонной, карбонильной и гидроксильной групп при 1720-1703см<sup>-1</sup>, 1693-1643см<sup>-1</sup> и 3561-3280см<sup>-1</sup> соответственно. Валентные колебания простой эфирной связи проявляются в интервале 1097-1084см<sup>-1</sup>. В спектре 3-(1-(4-диметиламинофенил)-3-оксо-3-фенилпропил)-4-гидрокси-2Н-хромен-2-она (**10**) полосы поглощения СН<sub>3</sub> группы наблюдаются при 2740, 2980, 1467, 1381см<sup>-1</sup>.

**Таблица 1.2.1.**  
**ИК спектры 3-*R*- хромен-2-онов, хромено[4,3-*b*]хромен-6-онов, 9-*R*-ксантен-1-онов, арилбис-2Н-хромен-2-онов (1-11)**

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	ν, см <sup>-1</sup>			
			ОН	С=О	С=О (лакт.)	СОС
<b>1</b>	-	-	3200-2500	1680	1728	1263
<b>2</b>	-	-	3200-2500	1672	1717	1272
<b>3</b>	-	-	3357	-	1717,1719	1274
<b>4</b>	-	-	3200	1668,1672	-	1250
<b>5</b>	H	-	3350	1681	1705	1101
<b>6</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	3400	1680	1710	1100
<b>7</b>	Cl	-	3380	1685	1708	1090
<b>8</b>	OCH <sub>3</sub>	-	3600	1680	1710	1068
<b>9</b>	H	H	3561	1693	1720	1097
<b>10</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	3350	1680	1715	1095
<b>11</b>	Cl	Cl	3280	1643	1703	1084

## 1.2.1 Примеры ИК – спектров

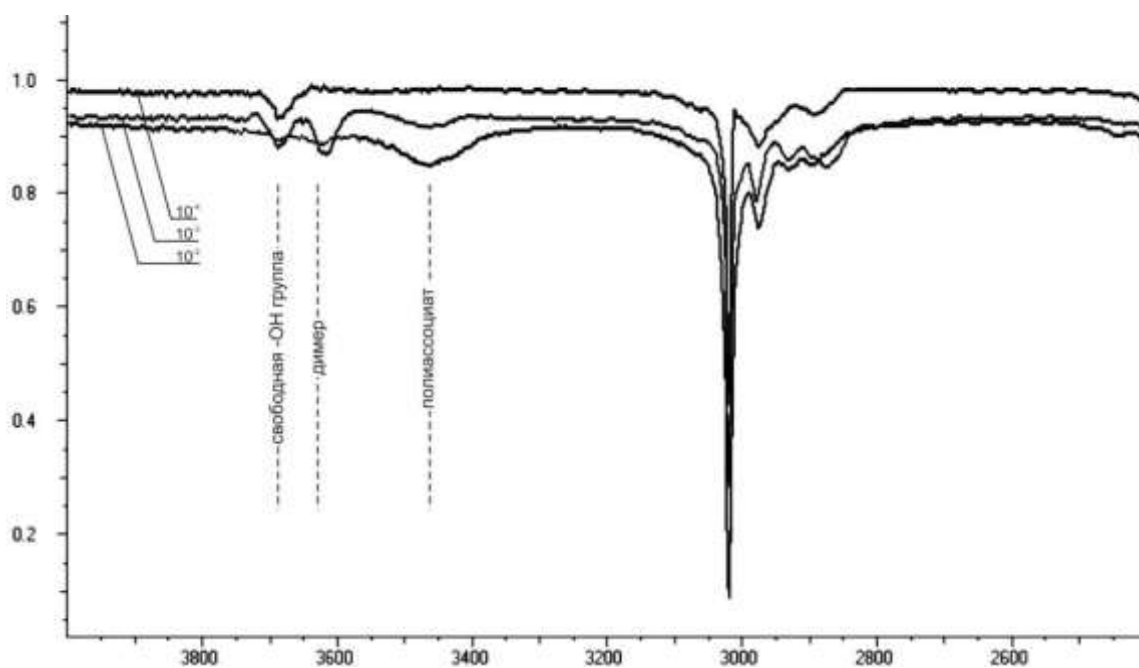
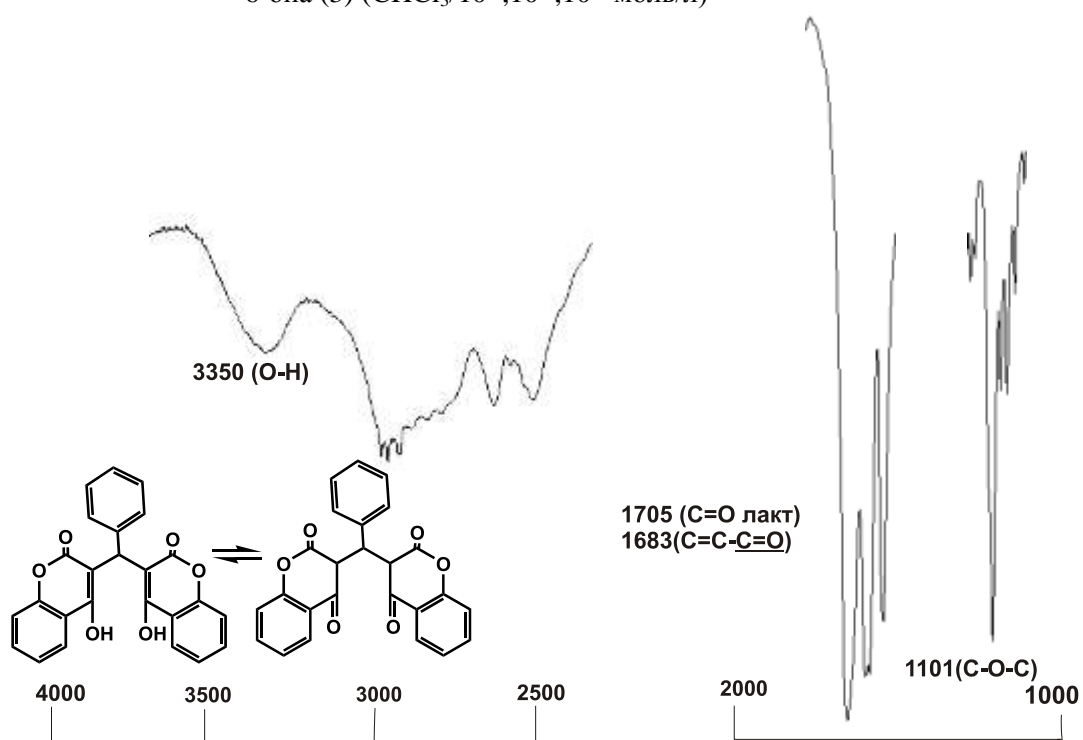


Рис 1.2.1.1 ИК спектр разведения 7-(2,4-диоксо-2Н,3Н-хромен-3-ил)-6Н,7Н-хромено[4,3-б]хромен-6-она (3) ( $\text{CHCl}_3/10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$  моль/л)

a)





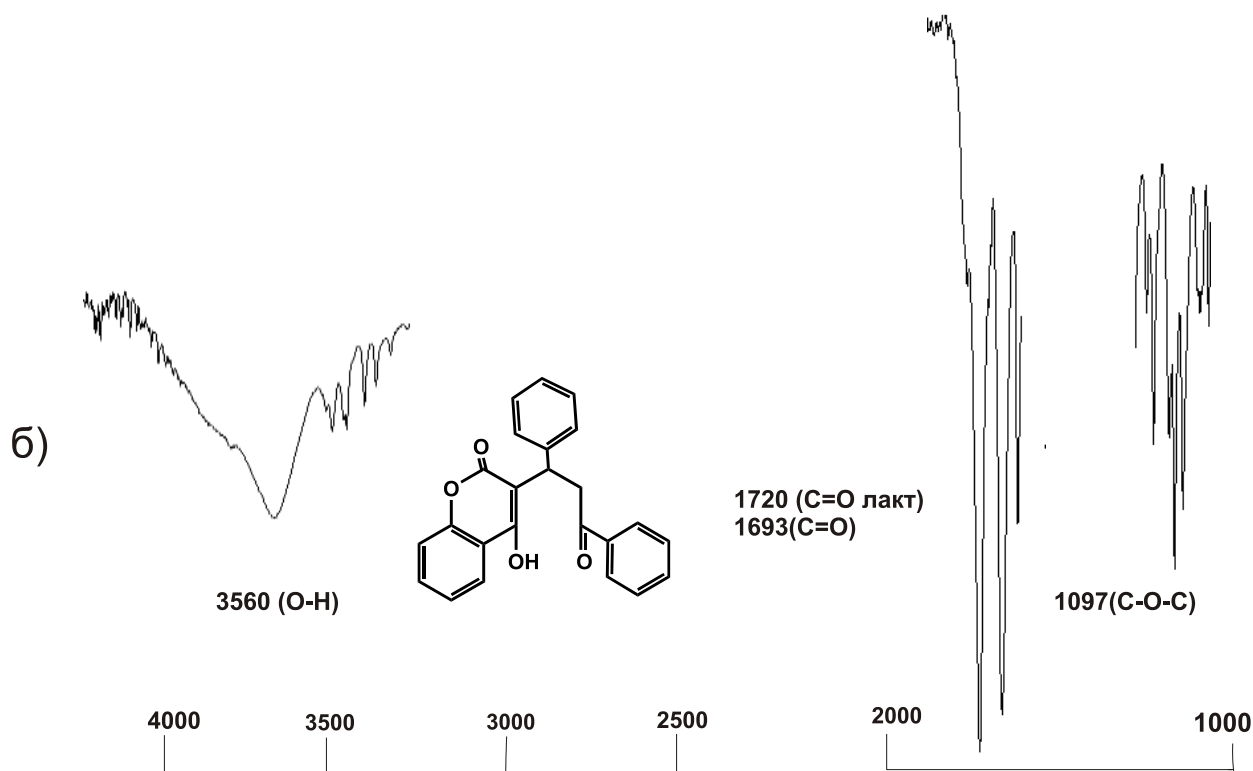


Рис 1.2.1.2. ИК спектры: а) 4-Гидрокси-3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенилметил)-2Н-хромен-2-она (**5**) (таутомерная форма),  
б) 4-Гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенил)-2Н-хромен-2-она (**9**)

### 1.3. ЯМР $^1\text{H}$ спектры

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре 3-(3-гидрокси-1-оксо-бут-2-енил)-2Н-хромен-2-она (**1b**), который соответствует енольной форме соединения, отмечается синглет енольного гидроксила при 15.80 м.д. (табл. 1.3.1.1), синглеты винильных протонов при 8.66 м.д. и 6.89 м.д., синглет трех метильных протонов при 2.27 м.д и мультиплет четырех протонов ароматического кольца в области 7.42-7.61 м.д. (рис.1.3.1).

ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3-(2-гидроксибензоил)-2Н-хромен-2-она (**2**) характеризуется сигналом фенольного гидроксила при 11,74 м.д., винильного протона - при 7,98 м.д. Мультиплет ароматических протонов проявляется в области 6.81-7.75 м.д. (рис. 1.3.1.2).

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре 7-(2,4-диоксо-2Н,3Н-хромен-3-ил)-6Н,7Н-хромено[4,3-*b*]хромен-6-она (**3**) присутствует сигнал протона енольного гидроксила в области 9.09 м.д., сигналы ароматических протонов проявляются в области 7.12-8.21 м.д. Протон при третичном атоме углерода представлен синглетом при 3.47 м.д. (рис 1.3.3).

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре оксосоединения (**4**) метильные группы представлены тремя синглетами двенадцати протонов с соотношением интенсивности 6:3:3 (рис. 1.3.1.4). Из них шесть протонов метильных групп димедонильного фрагмента представлены одним синглетом при 0.89 м.д., что определяется наличием слабой водородной связи, не способной жестко закрепить геометрию молекулы для разделения структур с заместителями в псевдо-аксиальном и псевдо-экваториальном положении.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах бискумаринов (**5-8**) (рис 1.3.1.5- 1.3.1.8.) наблюдаются сигналы протонов енольных гидроксильных групп при 11.28 – 11.58 м.д., синглет протона при

третичном углеродном атоме проявляется при 6.03- 6.09 м.д. Мультиплет ароматических протонов наблюдается при 6.62 – 8.03 м.д.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенил)-2Н-хромен-2-она, (**9**) свидетельствуют о нахождении его в енольной форме (синглет енольного гидроксила при 9.84 м.д.) (рис 1.3.1.9). Сигнал третичного протона представляет собой дублет при 4.44 м.д. ( $J=8$  Гц),  $\text{CH}_2$  группы –дублет при 3.75 м.д. ( $J=20$  Гц). Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-(4-хлордифенил))--, 4-гидрокси-3-(3-оксо-(4-диметиламинофенилпропил))-2Н-хромен-2-оны (**10**, **11**) существуют в дикетонной форме, о чем свидетельствует наличие дублетов метиленового и метинового протонов при 4.52 м.д. ( $J =12$  Гц) и 5.24 м.д. ( $J =12$  Гц) соответственно; триплет метинового протона отмечен при 4.21 м.д. ( $J =12$  Гц). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения **10** отмечены два синглета метильных групп при 2.79, 2.83 м.д.

Таблица 1.3.1

**ЯМР  $^1\text{H}$  спектры 3-R- хромен-2-онов, хромено[4,3-b]хромен-6-онов, 9-R-ксантен-1-онов, арилбис-2Н-хромен-2-онов (1-11) ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , м.д.(J, Гц))**

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	ОН (с)	=C-H	CH (аром)	CH (трет)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>1</b>	-		15.80	6.89(с), 8.66(с)	7.42-7.61 (м, 4H)	–	–	2.27 (с, 3H)
<b>2</b>	-		11.74	7.98 (с)	6.81-7.75 (м, 8H)	–	–	–
<b>3</b>	-		9.09	–	7.17-8.21 (м, 12H)	3.47 .(с)	–	–
<b>4</b>	-		10.42	–	6.96-7.10 (м, 4H)	5.06 (с)	2.00-2.51 (м, 8H)	0.89-1.05 (с, 12H)
<b>5</b>	H		11.29, 11.52	–	7.22-8.05 (м, 13H)	6.09	–	–
<b>6</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		11.46	–	6.67-8.03 (м, 12H)	6.04	–	2.93
<b>7</b>	Cl		11.31, 11.54	–	7.17-8.08 (м, 12H)	6.04	–	–
<b>8</b>	OCH <sub>3</sub>		11.28, 11.49	–	6.82-8.03 (м, 12H)	6.03	–	3.77
<b>9</b>	H	H	9.84	–	7.15-8.08 (м, 12H)	4.44 (J 8)	3.75 (J 20 )	–
<b>10</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	–	–	6.99-7.82 (м, 11H)	5.24 (J 12) 4.21 (J 12)	4.52 (J 12)	2.79, 2.83
<b>11</b>	Cl	Cl	–	–	7.13-7.97 (м, 10H)	4.85(J 12) 3.69(J 12)	4.42(J 12)	–

### 1.3.1 Примеры ЯМР<sup>1</sup>H спектров

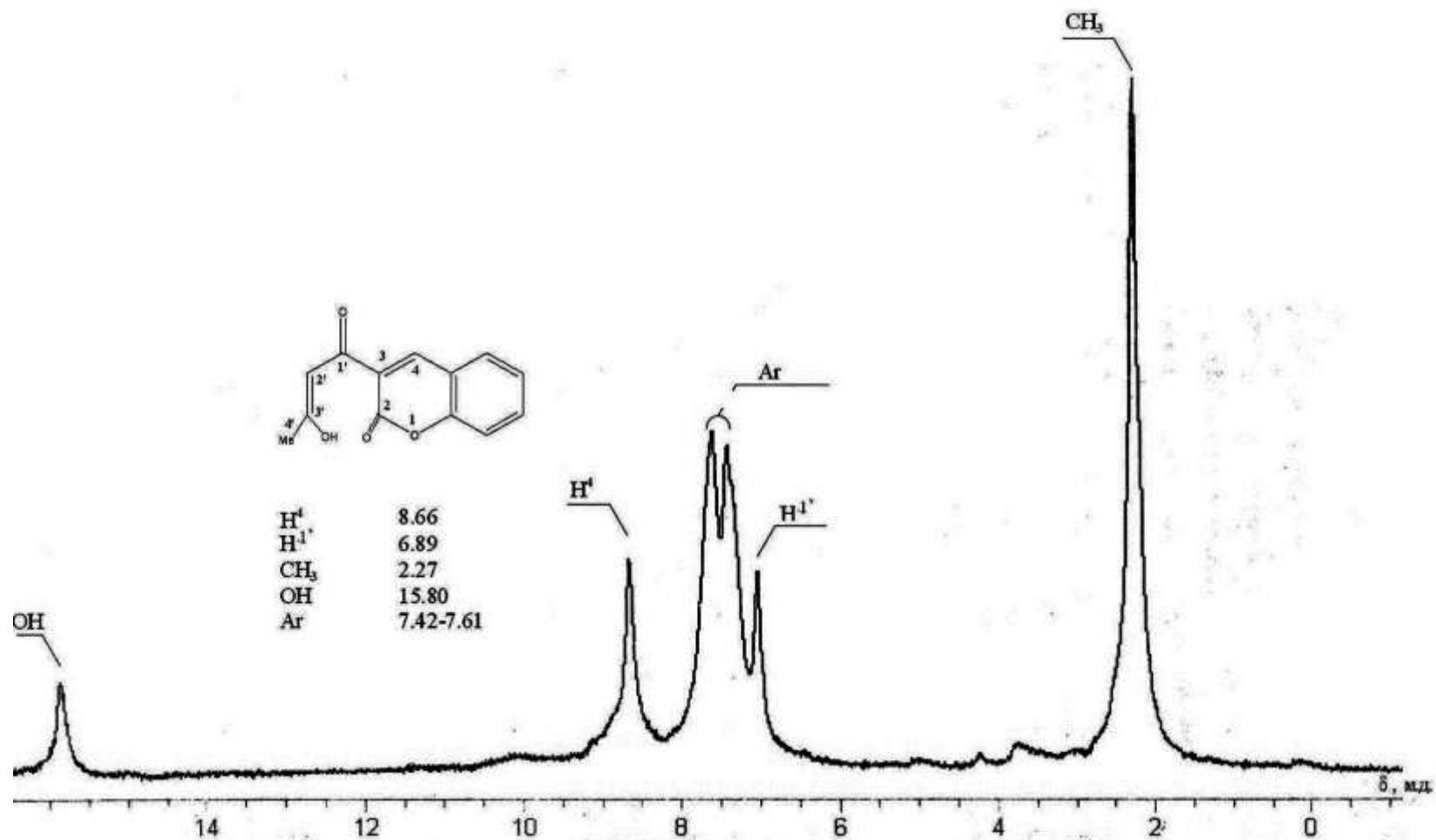


Рис. 1.3.1.1 ЯМР <sup>1</sup>H спектр 3-(3-гидрокси-1-оксо-бут-2-ен-2-ил)-2H-хромен-2-она (1b) (Bruker MSL-400, DMSO-d<sub>6</sub>)

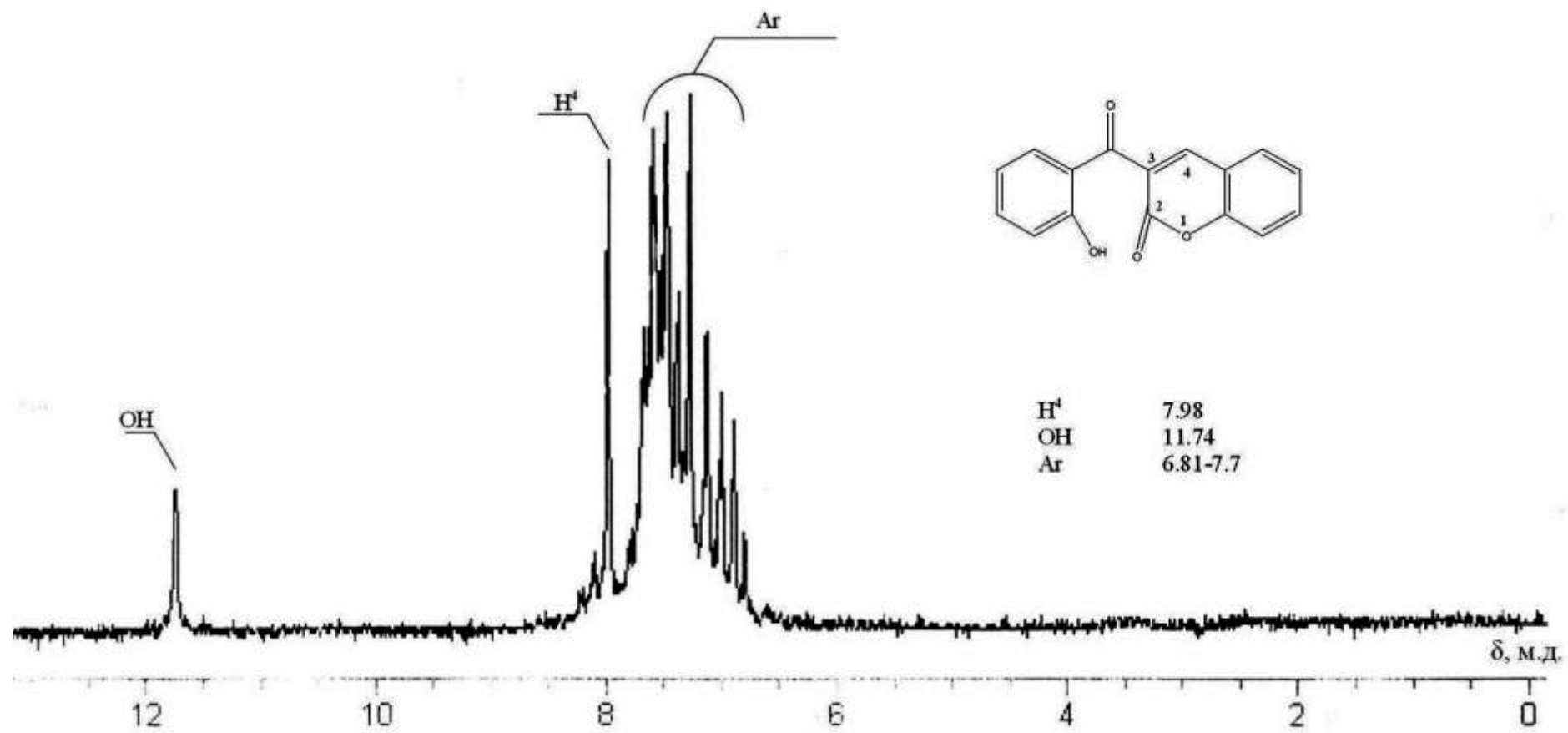


Рис. 1.3.1.2. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 3-(2-гидроксибензоил)-2H-хромен-2-она (2) (Bruker MSL-400, CDCl<sub>3</sub>)

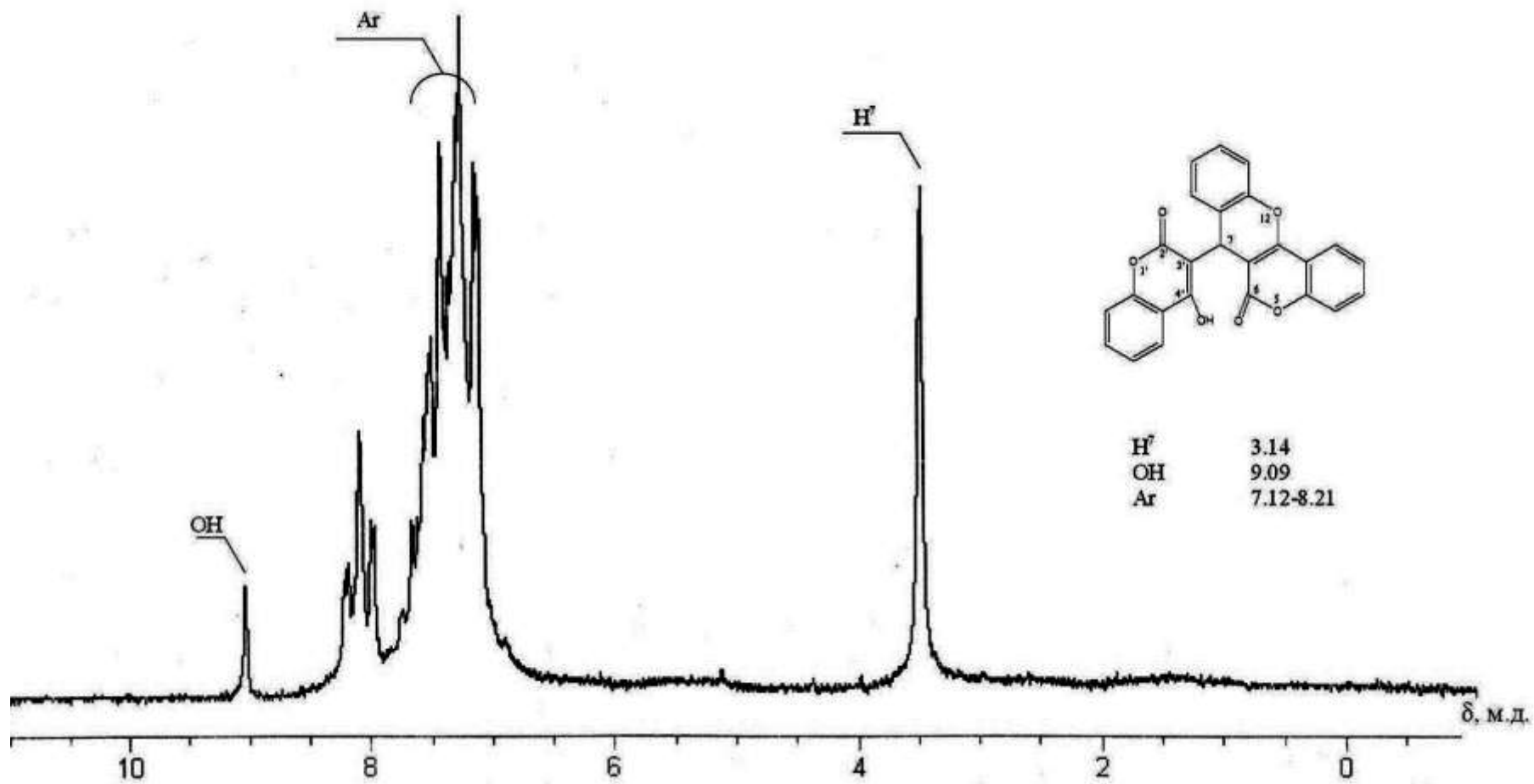


Рис. 1.3.1.3. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 7-(2,4-диоксо-2Н,3Н-хромен-3-ил)-6Н,7Н-хромено[4,3-б]хромен-6-она (3) (Bruker MSL-400,  $\text{CDCl}_3$ )

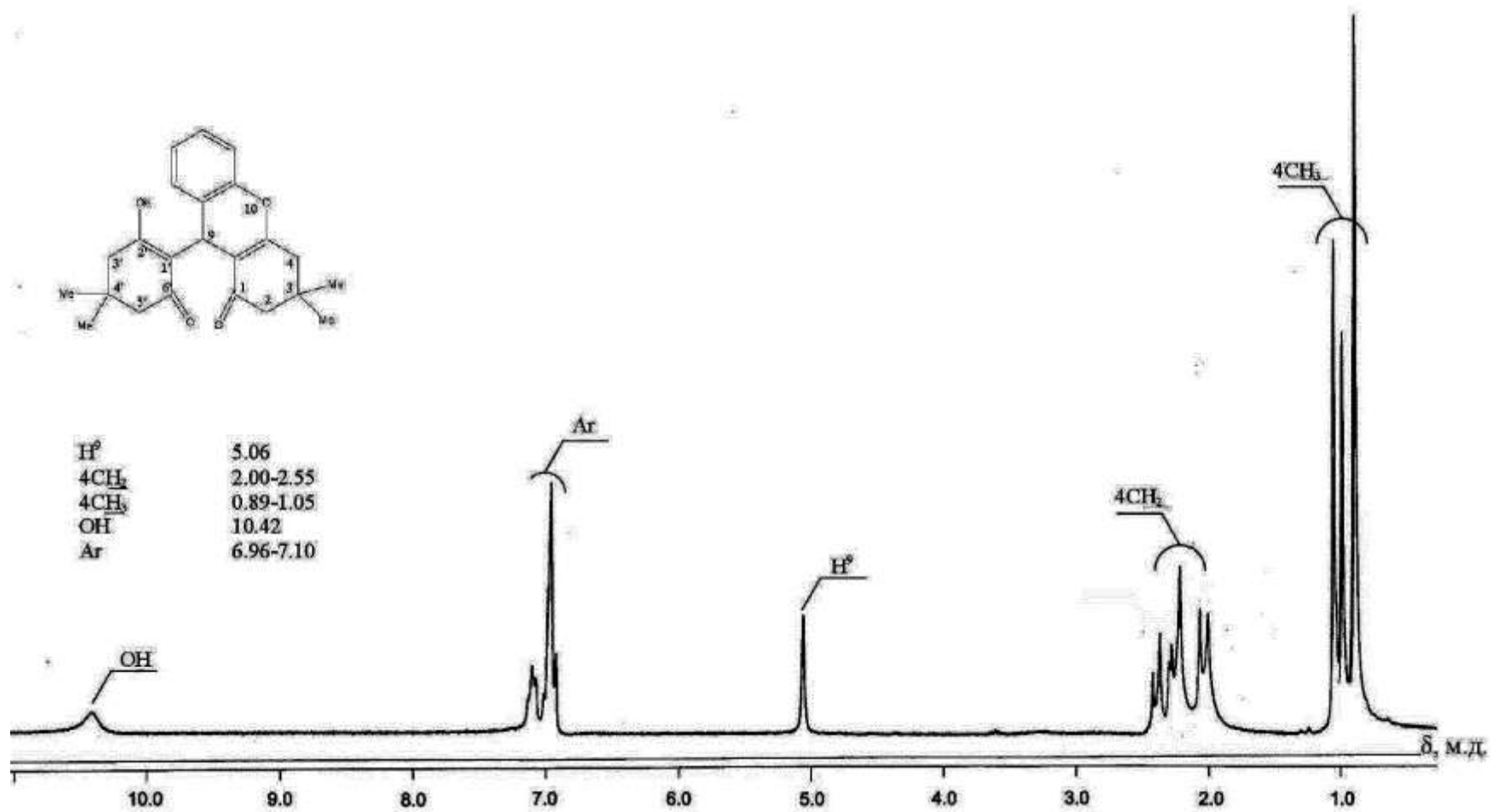


Рис. 1.3.1.4. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 9-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-ксантен-1-она (4) (Bruker MSL-400, CDCl<sub>3</sub>)

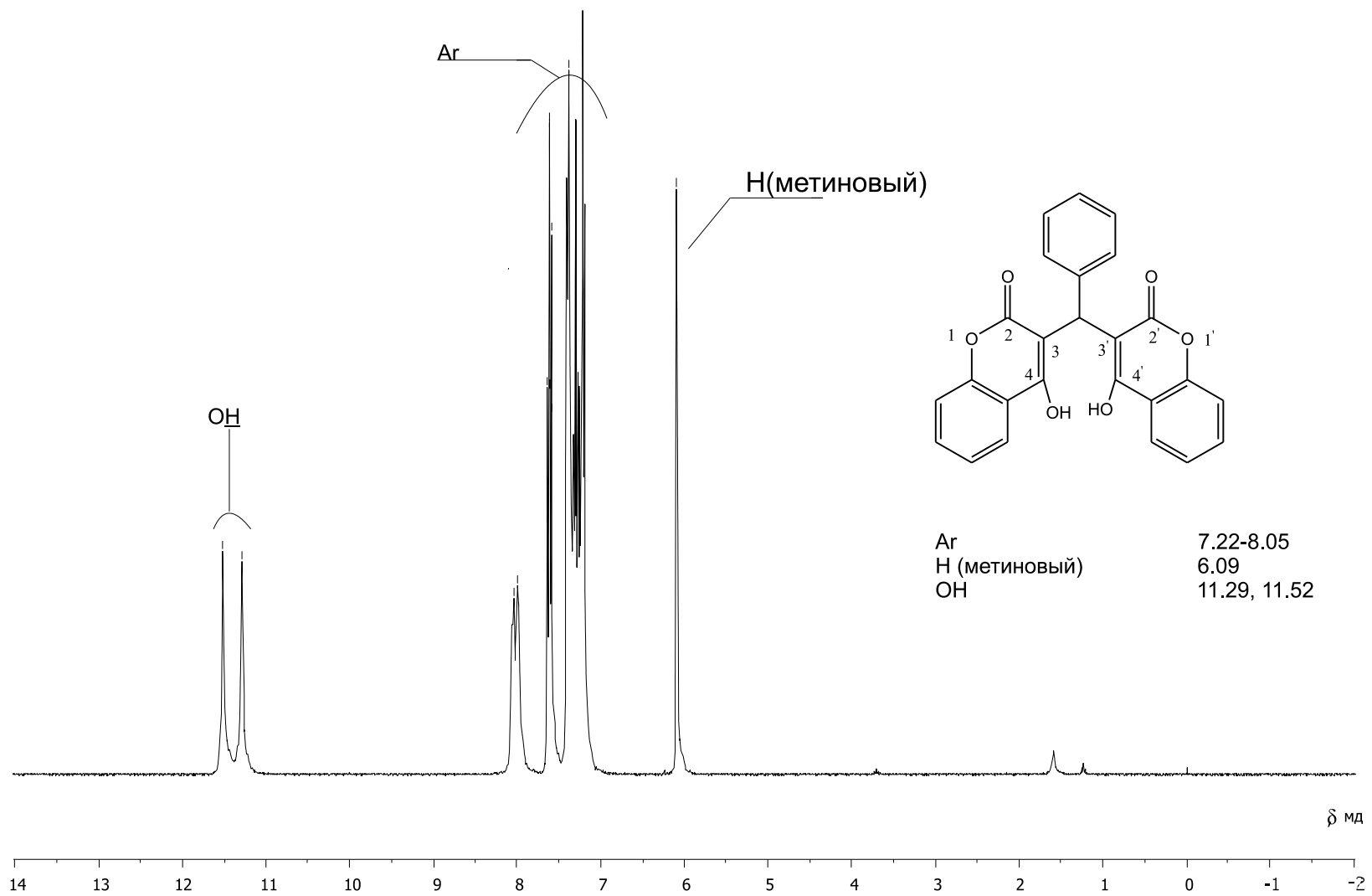


Рис 1.3.1.5. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4-гидрокси-3-((4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)фенилметил)-2H-хромен-2-она (5) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )

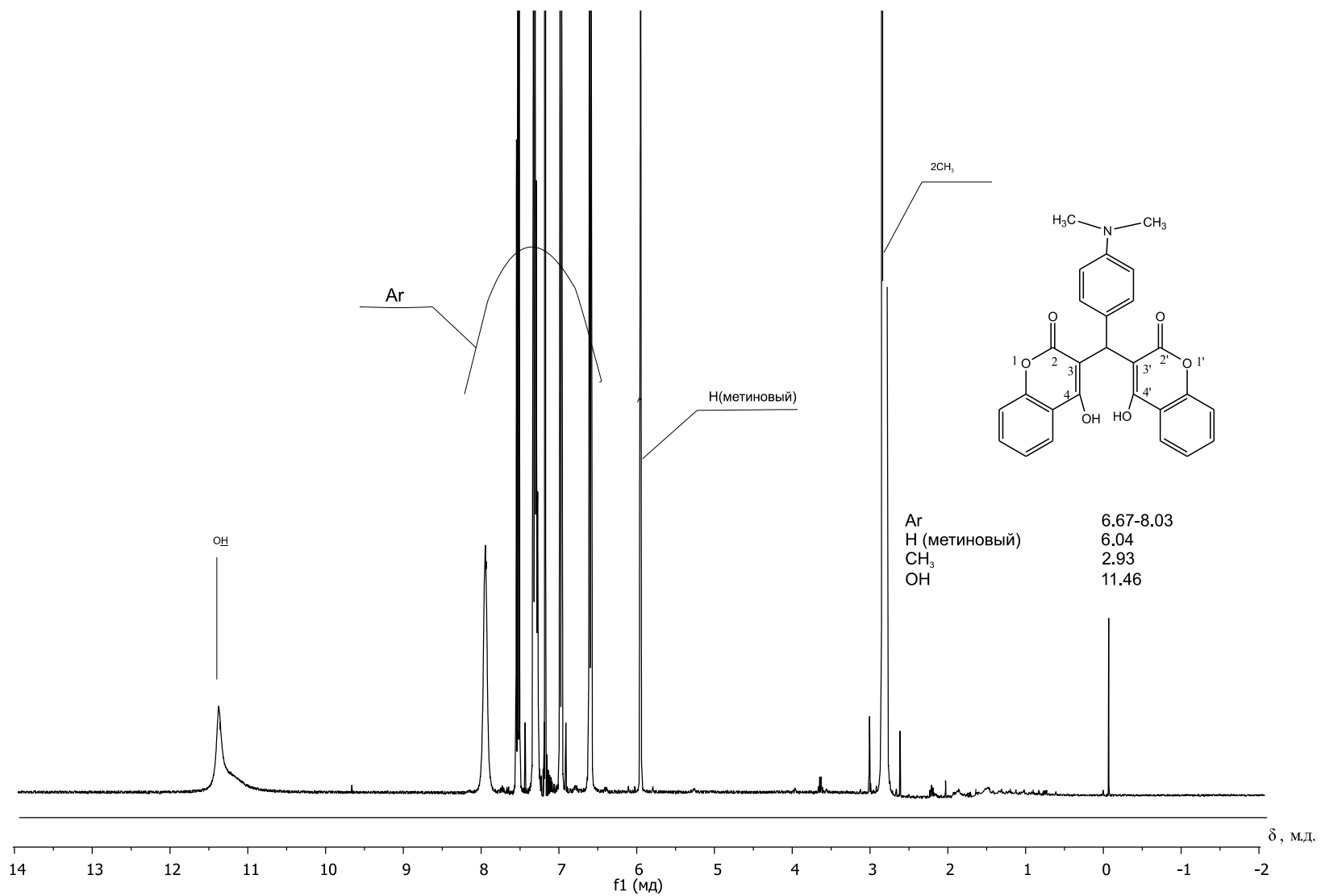


Рис 1.3.1.6. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 3-(4-диметиламинофенил(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)метил)-2H-хромен-2-она (6) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)



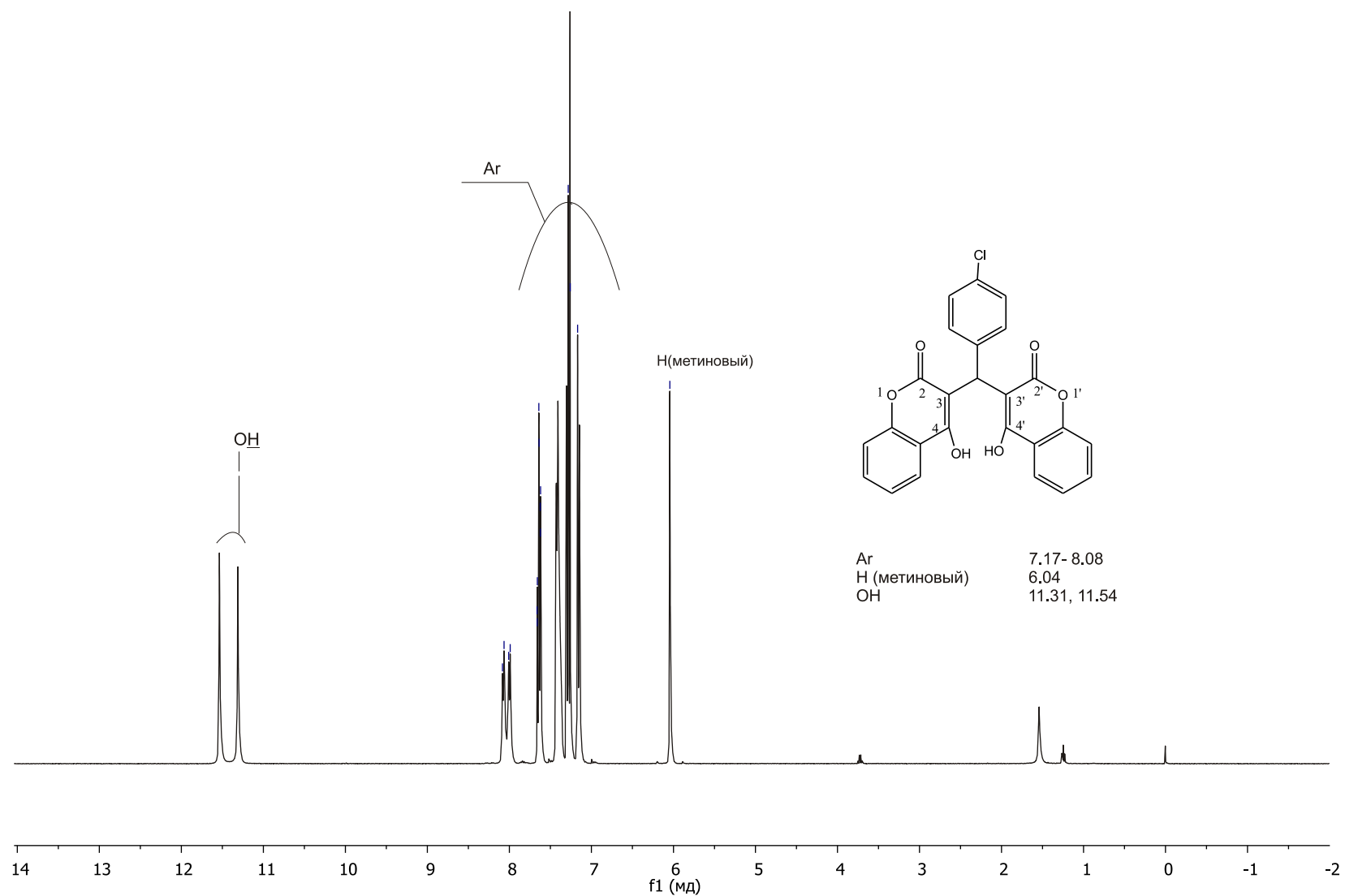


Рис 1.3.1.7. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3-(4-хлорфенил(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)метил)-2H-хромен-2-она (7) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )

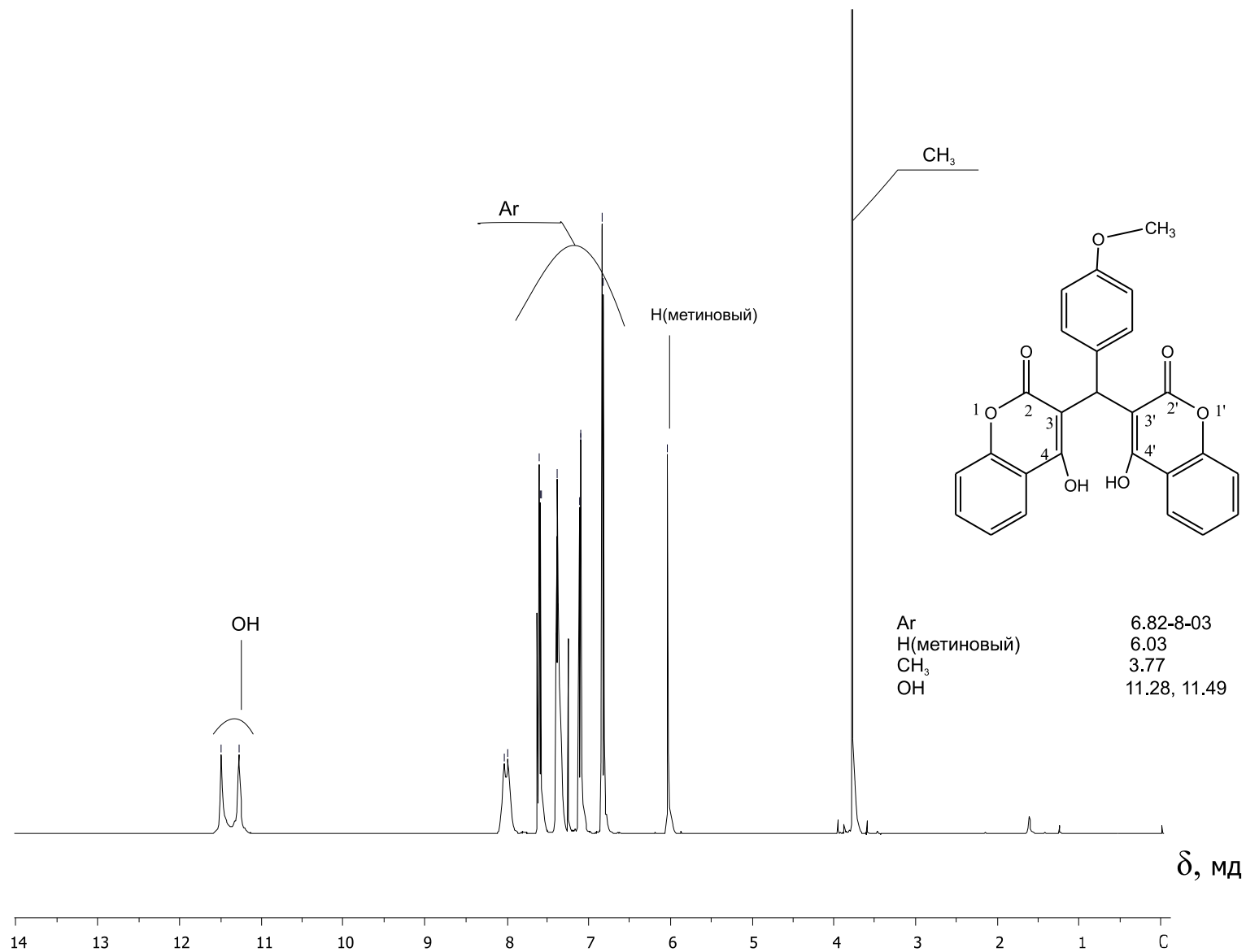


Рис 1.3.1.8 ЯМР <sup>1</sup>H спектр 3-(4-метоксифенил(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)метил)-2H-хромен-2-она (8) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)

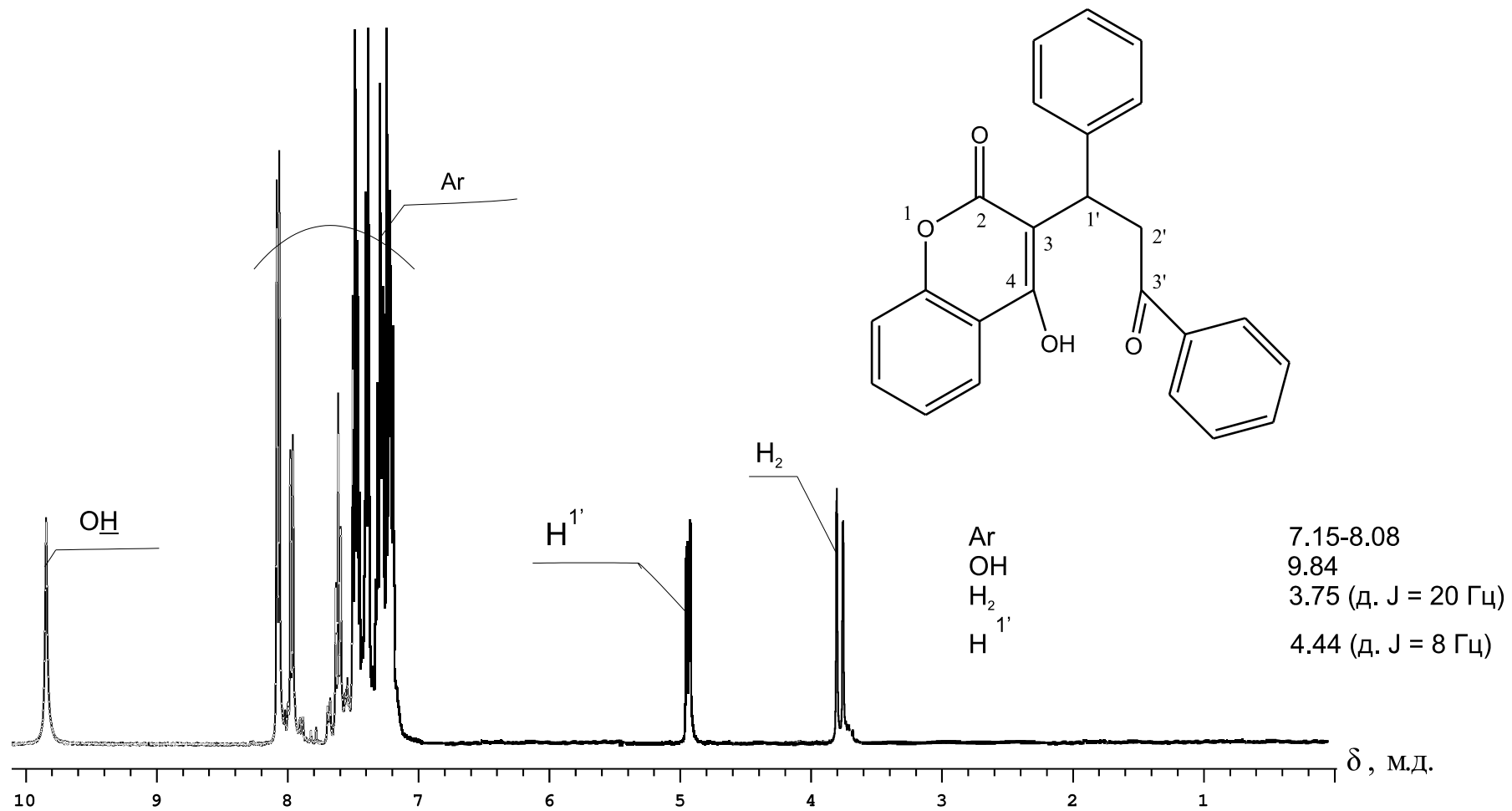
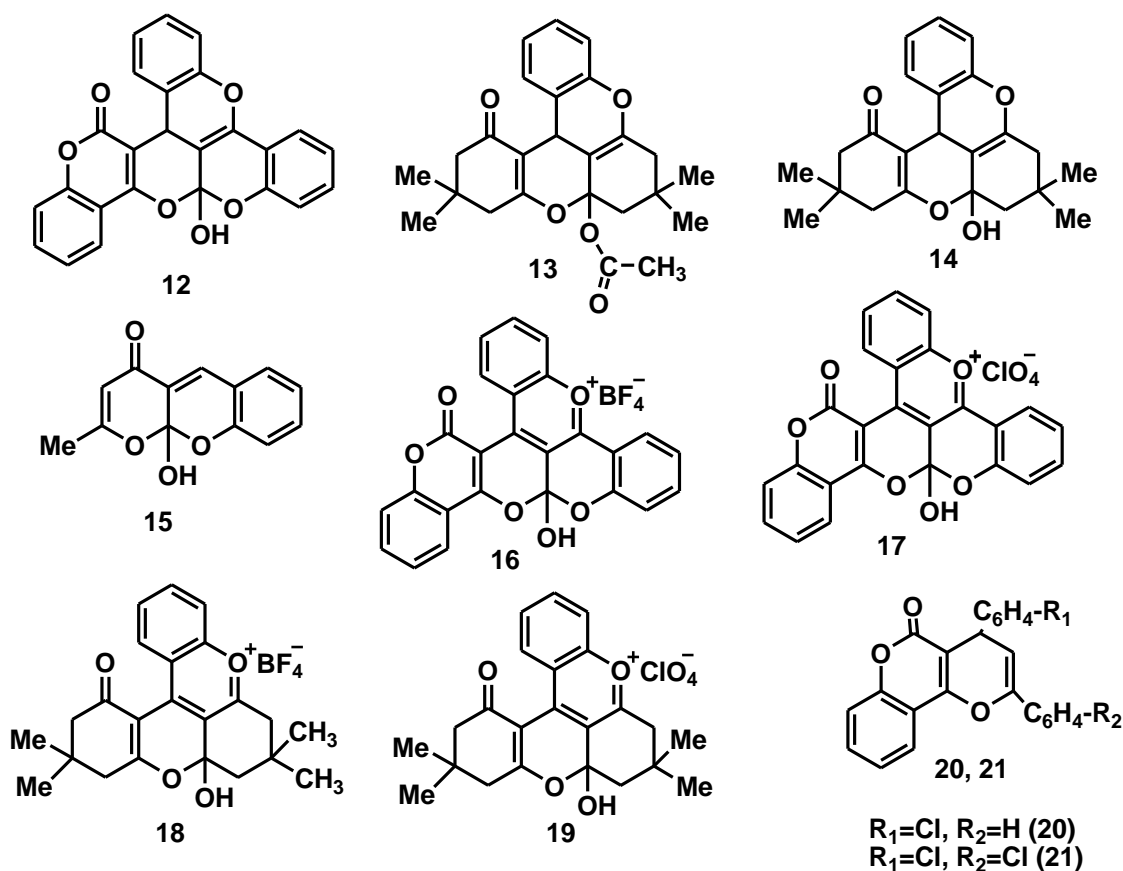


Рис 1.3.9. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)-2H-хромен-2-она (9) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )

**2. Октагидрохроменоксантен-1-оны, перхлорат и тетрафторборат октагидрохромен[2,3,4-kl]-ксантен-5-илия, тетраоксабензо[а]нафто[1,2,3 fg]тетрацен-5-он, перхлорат и тетрафторборат оксониябензо [а]нафто[1,2,3 fg]тетрацена, пиранохромены (12 - 21)**



**2.1. ИК спектры**

В ИК спектре 11а-гидрокси-4bH,5H,11aH-6,11,12,17-тетраоксабензо[а]нафто[1,2,3-fg]тетрацен-5-она (**12**) полоса поглощения полукетального гидроксила наблюдается при  $3424\text{ см}^{-1}$ . Значительное уменьшение основания пика, отвечающего валентным колебаниям О-Н группы, по сравнению с таковым для 7-(2,4-диоксо-2H,3H-хромен-3-ил)-6H,7H-хромено[4,3-b]хромен-6-он (**3**) и увеличение частоты на  $67\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о расположенности оксосоединения **12** к образованию димеров. Лактонный карбонил, сопряжённый с двойной связью, проявляется полосой поглощения при  $1724\text{ см}^{-1}$ , эфирная связь характеризуется поглощением при  $1243\text{ см}^{-1}$  (табл. 2.1.1).

В ИК спектре 5а-ацетокси-3,3,7,7-тетраметил-1-оксо-1,2,3,4,6,7,8,13b-октагидро-5аH-хромено[2,3,4-kl]ксантена (**13**) присутствуют полосы, характерные для колебаний как сопряженной, так и для не сопряженной карбонильных групп –  $1673$  и  $1737\text{ см}^{-1}$ . В области частот поглощения гидроксильных групп сигналов не обнаруживается.

В ИК спектре 5а-гидрокси-3,3,7,7-тетраметил-2,3,4,5а,6,7,8,13b-октагидро-1H-хромено[2,3,4-kl]ксантен-1-он (**14**) имеется полоса, ответственная за валентные колебания сопряженной с двойной связью карбонильной группы при  $1650\text{ см}^{-1}$ . Частота поглощения гидроксильной группы при  $3650\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что в отличие от полукетала лактонного строения соединения (**12**) 5а-гидрокси-3,3,7,7-тетраметил-2,3,4,5а,6,7,8,13b-октагидро-1H-хромено[2,3,4-kl]ксантен-1-он (**14**) не образует прочных межмолекулярных водородных связей, очевидно по причине стерических затруднений,

обусловленных наличием объемных заместителей (метильных групп) в циклогексановом кольце.

В ИК спектре 10а-гидрокси-2-метил-4Н,10аН-пирано[2,3-б]хромен-4-она (**15**) имеется сигнал сопряженной с двойной связью карбонильной группы при  $1681\text{ см}^{-1}$ . Сигнал валентных колебаний свободной гидроксильной группы отмечен при  $3647\text{ см}^{-1}$ . Эфирные связи  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$  проявляются при  $1262$  и  $1061\text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектрах тетрафторбората (**16**) и перхлората (**17**) 11а-гидрокси-5-оксо-5Н,11аН-6,11,12-триокса-17-оксониябензо [а]нафто[1,2,3-fg]тетрацена присутствуют характеристические высокоинтенсивные полосы, отвечающие поглощению соответствующих неорганических анионов:  $\text{BF}_4^-$  при  $1060\text{ см}^{-1}$  и  $\text{ClO}_4^-$  при  $1104\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в каждом спектре присутствует полосы, характерные для колебания  $\text{C}=\text{O}$  связей  $\alpha,\beta$ -непредельных лактонов в области  $1721$  и  $1719\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Полукетальный гидроксил проявляется так же как и в случае 11а-гидрокси-4бН,5Н,11аН-6,11,12,17-тетраоксабензо[а]-нафто[1,2,3-fg]тетрацен-5-она (**4**) в виде узкой полосы в области  $3429\text{-}2438\text{ см}^{-1}$ , что подтверждает выявленную в ряду полукеталей склонность к образованию димеров за счет межмолекулярных водородных связей.

В ИК спектрах тетрафторбората и перхлората 8а-гидрокси-7,7,11,11-тетраметил-13-оксо-6,7,8,8а,10,11,12,13-октагидрохромен[2,3,4-kl]-ксантен-5-илия (**18, 19**) присутствуют полосы, характерные для валентных колебаний сопряженной карбонильной группы при  $1665$  и  $1660\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Характеристичные для анионов  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  полосы обнаружены при  $1062\text{ см}^{-1}$  и  $1050\text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектрах 4-(4-хлорфенил)- 2-фенил-, 2,4-бис(4-хлорфенил)4Н,5Н-пирано[3,2-с]хромен-5-онов (**20, 21**) (рис 2.1.1.1) присутствуют полосы поглощения лактонных карбонильных групп при  $1720\text{ см}^{-1}$  и  $1715\text{ см}^{-1}$  соответственно. Эфирные связи  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$  проявляются при  $1110$  и  $1095\text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2.1.1.

**ИК спектры октагидрохроменоксантиен-1-онов, тетраоксабензо[а]нафто[1,2,3-fg]тетрацен-5-онов, перхлората и тетрафторбората октагидрохроменксантиен-5-илия, тетрафторбората и перхлората оксониябензо [а]нафто[1,2,3-fg] тетрацена, пиранохроменов (12 - 21)**

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\nu, \text{ см}^{-1}$			
			ОН	C=O	C=O (лакт.)	СОС
<b>12</b>	-	-	3424	-	1724	1243
<b>13</b>	-	-	-	1673	-	1242
<b>14</b>	-	-	3650	1650	-	1250
<b>15</b>	-	-	3647	1681		1262, 1061
<b>16</b>	-	-	3429	-	1721	1274
<b>17</b>	-	-	3838	-	1719	1275
<b>18</b>	-	-	3641	1665	-	1237
<b>19</b>	-	-	3650	1660	-	1234
<b>20</b>	Cl	H	-	-	1720	1110
<b>21</b>	Cl	Cl	-	-	1715	1095

### 2.1.1.Примеры ИК - спектров

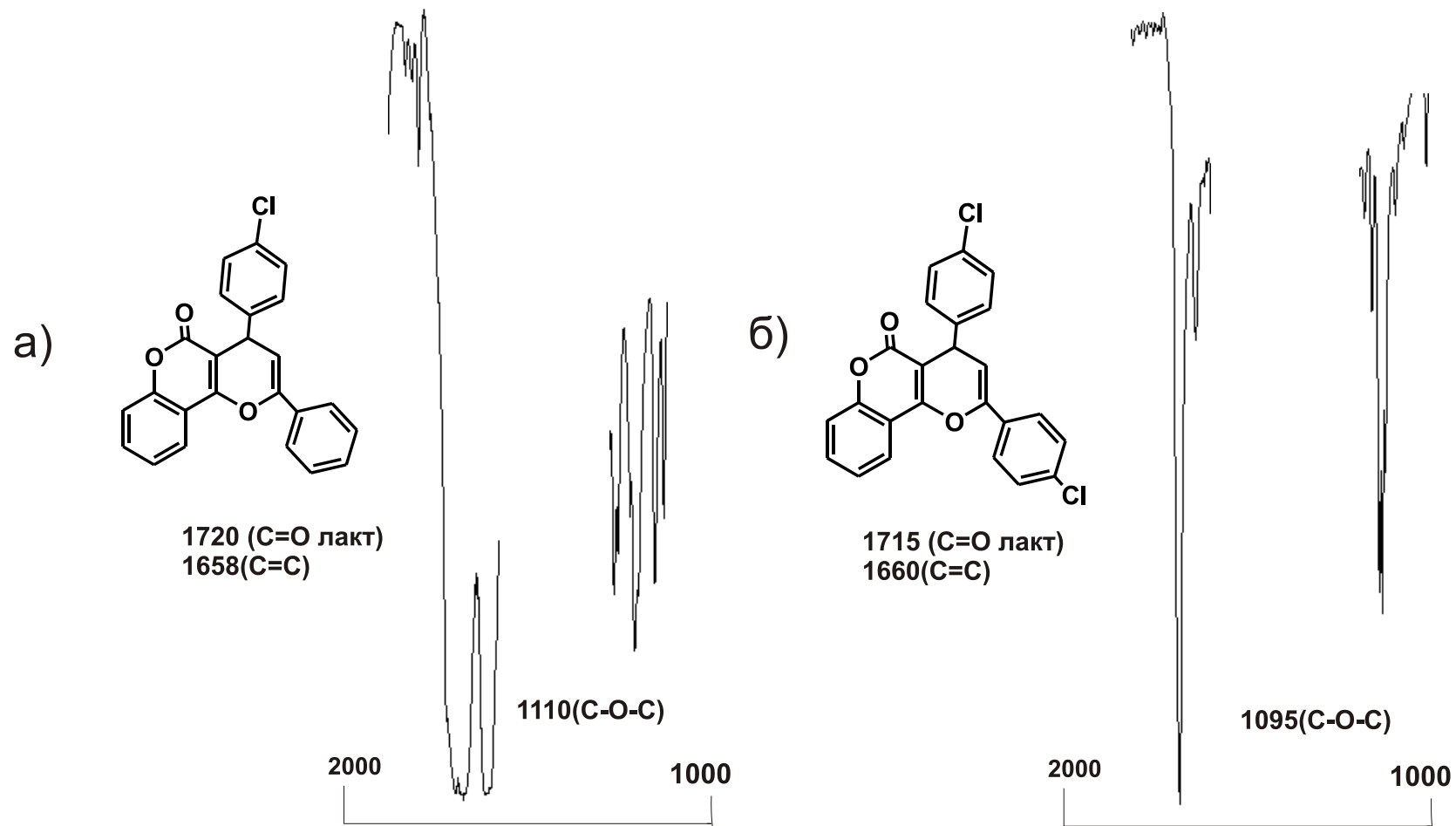


Рис. 2.1.1.1 ИК спектр: а) 4-(4-Хлорфенил)-4Н,5Н-пирано[3,2-с]хромен-5-она (**20**), б) 2-Фенил-, 2,4-бис(4-хлорфенил)-4Н,5Н-пирано[3,2-с]хромен-5-она (**21**)

## 2.2. ЯМР $^1\text{H}$ спектры

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре 11а-гидрокси-4bH,5H,11aH-6,11,12,17-тетраоксабензо [а]нафто [1,2,3-fg]тетрацен-5-она (**12**) (рис. 2.2.1.1.) наряду с сигналами ароматических протонов при 6.98-8.06 м.д. присутствует характеристический сигнал протона полукетального гидроксила при 2.10 м.д. Сигнал протона при третичном атоме углерода смещается на 2.1 м.д. в слабое поле по сравнению с таковым для 1,5-диоксосоединения **3** (табл. 2.2.1).

В ЯМР  $^1\text{H}$  5а-ацетокси-3,3,7,7-тетраметил-1-оксо-1,2,3,4,6,7,8,13b-октагидро-5аH-хромено[2,3,4-kl]ксантена (**13**) (рис 2.2.1.2.) наблюдаются сигналы мультиплета восьми метиленовых протонов в области 2.09-2.44 м.д., синглет трех протонов ацетильного метила. В положении 5.19 м.д. обнаружен синглет третичного протона. В области 0.99-1.12 м.д. резонируют 12 протонов метильных групп. Ароматические протоны наблюдаются при 6.95-7.09 м.д.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре 5а-гидрокси-3,3,7,7-тетраметил-2,3,4,5а,6,7,8,13b-октагидро-1H-хромено[2,3,4-kl]ксантен-1-она (**14**) (рис.2.2.1.3.) наблюдаются четыре синглета восьми метиленовых протонов с химическими сдвигами в области 2.07-2.44 м.д. В положении 5.18 м.д. отмечается синглет третичного протона. В области 0.99-1.08 м.д. резонируют 12 протонов метильных групп. Ароматические протоны проявляются при 6.92-7.10 м.д. Характеристичный сигнал полукетального гидроксила отмечены при 9,60 м.д.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре 10а-гидрокси-2-метил-4H,10аH-пирано[2,3-b]хромен-4-она (**15**) (рис. 2.2.1.4.) отмечается сигнал протона полукетального гидроксила при 3.56 м.д. Сигналы винильных протонов проявляются при 8.12 и 6.19 м.д., сигналы протонов метильной группы - при 1.91 м.д. Мультиплет ароматических протонов наблюдается в области 7.25-7.65 м.д.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах тетраборфтората **16** (рис. 2.2.1.5) и перхлората **17** характеристические синглеты полукетальных гидроксильных групп отмечаются при 4.88 и 3.62 м.д., соответственно. Сигналы протонов ароматических колец проявляются серией сигналов в области 7.08-8.23 м.д.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах тетрафторбората **18** (рис. 2.2.1.6.) и перхлората **19** с химическими сдвигами в области 2.16-2.29 м.д. наблюдаются четыре синглета восьми метиленовых протонов. В области 1.05-1.22 м.д. резонируют 12 протонов метильных групп. Ароматические протоны наблюдаются при 7.00-7.22 м.д., а синглеты полукетальных гидроксильных групп резонируют при 7.96 и 8,00 м.д., соответственно.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах пиранохроменов **20**, **21** (рис. 2.2.1.7. и 2.2.1.8.) отмечаются дублеты метинового и винильного протонов при 4.97 м.д. ( $J = 12$  Гц), 4.66 м.д. ( $J = 8$  Гц) и 6.69 м.д. ( $J = 12$  Гц), 5.76 м.д. ( $J = 8$  Гц). Мультиплет ароматических протонов проявляется при 7.22- 7.91 м.д.

Таблица 2.2.1.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры октагидрохроменоксантиен-1-онов, тетраоксабензо[а]нафто [1,2,3-fg]тетрацен-5-онов, перхлората и тетрафторбората октагидрохроменксантиен-5-илия, тетрафторбората и перхлората оксониябензо [а]нафто[1,2,3-fg] тетрацена, пиранохроменов (12 - 21) ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , м.д.(J, Гц))

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	ОН (с)	=C-H	СН (аром)	СН (трет)	СН <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub>
12	-	-	2.10	-	6.98-8.06 (м, 12H)	5.57	-	-
13	-	-	-	-	6.95 -7.09 (м, 4H)	5.19 (с)	2.09-2.44 (м, 8H)	0.99-1.12 (с, 12 H), 2.29 (с, 3H)
14	-	-	9.60	-	6.92-7.10 (м, 4H)	5.18 .(с)	2.07-2.44 (м, 8H)	0,99-1.13 (м, 12H)
15	-	-	3.56	6.19 (с), 8.12 (с)	7.25-7.65 (м, 4H)	-	-	1.91 (с, 3H)
16	-	-	4.88	-	7.08-7.83 (м, 12H)	-	-	-
17	-	-	3.62	-	7.17-7.72 (м, 12H)	-	-	-
18	-	-	7.96	-	7.00-7.21 (м, 4H)	-	2.16-2.18 (м, 8H)	1.04-1.18 (с, 12H)
19	-	-	8.00	-	7.02-7.22(м, 4H)	-	2.16-2.29 (м, 8H)	1.05-1.22 (с, 12H)
20	Cl	H	-	6.69 (J12)	7.22-7.91 (м, 13H)	4.97 (J 12)	-	-
21	Cl	Cl	-	5.76 (J 8)	7.24-7.96 (м, 12H)	4.66 (J 8)	-	-



## 2.2.1 Примеры ЯМР $^1\text{H}$ спектров

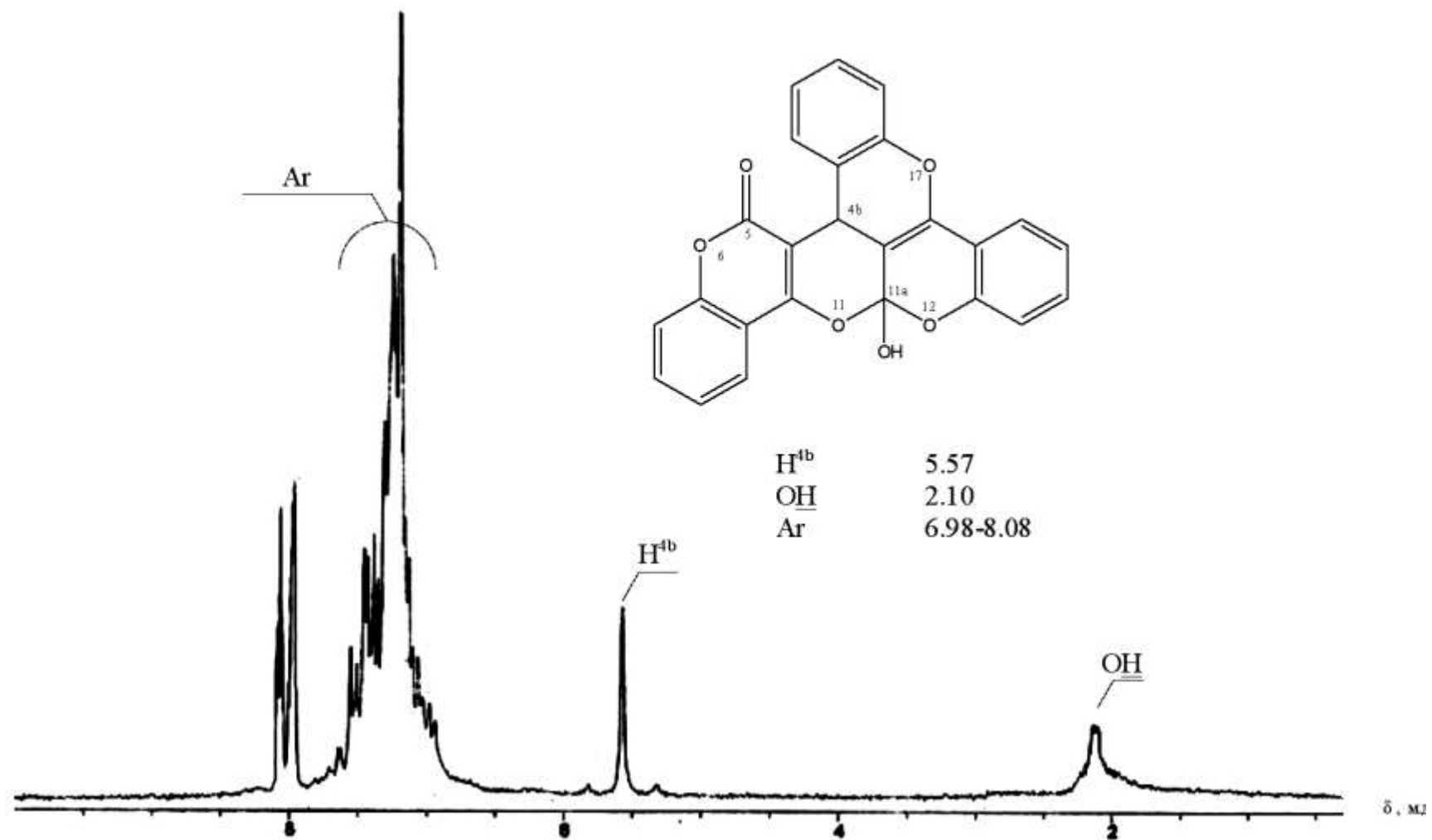


Рис 2.2.1.1 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 11а-гидрокси-4bH,5H,11aH-6,11,12,17-тетраоксабензо [а]нафто [1,2,3-fg]тетрацен-5-она (12) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )

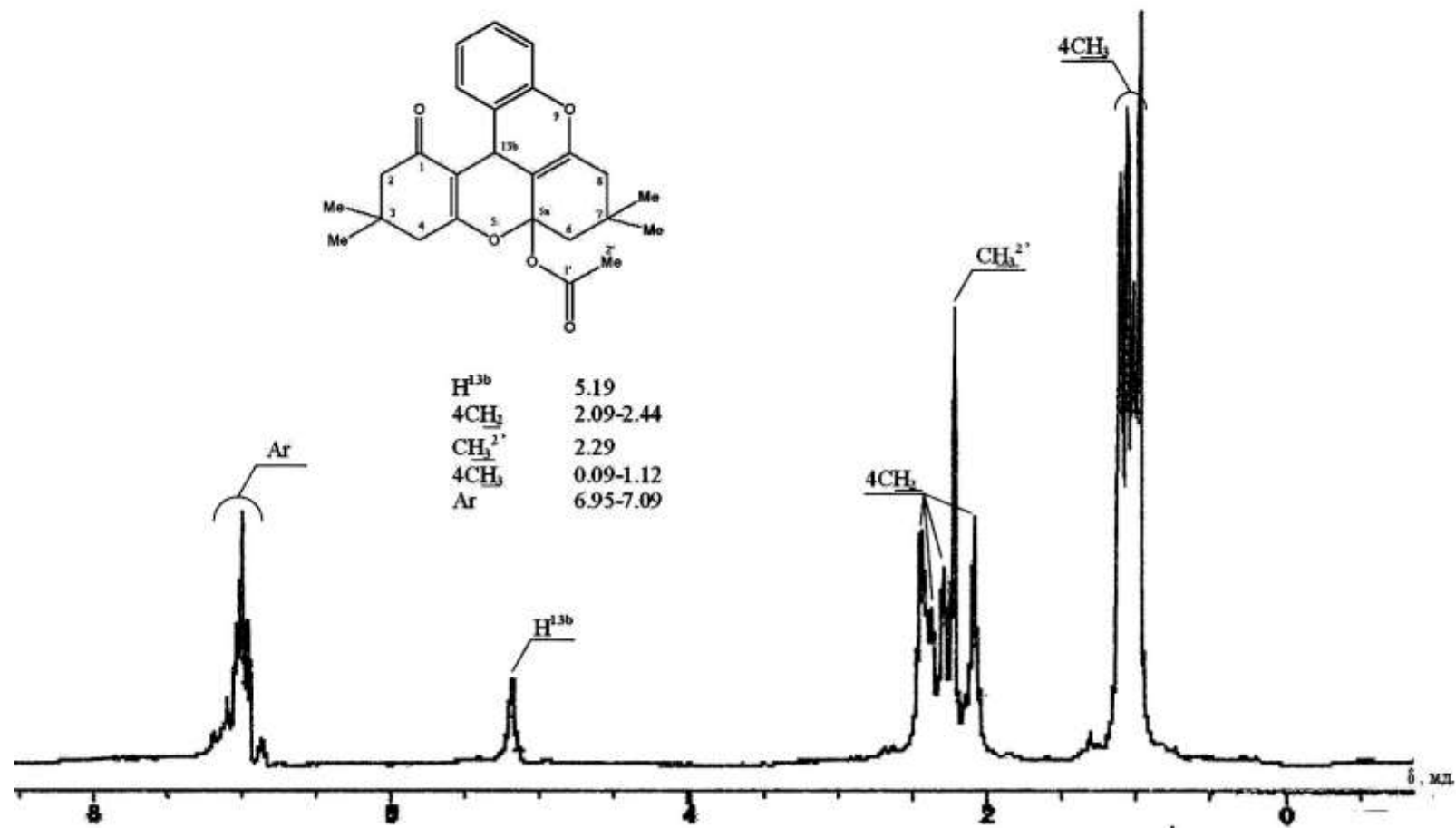


Рис.2.2.1.2. ЯМР  $^1H$  спектр 5a-ацетокси-3,3,7,7-тетраметил-1-оксо-1,2,3,4,6,7,8,13b-октагидро-5aH-хромено[2,3,4-kl]ксантена (13) (Varian 400,  $CDCl_3$ )

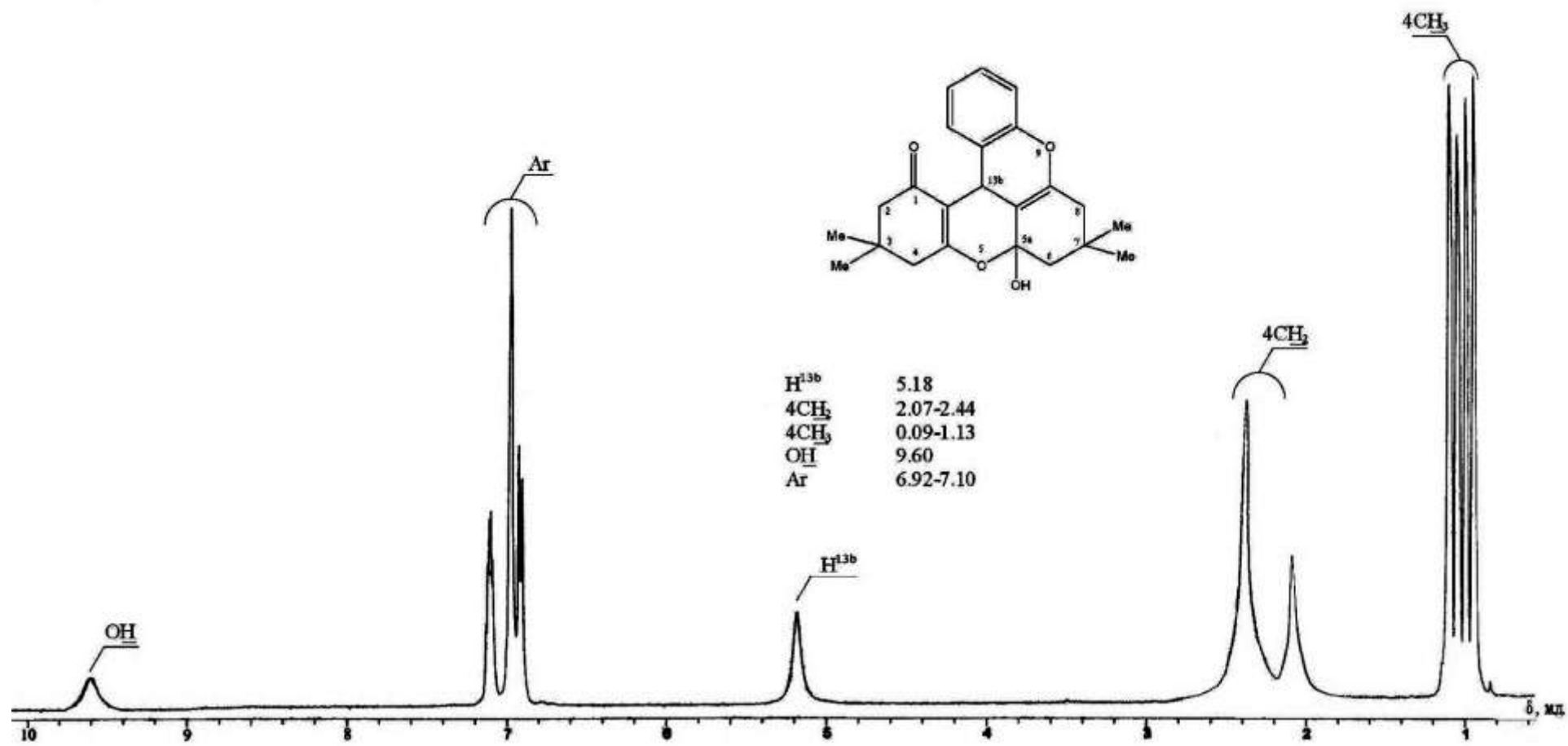


Рис.2.2.1.3. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 5a-гидрокси-3,3,7,7-тетраметил-2,3,4,5a,6,7,8,13b-октагидро-1H-хромено[2,3,4-k]ксантен-1-она (14) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)

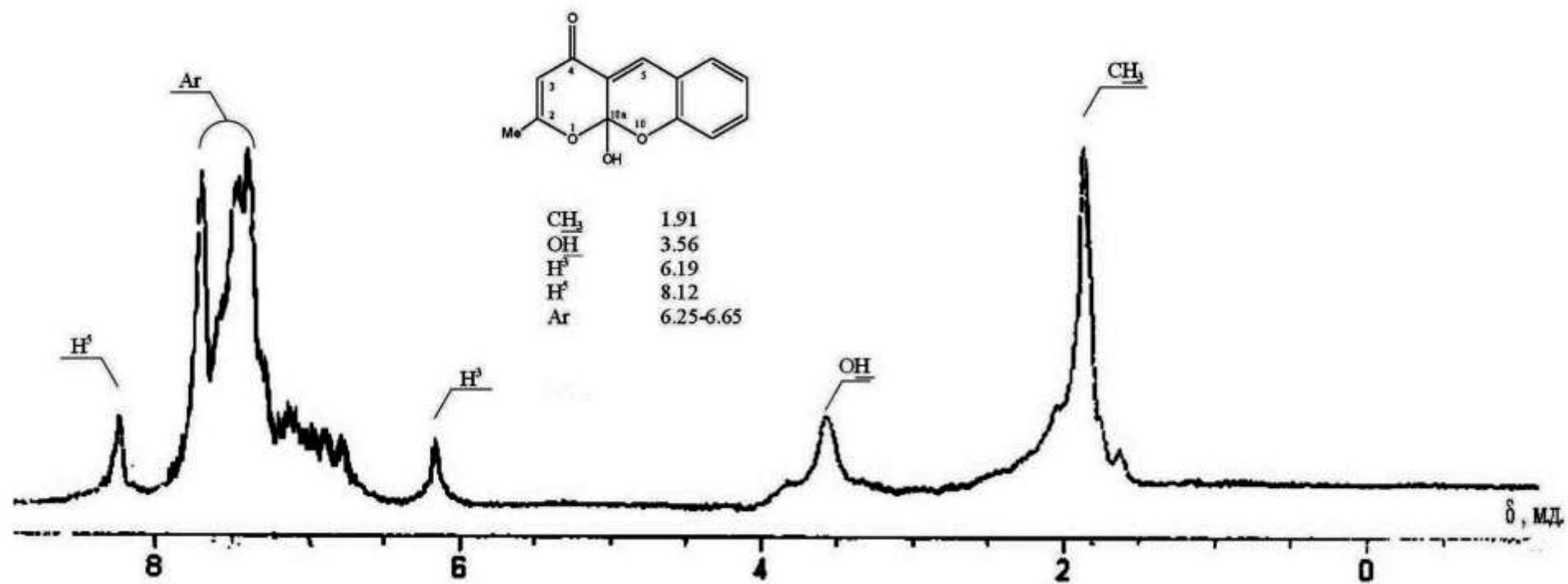


Рис. 2.2.1.4. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 10а-гидрокси-2-метил-4Н,10аН-пирано[2,3-в]хромен-4-она (15) (Bruker MSL-400, CDCl<sub>3</sub>)

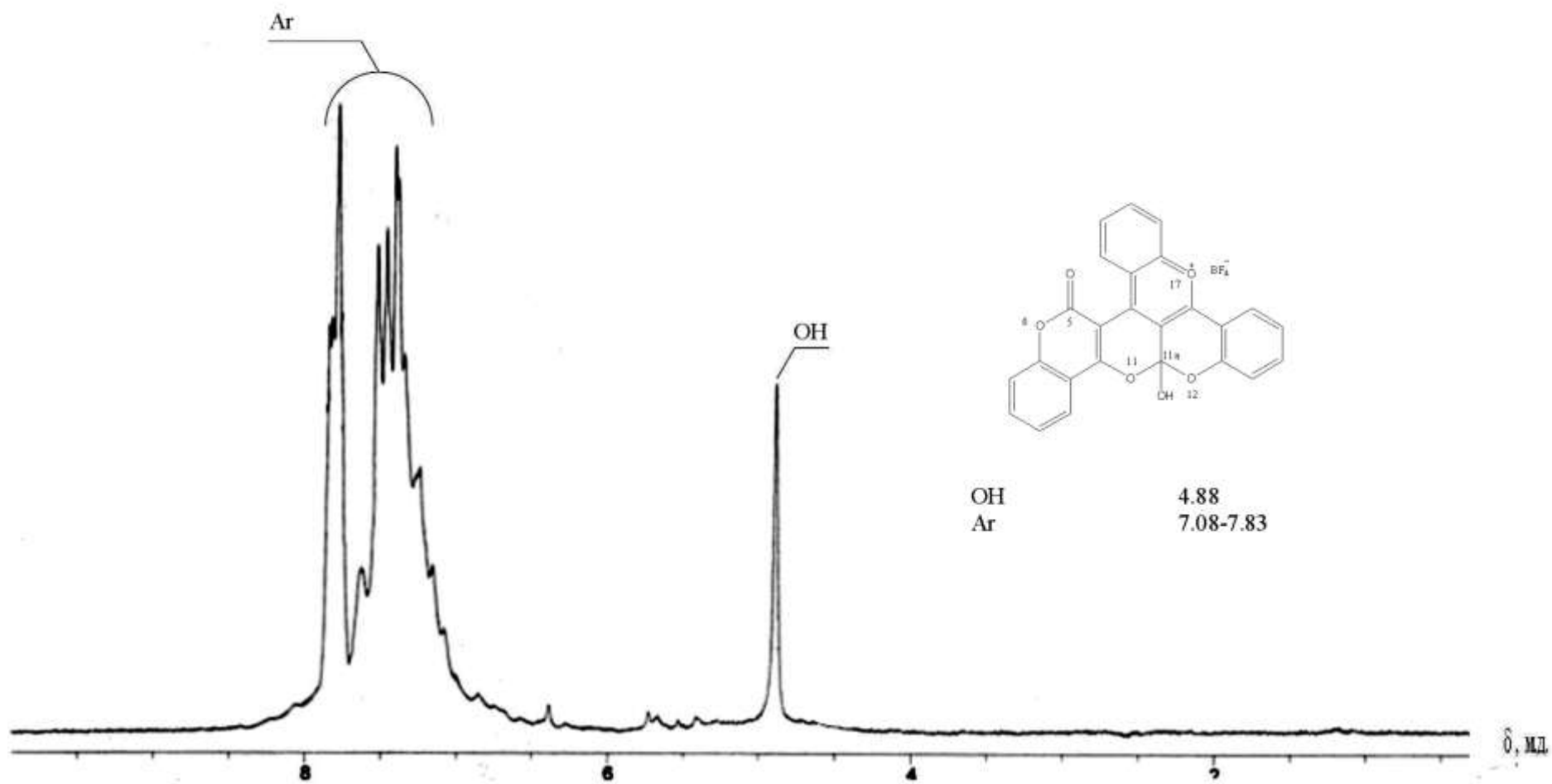


Рис.2.2.1.5. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр тетрафторбората 11а-гидрокси-5-оксо-5Н,11аН-6,11,12-триокса-17-оксониябензо[а]нафто[1,2,3-fg]тетрацена (16) (Bruker MSL-400,  $\text{CDCl}_3$ )

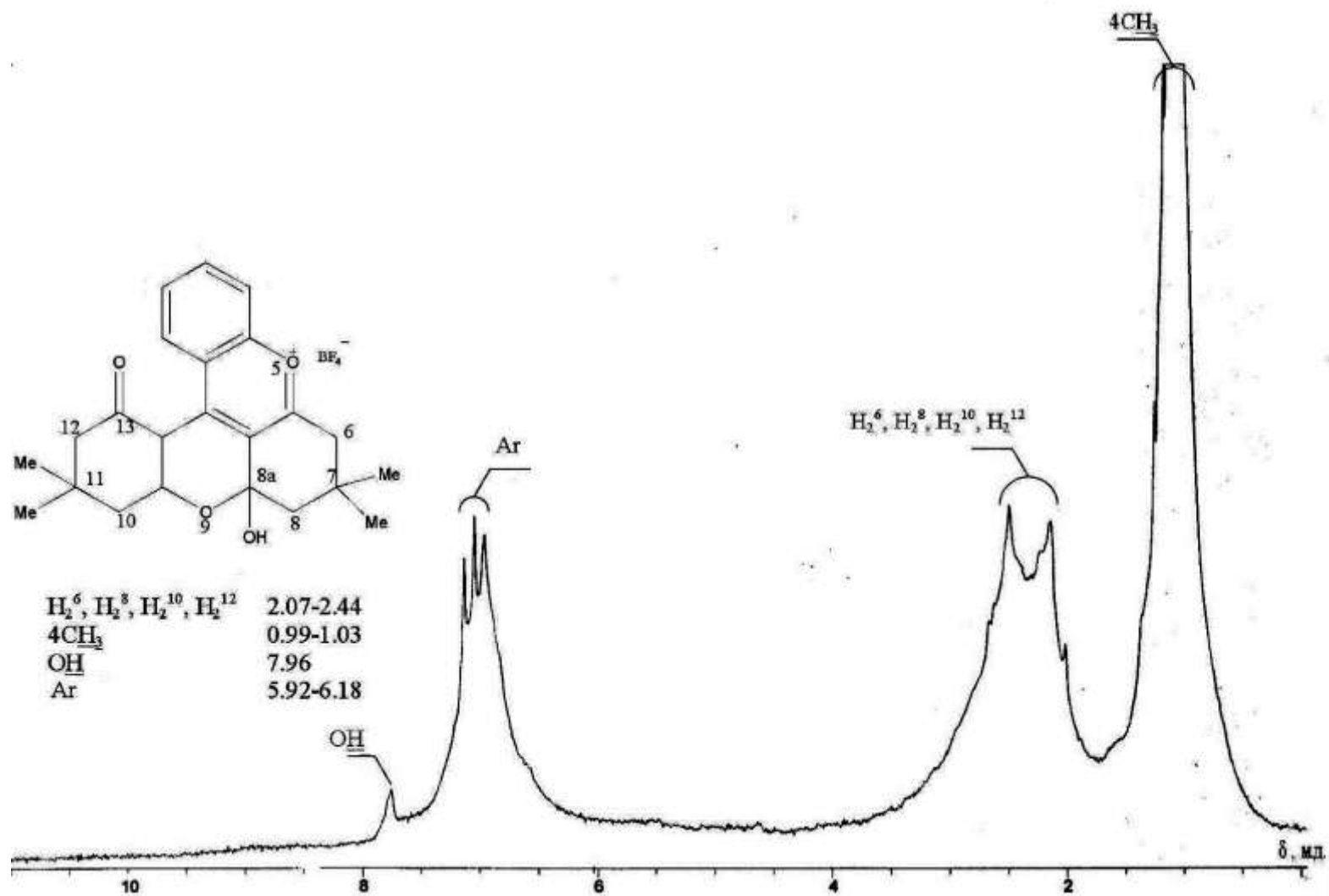


Рис.2.2.1.6. ЯМР <sup>1</sup>H спектр тетрафторбората 8а-гидрокси-7,7,11,11-тетраметил-13-оксо-6,7,8,8а,10,11,12,13-октагидрохромено[2,3,4-kl]ксантен-5-илия (18) (Bruker MSL-400, CDCl<sub>3</sub>)

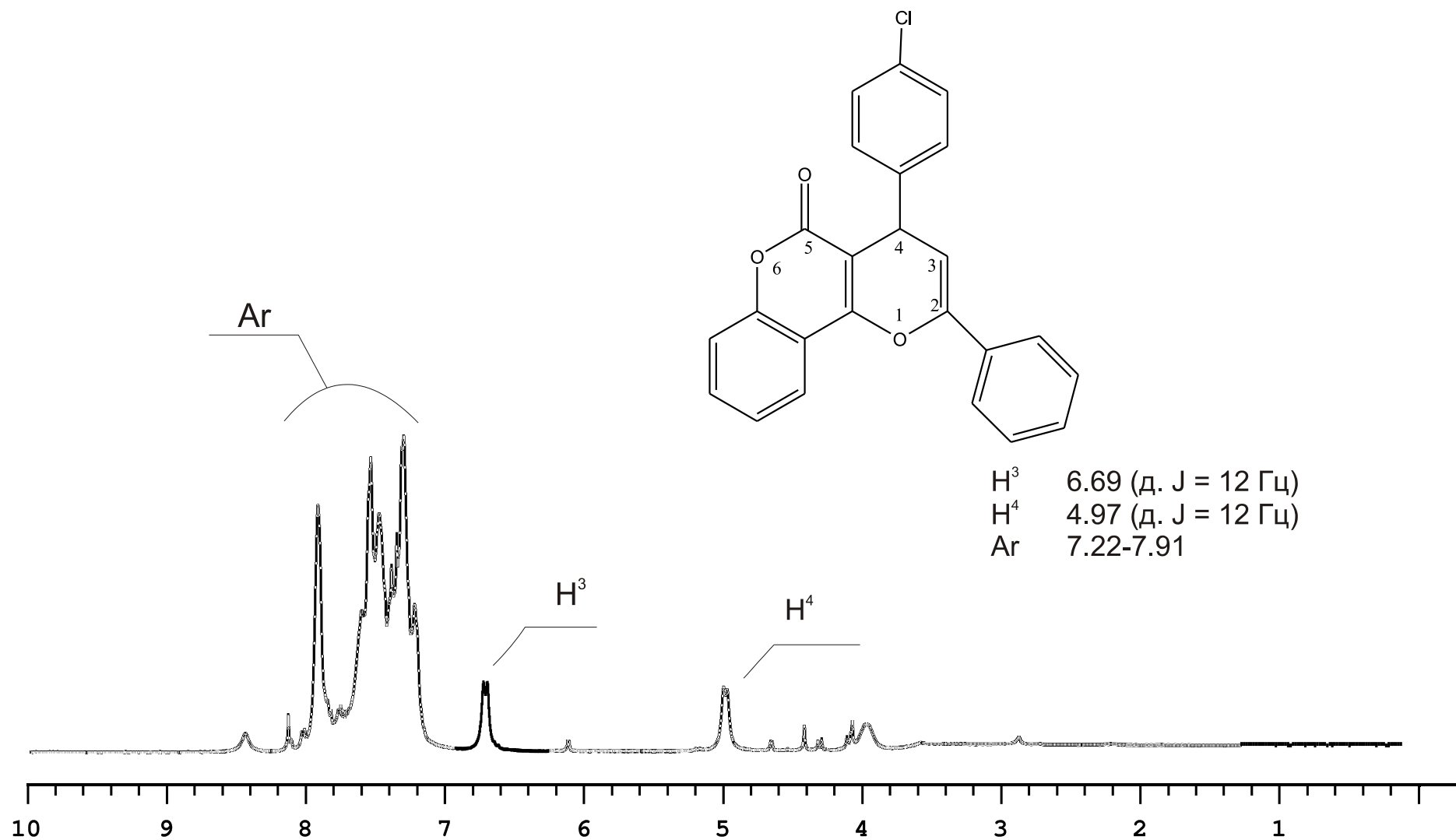


Рис 2.2.1.7 ЯМР <sup>1</sup>H спектр 4-(4-хлорфенил)-2-фенил-4Н,5Н-пирано[3,2-с]хромен-5-она (20) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)

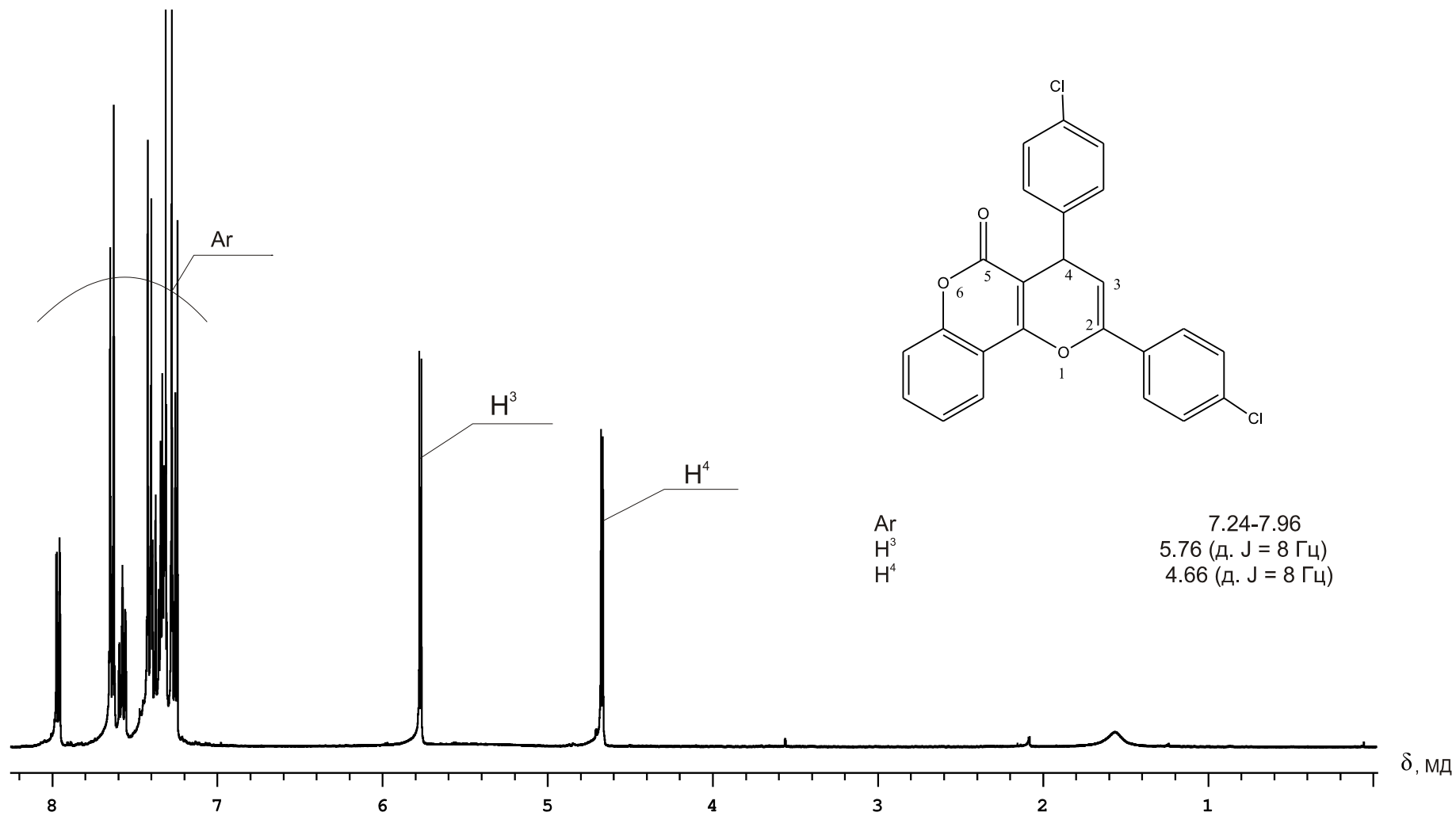
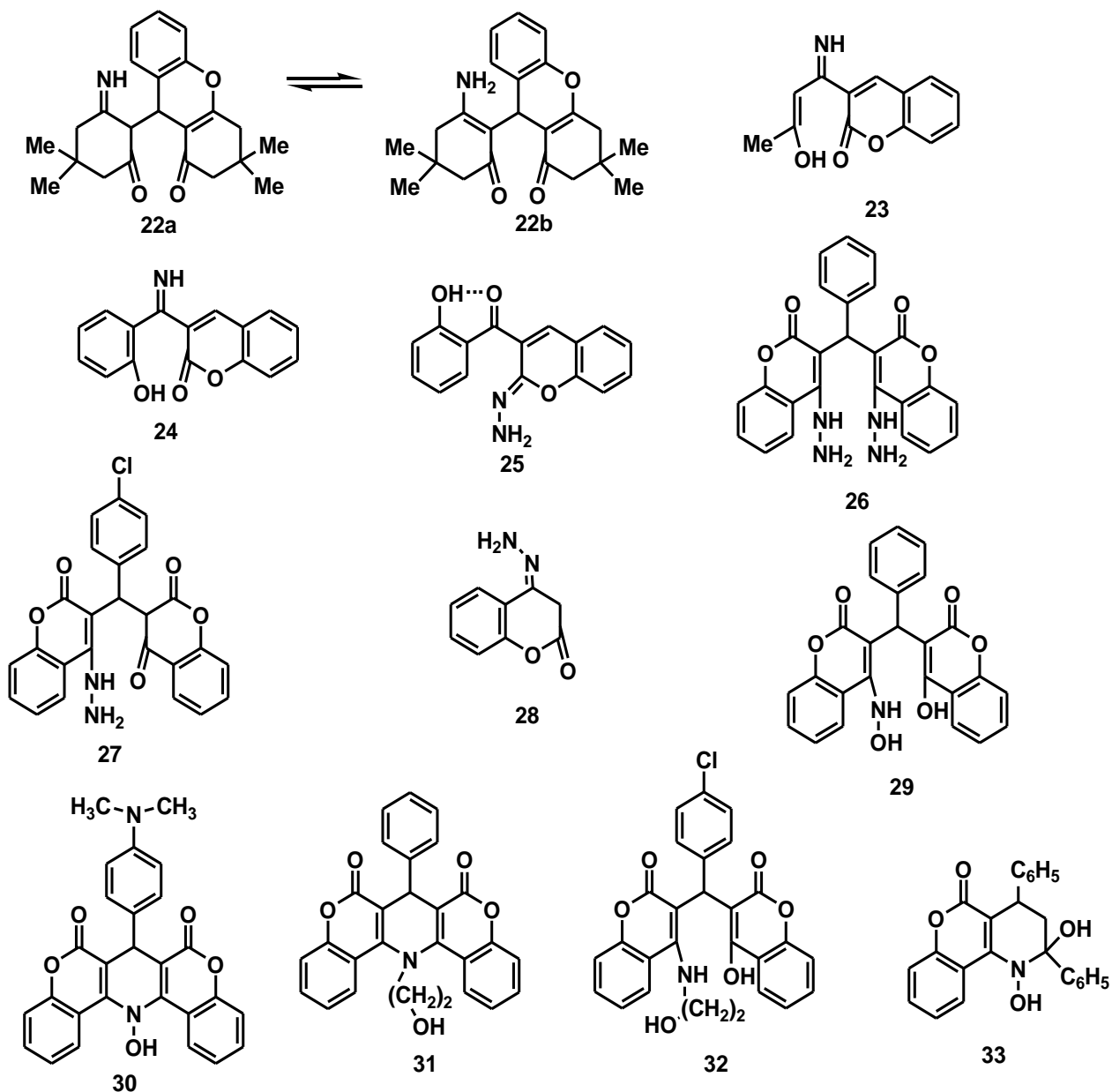


Рис 2.2.1.8. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 2,4-бис(4-хлорфенил)-4Н,5Н-пирано[3,2-с]хромен-5-она (21) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )



3. 9-(2-Амино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)- и 9-(2-имино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-ксантен-1-оны; гидразинил-, гидроксиамино-, 2-гидроксиэтиламино- арилбисхромен-2-онов; N-гидрокси-, N-гидроксиэтиламинодихроменопиридиноны; 3-(3-гидрокси-1-имино-2-бутенил)-, 3-((2-гидроксифенил)иминометил)-2H-хромен-2-оны; 2-, 4-гидразоны 2H-хромен-2-онов (22-33)



### 3.1.ИК спектры

В ИК спектре смеси таутомеров 9-(2-амино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)- и 9-(2-имино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-ксантен-1-она (**22a,b**) (табл. 3.1.1) присутствуют полосы, характерные для колебаний сопряженных карбонильных группы в области 1673-1660  $\text{см}^{-1}$ . Отмечены сигналы иминной (полоса при 3198  $\text{см}^{-1}$ ) и аминной групп - две полосы в области 3367-3387  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектрах 3-(3-гидрокси-1-имино-2-бутенил)-2Н-хромен-2-она (**23**) и 3-((2-гидроксифенил)иминометил)-2Н-хромен-2-она (**24**) присутствует характерный размытый сигнал гидроксильной группы, связанной водородной связью по хелатному типу, при 2500-3200  $\text{см}^{-1}$ , полоса валентных колебаний N-H группы при 3378  $\text{см}^{-1}$  и 3362  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Сохранение лактонных карбонильных групп подтверждается сигналами при 1726  $\text{см}^{-1}$  и 1719  $\text{см}^{-1}$ ; полосы, валентных колебаний сопряженных карбонильных групп боковой цепи, исчезают.

В ИК спектре 2-гидразоно-3-(2-гидроксibenзоил)-2Н-хромен-2-она (**25**) отсутствует полоса поглощения C=O группы лактонного типа в области 1720  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемая в исходном субстрате **2**. Присутствует сигнал, соответствующий сопряженной C=O группе (1690  $\text{см}^{-1}$ ). Сигналы колебаний связей O-H и N-H групп наблюдаются в широком интервале 3330-3600  $\text{см}^{-1}$ . Колебания связи C=N проявляются при 1624  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектре 4-гидразинил-3-((4-гидразинил-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенилметил)-, 3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенилметил)-2Н-хромен-2-она (**26**) (рис. 3.1.1.1 ) присутствуют полосы поглощения лактонных карбонильных групп при 1750 (1720)  $\text{см}^{-1}$ , первичных и вторичных аминогрупп при 3400-3600  $\text{см}^{-1}$ , двойной C=C связи при 1650  $\text{см}^{-1}$ , а также полоса поглощения C-O-C связей при 1070  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектре 3-(4-хлорфенил(4-гидразинил-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)метил)-3Н-хромен-2,4-диона (**27**) присутствуют полосы поглощения лактонных, несопряженных карбонильных групп при 1710  $\text{см}^{-1}$  и 1695  $\text{см}^{-1}$ , C-O-C связей при 1112  $\text{см}^{-1}$ , первичных и вторичных аминогрупп в интервале 3380-3450  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектре 3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенилметил)-4-(гидроксиамино)-2Н-хромен-2-она (**29**) (рис 3.1.1.1 ) присутствуют полосы поглощения карбонильных групп лактонного типа при 1715  $\text{см}^{-1}$ , двойной C=C связи при 1648  $\text{см}^{-1}$ , а также полоса поглощения C-O-C связей при 1095  $\text{см}^{-1}$ . Гидроксильные группы и вторичная аминогруппа проявляются в интервале 2800-3300  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектре 14-гидрокси-7-[(4-диметиламино)фенил]-7,14-дигидро-6Н,8Н-дихромено[4,3-b:3',4'-e]пиридин-6,8-диона (**30**) отмечаются полосы, отвечающие валентным колебаниям карбонильных групп лактонного типа при 1705-1720  $\text{см}^{-1}$ , простых эфирных связей при 1119  $\text{см}^{-1}$ . Сигналы колебаний двойных связей проявляются при 1660  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения гидроксильной группы наблюдаются при 2900-3100  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектре 14-(2-гидроксиэтил)-7-фенил-7,14-дигидро-6Н,8Н-дихромено[4,3-b:3',4'-e]пиридин-6,8-диона (**31**) (рис 3.1.1.1) наблюдаются полосы поглощения лактонных карбонильных групп при 1715-1725  $\text{см}^{-1}$ , двойной C=C связи при 1640-1655  $\text{см}^{-1}$ , СОС связей при 1089  $\text{см}^{-1}$ . Гидроксильная группа проявляется при 3350-3400  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектре 3-((4-(2-гидроксиэтиламино)-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)4-хлорфенилметил)-4-гидрокси-2Н-хромен-2-она (**32**) присутствуют полосы поглощения лактонных карбонильных групп при 1702  $\text{см}^{-1}$ , простых эфирных связей при 1132  $\text{см}^{-1}$ . Сигналы колебаний двойных C=C связей обнаруживаются при 1634  $\text{см}^{-1}$ , гидроксильных групп - при 3430  $\text{см}^{-1}$  и вторичной аминогруппы в виде уширенной полосы в области 2900-3200  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектре 1,2-дигидрокси-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-хромено[4,3-b]пиридин-5-она (**33**) присутствуют полосы поглощения лактонных карбонильных групп при 1718  $\text{см}^{-1}$ , C-O-C связи при 1186  $\text{см}^{-1}$  и C=C связи при 1639  $\text{см}^{-1}$ . Гидроксильные группы проявляются в интервале 3200-3300  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 3.1.1.

ИК спектры 9-(2-амино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)- и 9-(2-имино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-ксантен-1-онов; гидразинил-, гидроксiamiно-, 2-гидроксиэтиламино-арилбисхромен-2-онов; N-гидрокси-, N-гидроксиэтиламиноди хроменопиридинов; 3-(3-гидрокси-1-имино-2-бутенил)-, 3-((2-гидроксифенил) иминометил)-2Н-хромен-2-онов; 2-,4-гидразоны 2Н-хромен-2-онов (22-33)

Соединение	$\nu, \text{cm}^{-1}$							
	ОН	C=C	C=O	C=O (лакт.)	СОС	=NH	NH	NH <sub>2</sub>
22	–	1638	1660, 1673	–	1224	3198	–	3267- 3287
23	2500- 3200	1662	–	1726	1262	3378	–	–
24	2500- 3200	1640	–	1719	1273	3362	–	–
25	3300- 3600	1624	1684	–	1031,1236	–	–	3300- 3600
26	–	1650	–	1750	1070	–	3400- 3600	3400- 3600
27	–	1637	1695	1710	1112	–	3380- 3450	3380- 3450
28	–	1660	–	1720	1080	–	–	3350- 3450
29	2800- 3300	1648	–	1715	1095	–	2800- 3300	–
30	2900- 3100	1660	–	1705-1720	1119	–	–	–
31	3350- 3400	1640- 1655	–	1715-1725	1089	–	–	–
32	3430	1634	–	1702	1132	–	2900- 3200	–
33	3200- 3300	1639	–	1718	1186	–	–	–

### 3.1.1 Примеры ИК - спектров

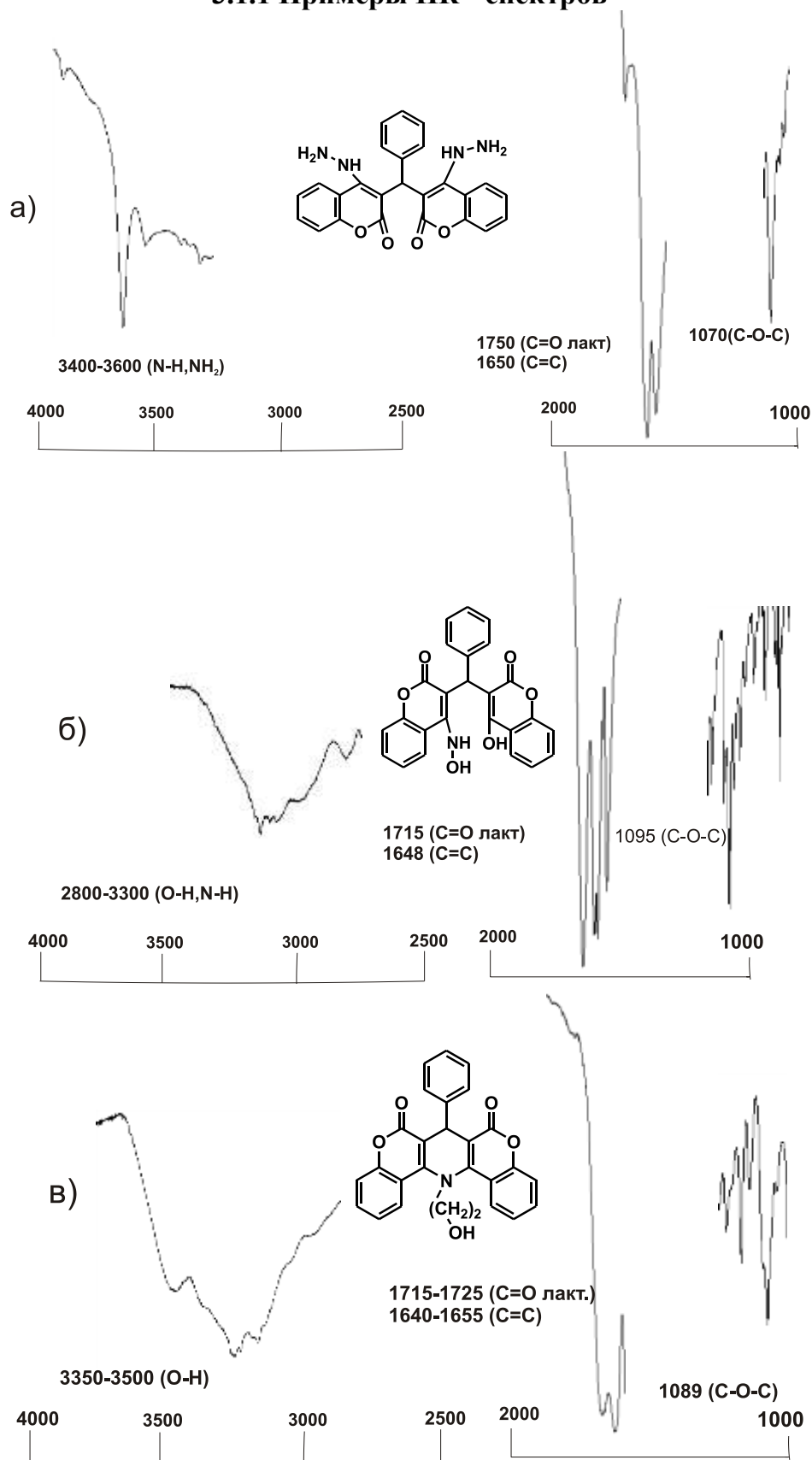


Рис 3.1.1.1 ИК спектры: **а)** 4-гидразинил-3-((4-гидразинил-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенил метил)-2Н-хромен-2-она (**26**), **б)** 3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенилметил)-4-(гидроксиамино)-2Н-хромен-2-она (**29**), **в)** 14-(2-гидроксиэтил)-7-фенил-7,14-дигидро-6Н,8Н-дихромено[4,3-*b*:3',4'-*e*]пиридин-6,8-диона (**31**)

### 3.2. ЯМР <sup>1</sup>H спектры

В ЯМР <sup>1</sup>H спектре смеси таутомеров 9-(2-амино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)- и 9-(2-имино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-ксантен-1-она (**22a,b**) (рис. 3.2.1.1) одновременно присутствуют сигналы, соответствующие аминной и иминной форме: отмечены синглеты атома водорода при третичном углеродном атоме при 5.15 м.д. и двух атомов водорода аминной группы при 3.04 м.д., также как и два дуплета протонов при третичных атомах углерода в области 3.23-4,51 м.д. и широкий синглет водорода иминной группы (табл.3.2.1.).

В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах иминов **23** (рис 3.2.1.2), **24** (рис. 3.2.1.3) по сравнению со спектрами исходных 3-(1,3-диоксобутан-1-ил)-2H-хромен-2-она (**1**) и 3-(2-гидроксibenзоил)-2H-хромен-2-она (**2**) добавляется единственный сигнал иминного протона при 11.71 м.д. и 12.37 м.д., соответственно. Влияние иминной группы проявляется в смещении сигналов винильных протонов в область сильного поля: при C<sub>4</sub> 2H-бензопиран-2-онового фрагмента на 0,51-0.60 м.д., в боковой цепи 3-(3-гидрокси-1-амино-2-бутенил)-2H-бензопиран-2-она (**23**) – на 0.31 м.д.

Согласно данным ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии (CDCl<sub>3</sub>) в гидразона **25** (рис 3.2.1.4.) сигнал винильного протона наблюдается при 8,25 м.д., протон гидроксильной группы проявляется при 5,36 м.д., сигнал протонов аминогруппы находится в области мультиплета ароматических протонов при 6.97-7.44 м.д.

В ЯМР <sup>1</sup>H спектре 4-гидразинил-3-((4-гидразинил-2-оксо-2H-хромен-3-ил)фенил метил)-2H-хромен-2-она (**26**) (рис. 3.2.1.5.) присутствуют синглет протона третичного атома углерода в области 3.65 м.д., уширенный синглет протонов двух первичных и вторичных аминногрупп в области 8.48 м.д., мультиплет тринадцати ароматических протонов в интервале 7.50-6.90 м.д.

В ЯМР <sup>1</sup>H спектре 3-(4-хлорфенил(4-гидразинил-2-оксо-2H-хромен-3-ил)метил)-3H-хромен-2,4-диона (**27**) (рис. 3.2.1.6.) присутствует синглет протонов аминогрупп при 7.92 м.д., мультиплет ароматических протонов в интервале 6.68-8.11 м. д. Протоны двух третичных углеродных атомов проявляются дуплетом при 5.83 м.д.(J = 20 Гц) и дуплетом при 4.33 м.д.(J = 20 Гц).

В ЯМР <sup>1</sup>H спектре 4-гидразинохроман-2-она (**28**) (рис. 3.2.1.7.) синглет протонов первичных аминогрупп проявляется в области 8.56 м.д., мультиплет четырех ароматических протонов - в интервале 6.72-7.70 м.д., синглет протонов метиленового звена при 3.04 м.д.

В ЯМР <sup>1</sup>H спектре 3-((4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)фенилметил)-4-(гидроксиамино)-2H-хромен-2-она (**29**) (рис. 3.2.1.8.) присутствует синглет протона вторичной аминогруппы при 2.47 м.д. Сигнал двух гидроксильных групп наблюдается при 10.27 м.д. Протон третичного углеродного атома проявляется синглетом при 6.30 м.д., что говорит о том, что в растворе CDCl<sub>3</sub> соединение существует в еноксимной форме. Мультиплет ароматических протонов отмечается в интервале 7.08 – 7.86 м.д.

В ЯМР<sup>1</sup>H спектре 14-гидрокси-7-[(4-диметиламино)фенил]- 7,14-дигидро-6H,8H-дихромено[4,3-b:3',4'-e]пиридин-6,8-диона (**30**) (рис. 3.2.1.9.) наблюдается синглет протона третичного углеродного атома при 6.02 м.д.. Синглет оксимной гидроксильной группы проявляется при 11.44 м.д. Мультиплет ароматических протонов отмечен при 6.75 - 8.16 м.д.

ЯМР <sup>1</sup>H спектр 14-(2-гидроксиэтил)-7-фенил-7,14-дигидро-6H,8H-дихромено[4,3-b:3',4'-e]пиридин-6,8-диона (**31**) (рис. 3.2.1.10.) характеризуется наличием синглета метинового протона при 6.24 м.д. Протон гидроксильной группы алифатического фрагмента наблюдается при 5.62 м.д. Мультиплеты двух метиленовых групп, ароматических протонов проявляются при 2.81 – 2.85 м.д. и 5.53 – 5.56 м.д., 7.03 - 7.79 м.д. соответственно.

В ЯМР<sup>1</sup>H спектре 3-((4-(2-гидроксиэтиламино)-2-оксо-2H-хромен-3-ил)4-хлорфенилметил)-4-гидрокси-2H-хромен-2-она (**32**) (рис. 3.2.1.11.) отмечается синглет гидроксильной группы алифатического фрагмента при 5.08 м.д., присутствуют синглет метинового протона при 6.20 м.д., мультиплет ароматических и метиленовых протонов при 7.05 – 7.78 м.д. и 2.50 – 3.55 м.д. соответственно. Наличие в спектре протонов енольной гидроксильной группы характеризуется сигналом при 17.48 м.д., вторичной аминогруппы при 2.47 м.д.

В ЯМР<sup>1</sup>H спектре 1,2-дигидрокси-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-5H-хромено-[4,3-b]пиридин-5-она (**33**) (рис. 3.2.1.12.) присутствуют синглеты полуацетальной и оксимной гидроксильных групп при 2.05 м.д. и 11.11 м.д. соответственно, два квадруплета метинового и метиленовых протонов наблюдаются при 4.79 м.д. (J = 4 Гц) и 3.61 м.д. (J = 4 Гц) соответственно. Мультиплет ароматических протонов проявляется при 7.08 – 7.89 м.д.

Таблица 3.2.1.

**ЯМР <sup>1</sup>H спектры 9-(2-амино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)- и 9-(2-имино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-ксантен-1-онов; гидразинил-, гидроксимино-, 2-гидроксиэтиламино-арилбисхромен-2-онов; N-гидрокси-, N-гидроксиэтиламиноди хроменопиридинов; 3-(3-гидрокси-1-имино-2-бутенил)-, 3-((2-гидроксифенил) иминометил)-2H-хромен-2-онов; 2-,4-гидразоны 2H-хромен-2-онов (22-33) (CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.(J, Гц))**

Соединение	ОН (с)	(NH) NH <sub>2</sub>	=NH	=C-H	СН (аром)	СН (трет)	СН <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub>
<b>22</b>	–	3.04 (с, 2H)	9.29 (с)	–	6.77-7.00	3.23 (д, 1H) 4.51 (д, 1H) 5.15 (с, 1H)	1.24 (т, 2H) 2.22-2.30 (с, 14H)	0.96-1.04 (с, 24H)
<b>23</b>	15.78	–	11.71 (с)	6.58 (с) 8.06 (с)	7.41-7.59 (м, 4H)	–	–	2.26 (с, 3H)
<b>24</b>	11.69	–	12.37 (с)	7.47	6.81-7.93 (м, 8H)	–	–	–
<b>25</b>	8.25	5.36 (с, 2H)	–	7.71	6.97-7.44 (м, 8H)	–	–	–
<b>26</b>	–	8.48 (с, 6H)	–	–	7.50-6.90 (м, 13H)	3.65 (с)	–	–
<b>27</b>	–	7.92 (с, 3H)	–	–	6.68-8.11 (м, 12H)	5.83 (д, J 20) 4.33 (д, J 20)	–	–
<b>28</b>	–	8.56 (с, 6H)	–	–	6.72-7.70 (м, 4H)	–	3.04 (с, 2H)	–
<b>29</b>	10.27 (с, 2H)	2.47 (с)	–	–	7.08-7.86 (м, 13H)	6.30 (с)	–	–
<b>30</b>	11.44	–	–	–	6.75-8.16 (с, 12H)	6.02 (с)	–	2.94 (с, 6H)
<b>31</b>	5.62	–	–	–	7.03-7.79 (м, 13H)	6.24 (с)	2.81-5.56 (м, 4H)	–
<b>32</b>	5.08, 17.48	2.47	–	–	7.05-7.78 (м, 12H)	6.20 (с)	2.50-3.53 (м, 4H)	–
<b>33</b>	2.05, 11.11	–	–	–	7.08-7.89 (м, 14H)	7.49 (кв, J 4)	3.61 (кв, J 4)	–

### 3.2.1 Примеры ЯМР<sup>1</sup>H спектров

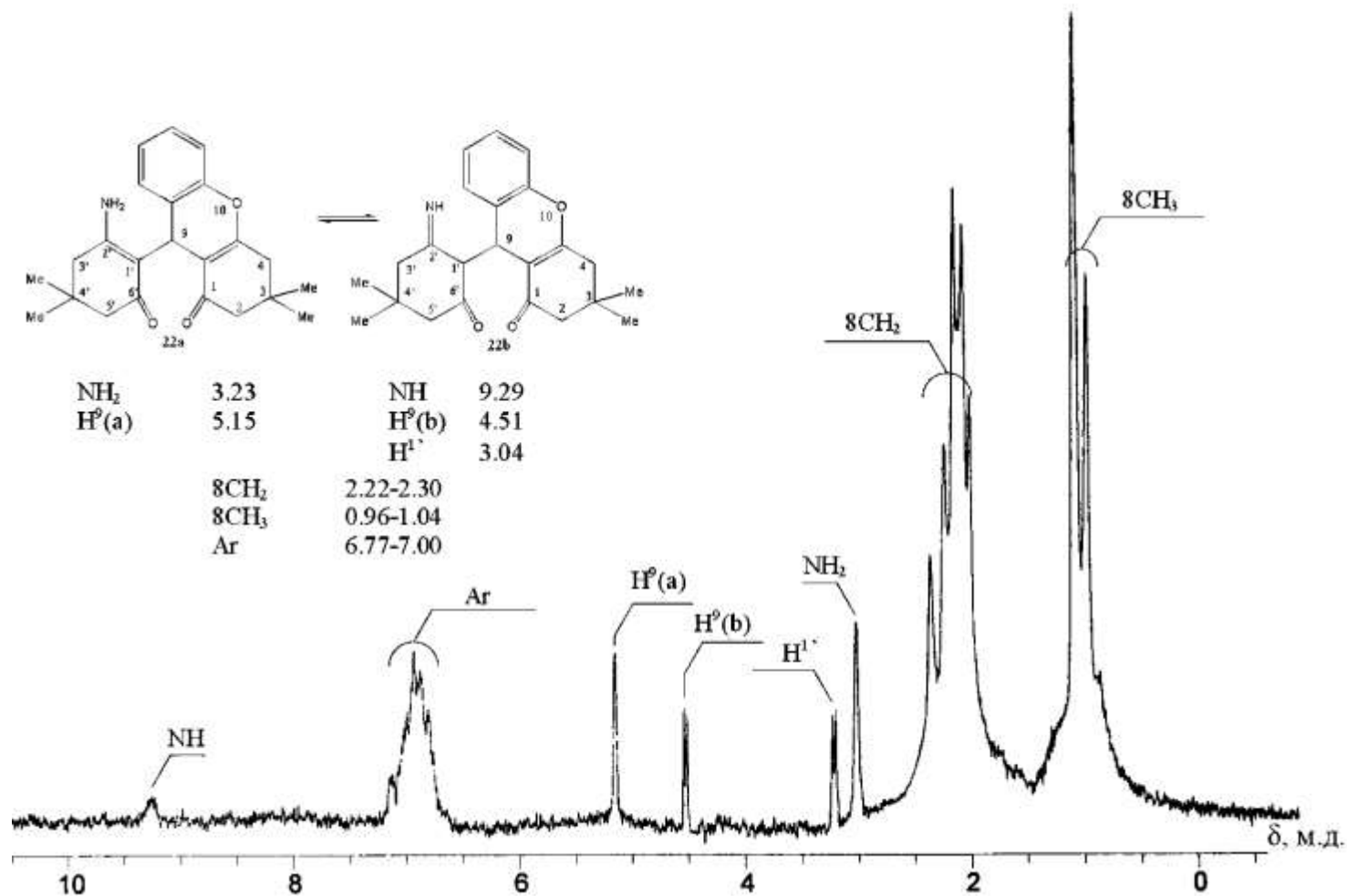


Рисунок 3.2.1.1. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 9-(2-амино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)- и 9-(2-имино-6-оксо-4,4-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-ксантен-1-она (22a,b) (Bruker MSL-400, DMSO-d<sub>6</sub>)

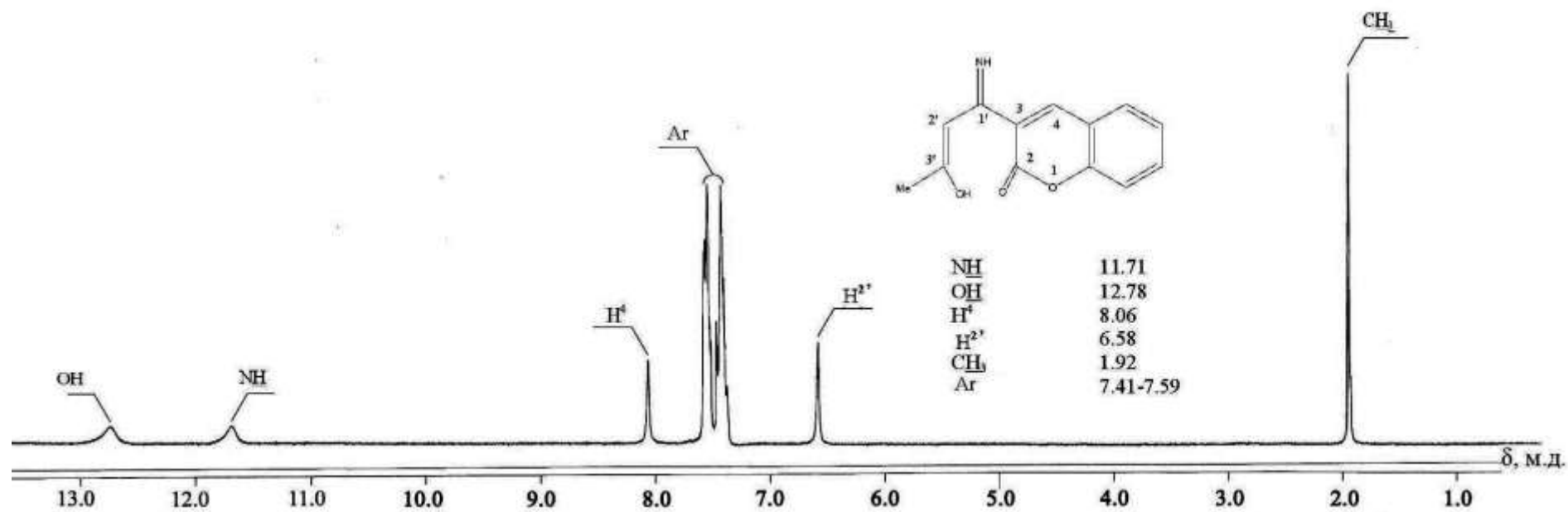


Рисунок 3.2.1.2. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 3-(3-гидрокси-1-амино-2-бутенил)-2H-хромен-2-она (23) (Bruker MSL-400, CDCl<sub>3</sub>)



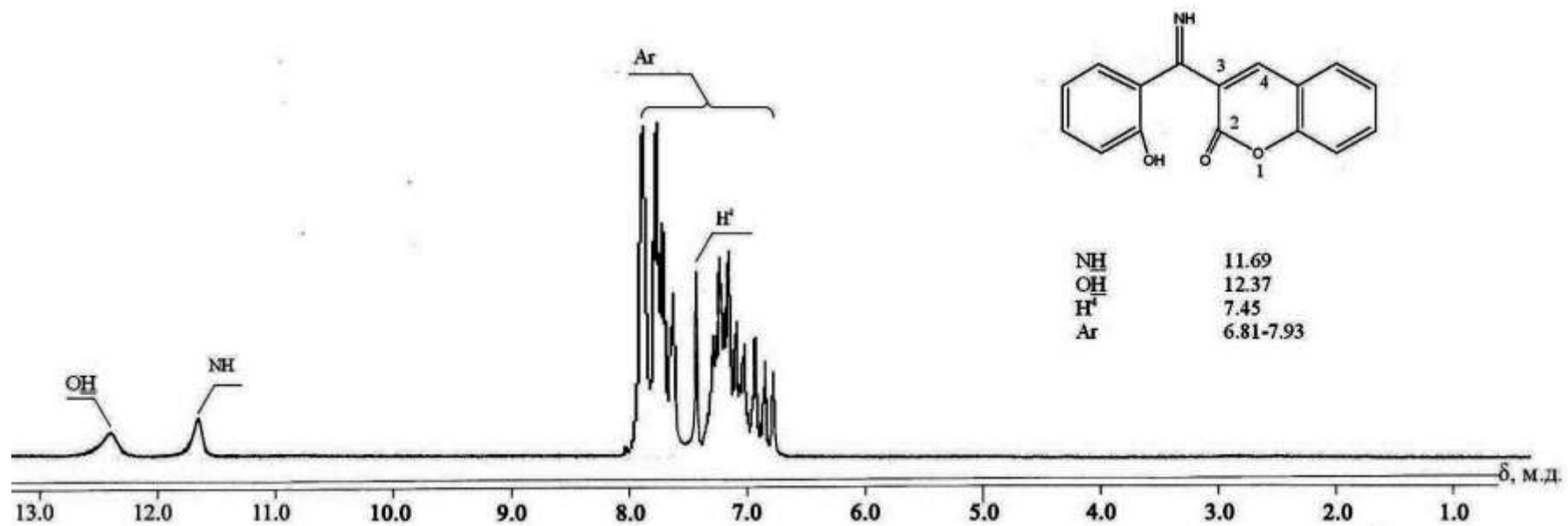


Рис. 3.2.1.3. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3-((2-гидроксифенил)иминометил)-2Н-хромен-2-она (24) (Bruker MSL-400,  $\text{CDCl}_3$ )

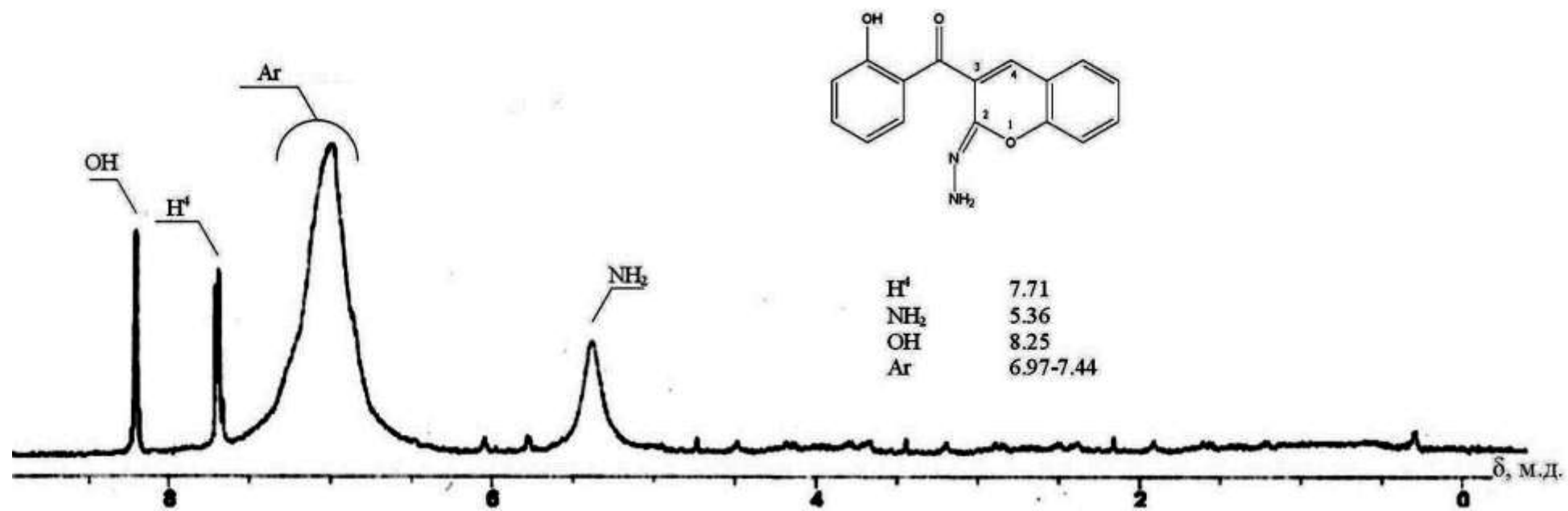


Рис. 3.2.1.4. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 2-гидразоно-3-(2-гидроксибензоил)-2H-хромен-2-она (25) (Bruker MSL-400, CDCl<sub>3</sub>)

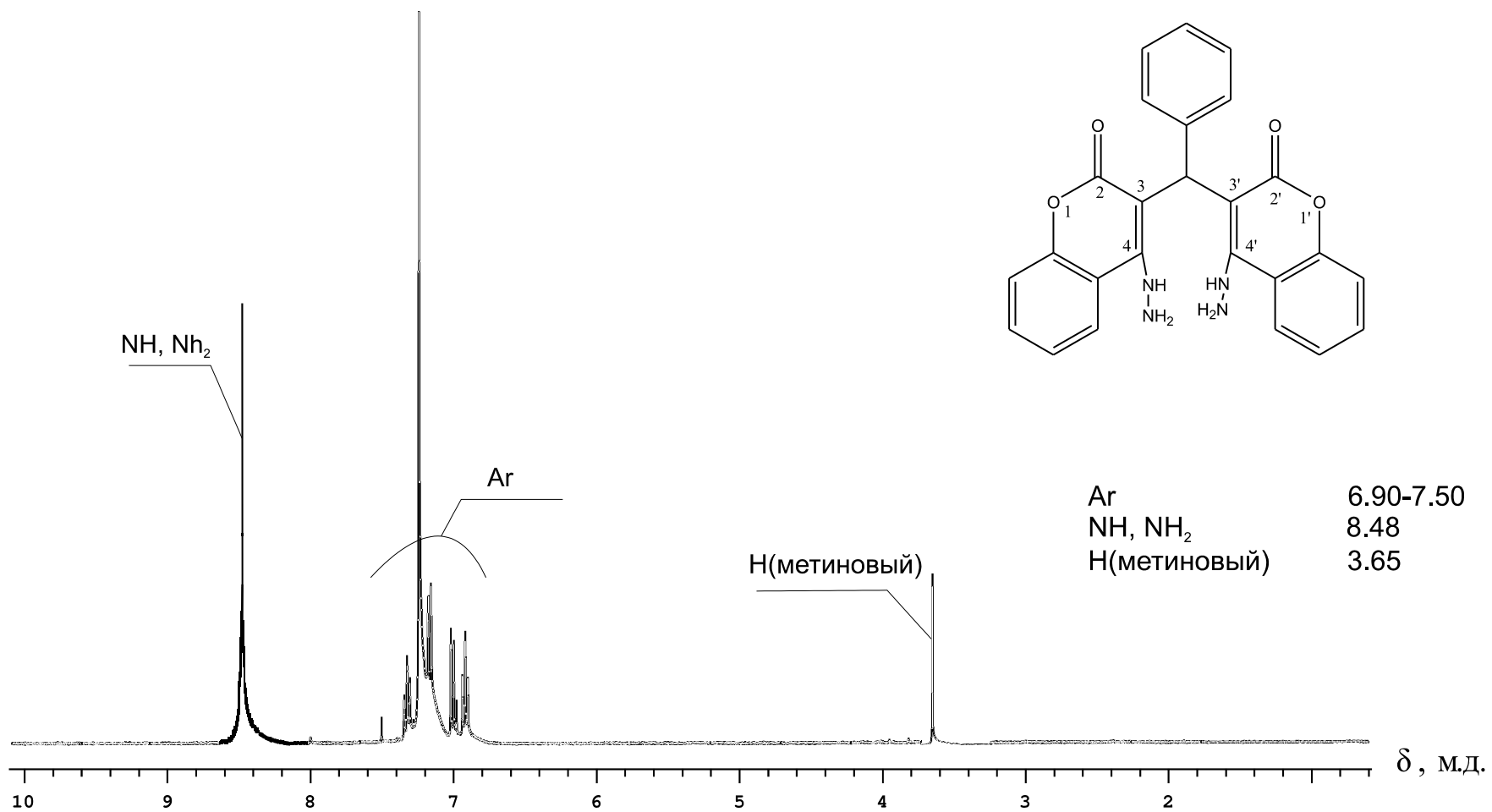


Рис 3.2.1.5. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 4-гидразинил-3-((4-гидразинил-2-оксо-2H-хромон-3-ил)фенилметил)-2H-хромон-2-она (26) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)

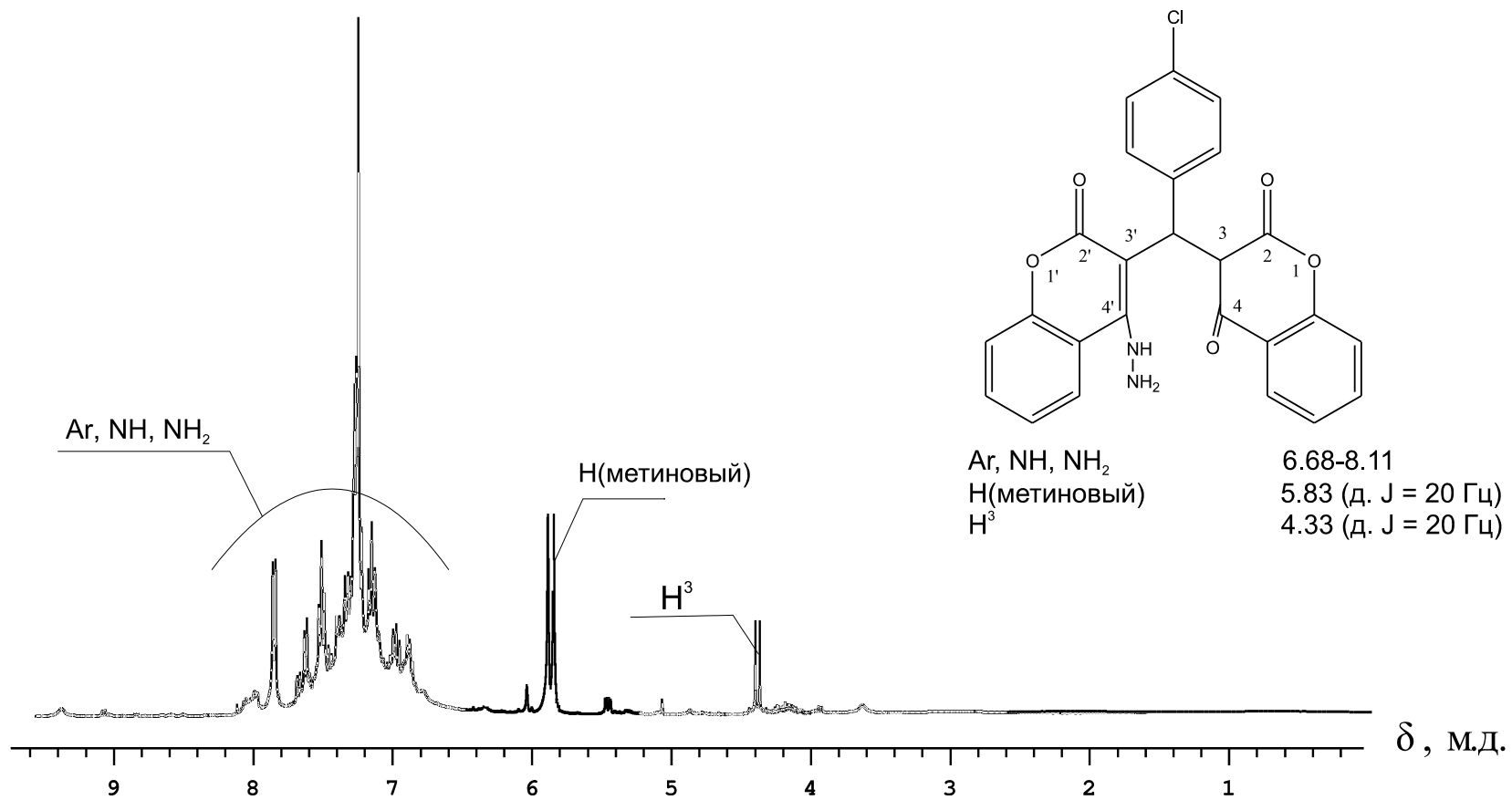


Рис.3.2.1.6. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 3-(4-хлорфенил(4-гидразинил-2-оксо-2H-хромен-3-ил)метил)-3H-хромен-2,4-диона (27) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)

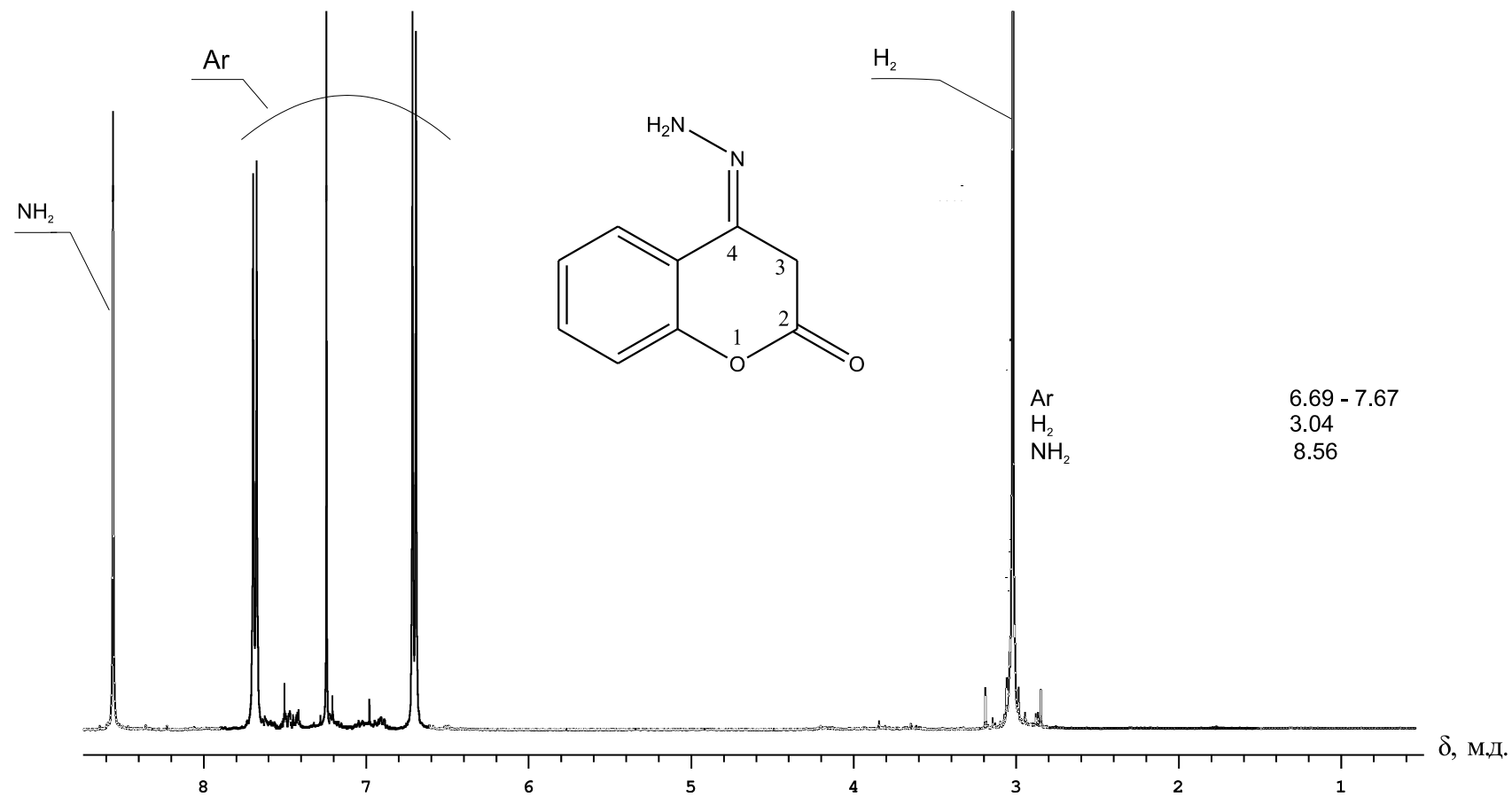


Рис.3.2.7. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4-гидразонхроман-2-она (28) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )

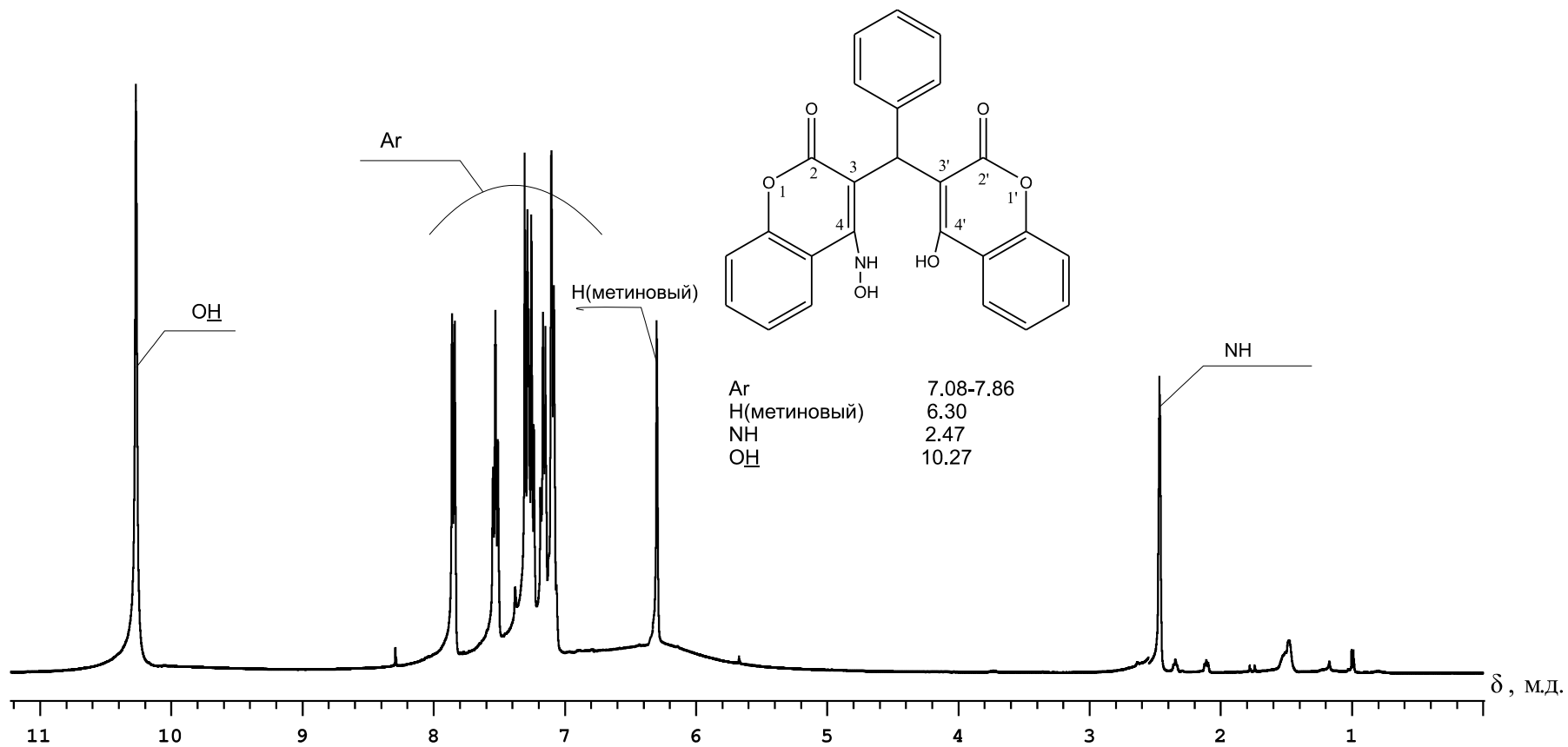


Рис.3.2.1.8. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)фенилметил)-4-(гидроксиламино)-2Н-хромен-2-она (29) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )

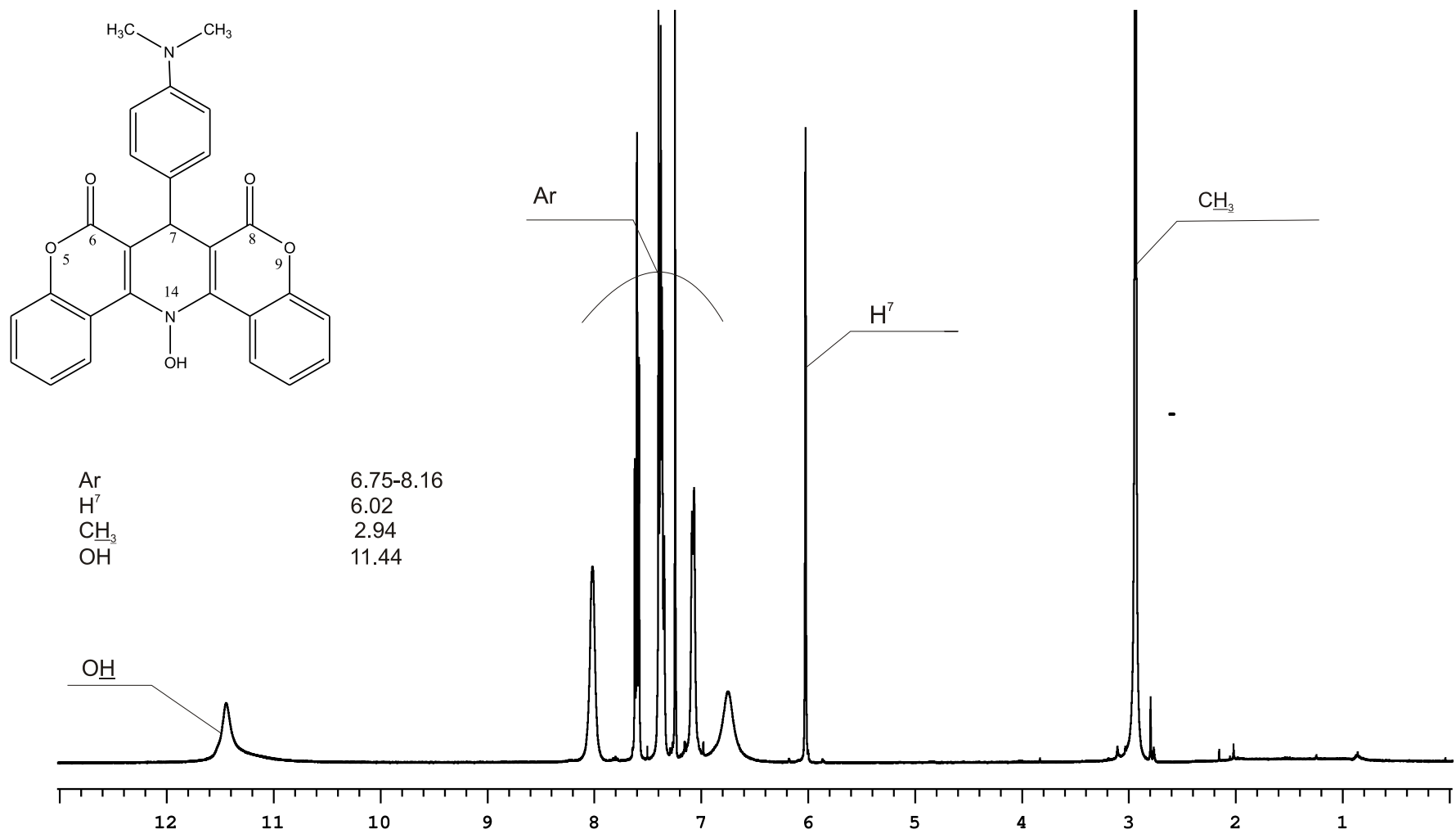


Рис.3.2.1.9. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 14-гидрокси-7-[(4-диметиламино)фенил]-7,14-дигидро-6H,8H-дихромено[4,3-b:3',4'-e]пиридин-6,8-диона (30) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)

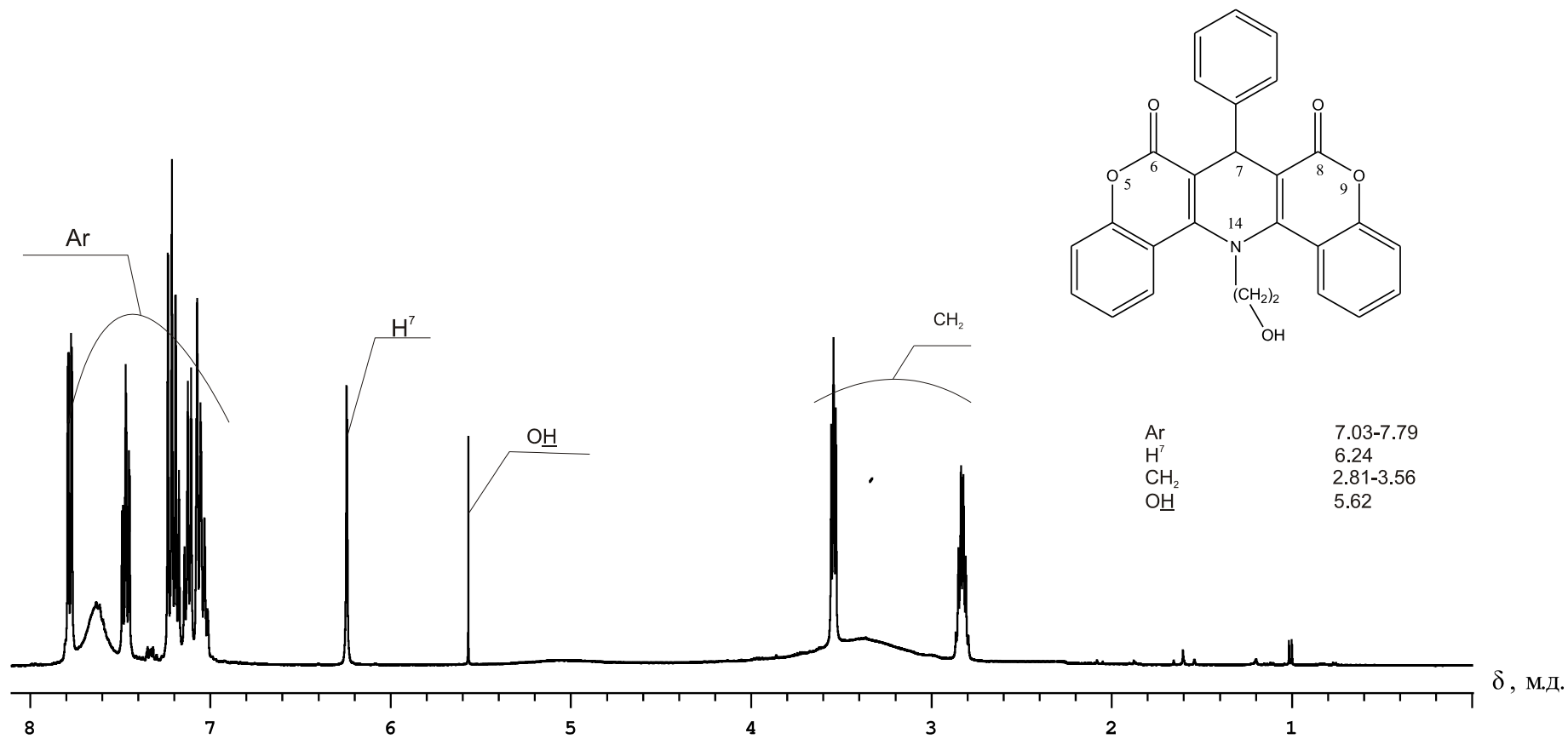


Рис. 3.2.1.10. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 14-(2-гидроксиэтил)-7-фенил-7,14-дигидро-6H,8H-дихромено[4,3-b:3',4'-e]пиридин-6,8-диона (31) (Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>)



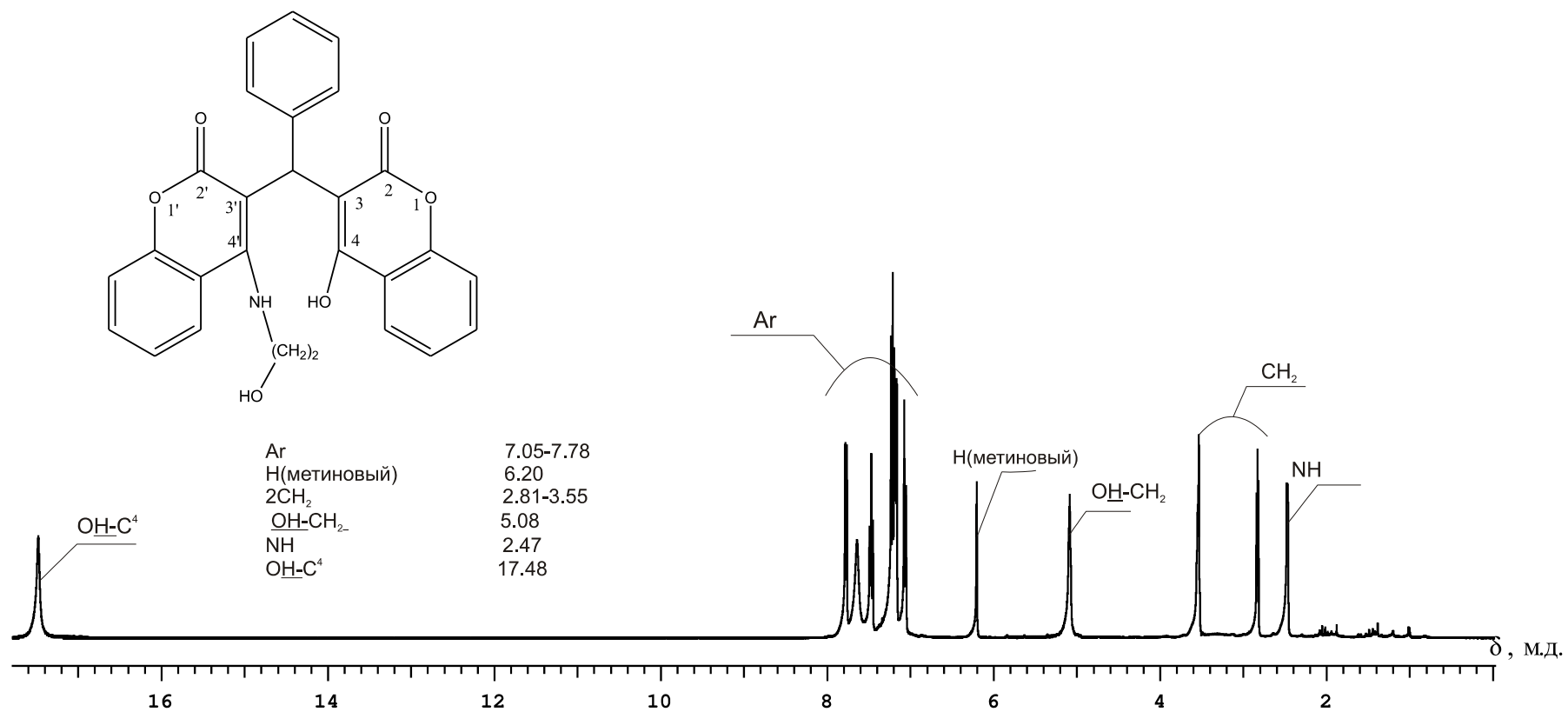


Рис.3.2.1.11 ЯМР <sup>1</sup>H спектр 3-((4-(2-гидроксиэтиламино)-2-оксо-2H-хромен-3-ил)4-хлорфенилметил)-4-гидрокси-2H-хромен-2-она (32)  
(Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>)

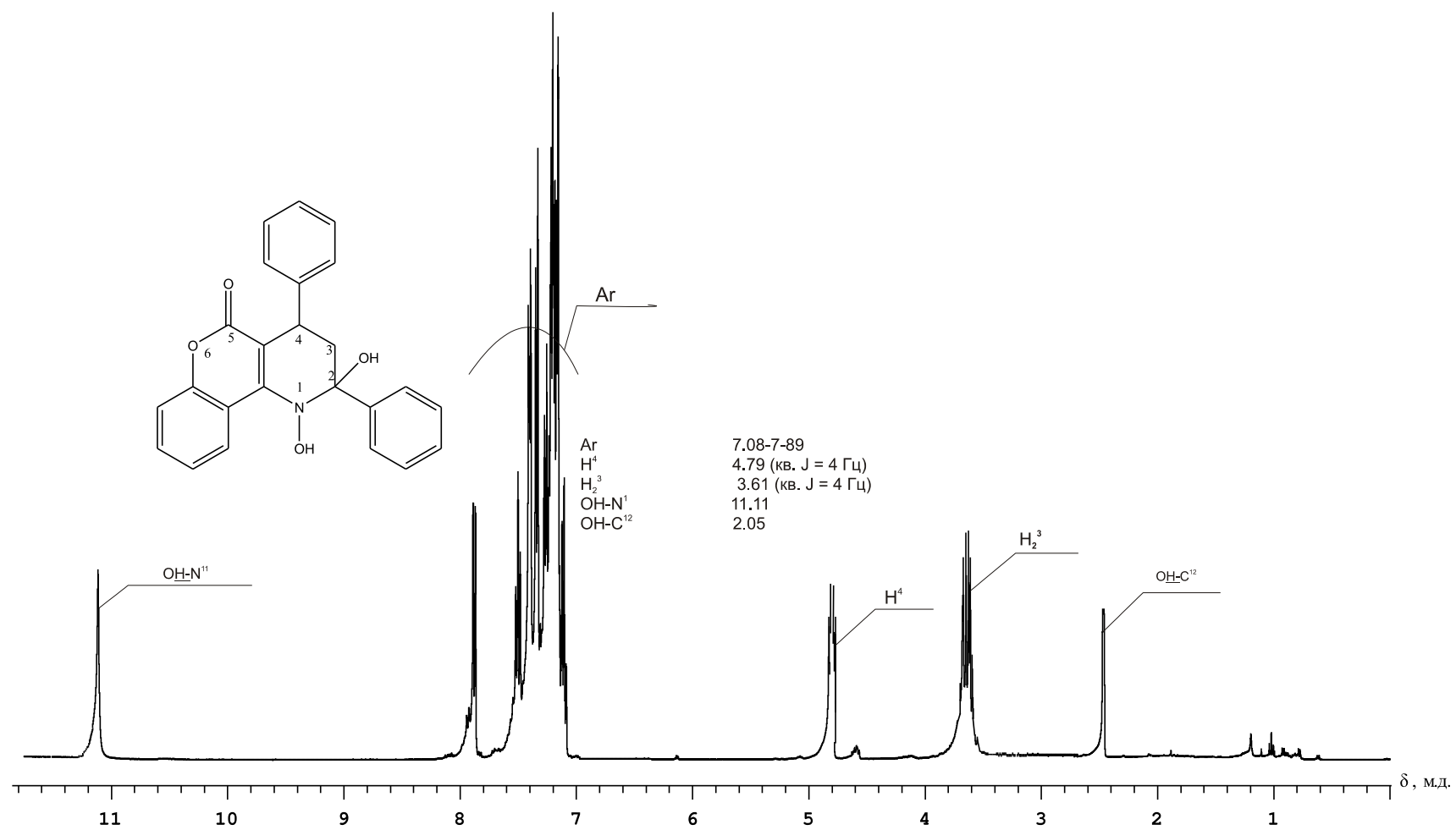


Рис. 3.2.1.12. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 1,2-дигидрокси-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-5H-хромено[4,3-b]пиридин-5-она (33) (Varian 400, CDCl<sub>3</sub>)

## Литература

1. Никишин А.Ю., Федотова О.В. Новые конденсированные системы – замещенные соли октагидрохромено-[2,3,4-*k,l*]ксантилия // ХГС. 2007. №4. С. 609-610.
2. Панов М.А., Никишин А.Ю., Гончаренко Н.М., Федотова О.В. О-, N-Гетероциклизация 9-(2',6'-диоксо-4',4'-диметил-1'-циклогексан-1-ил)-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-9Н-ксантен-1-она // Тез. докл. V Всерос. конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов: изд-во «Научная книга». 2005. С. 34-36.
3. Григорьева О.А., Гончаренко Н.М., Никишин А.Ю. Синтез и реакции азациклических окса-1,5-дикетонов 4-гидроксипиран-2-онового ряда // Межвуз. сб. науч. трудов VI Всерос. конференции молодых ученых с международным участием. Саратов: изд-во «Научная книга» 2007. С. 85-88.

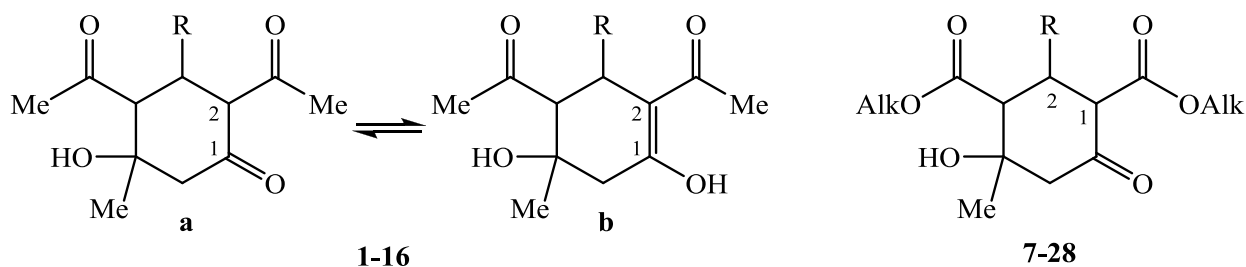
В. В. Сорокин, Н. В. Поплевина, А. П. Кривенько

## Глава 3. Спектральные характеристики карбо- и гетероциклических соединений. Диацетилциклогексаноны, оксоциклогександикарбоксилаты, циклогексен(диен)амины, индазолы, циклогексаизоксазолы, триазолохиназолины

### Оглавление

1. 3-R-2,4-Диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексаноны (1-16) и диэтил 2-Ar-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилаты (17-28) .....	117
1.1. УФ спектры .....	117
1.1.1. Примеры УФ спектров .....	119
1.2. ИК спектры .....	121
1.2.1. Примеры ИК спектров .....	123
1.3. ЯМР <sup>1</sup> H и ЯМР <sup>13</sup> C спектры .....	126
1.3.1. Примеры ЯМР спектров .....	129
2. 3-Ar-2,4-Диацетил-5-гидрокси-5-метил-NR <sup>2</sup> -1-циклогексениламины (29-55), дитил-2-Ar-6-гидрокси-6-метил-4-(R <sup>2</sup> -амино)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилаты (56-76), 3-Ar-2,4-диацетил-5-метил-NR <sup>2</sup> -1,5-циклогексадениламины (77-87) и диэтил 2-Ar-6-метил-4-(R <sup>2</sup> -амино)-циклогекс-3,5-диен-1,3-дикарбоксилаты (88-100) .....	131
2.1. УФ спектры .....	132
2.1.1. Примеры УФ спектров .....	135
2.2. ИК спектры .....	136
2.2.1. Примеры ИК спектров .....	140
2.3. Спектры ЯМР <sup>1</sup> H, ЯМР <sup>13</sup> C .....	141
2.3.1. Примеры ЯМР спектров .....	148
2.4. Рентгеноструктурный анализ 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метил-N-(4-метилфенил)-1-циклогексениламина (44) .....	150
3. Диэтил 2-Ar <sup>1</sup> -4-(Ar <sup>2</sup> -амино)-6-метилизофталаты (101-109) .....	151
3.1. УФ спектры .....	151
3.2. ИК спектры .....	152
3.3. ЯМР <sup>1</sup> H спектры .....	152
4. Оксимы (120-124), циклогексаизоксазолы (125-132), тетрагидроиндазолы (133-154), индазолы (155-158) .....	153
4.1. УФ спектры .....	154
4.1.1. Пример УФ спектра .....	155
4.2. ИК спектры .....	155
4.2.1. Примеры ИК спектров .....	159
4.3. Спектры ЯМР <sup>1</sup> H, ЯМР <sup>13</sup> C .....	160
4.3.1. Примеры ЯМР спектров .....	162
5. Этил 6-Ar-5,8-дигидрокси-8-метил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4- <i>b</i> ]хиназолин-7-карбоксилаты (159-161) и 6-Ar-7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4- <i>b</i> ]хиназолин (162) .....	164
5.1. ИК спектры .....	164
5.1.1. Примеры ИК спектров .....	165
5.2. ЯМР спектры .....	166
5.2.1. Примеры ЯМР спектров .....	173
Литература .....	178

# 1. 3-R-2,4-Диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексаноны (1-16) и диэтил 2-Аг-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилаты (17-28)



R = Me (**1**, **18**), H (**17**), Ph (**2**, **19**, **20**), 4-OHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3**, **21**), 4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (**4**, **22**), 2-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**5**), 3-OCH<sub>3</sub>-4-OHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**6**), 3,4-(OMe)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**7**, **23**), 4-N(Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8**, **24**), 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**9**, **25**), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**10**), 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**11**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**12**, **26**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13**, **27**), 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**14**), 2-NO<sub>2</sub>-3,4-(OMe)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**15**), Fu (**16**, **28**); Alk = Me (**19**, **25**), Et (**17-24**, **26-28**)

## 1.1. УФ спектры

В УФ спектрах соединений **2**, **4**, **5**, **9**, **10**, **15**, находящихся в растворе в кето-енольном равновесии, наблюдаются три интенсивные полосы с  $\lambda_{\max}$  217-230, 260-288, 282-343 нм (табл. 1.1.1.).

Полоса с  $\lambda_{\max}$  217-230 нм ( $\lg \epsilon$  3.78 -3.90) относится к запрещенному по симметрии  $\pi$ - $\pi^*$  переходу ароматического кольца. Полоса с  $\lambda_{\max}$  258-268 нм ( $\lg \epsilon$  3.56-4.02) циклогексанонов (**9**, **10**, **11**, **15**) относится также к поглощению ароматического кольца, так как галогены и метоксильный заместитель приводят к незначительному батохромному смещению и существенному усилению этой полосы, которая в кетонной форме становится одной из самых интенсивных.

Наиболее характеристичной для енольной формы является область с  $\lambda_{\max}$  281-343 нм ( $\lg \epsilon$  3.54-4.01), соответствующая  $\pi$ - $\pi^*$  и  $n$ - $\pi^*$  переходам енкарбонильного фрагмента (рис. 1.1.1.1).

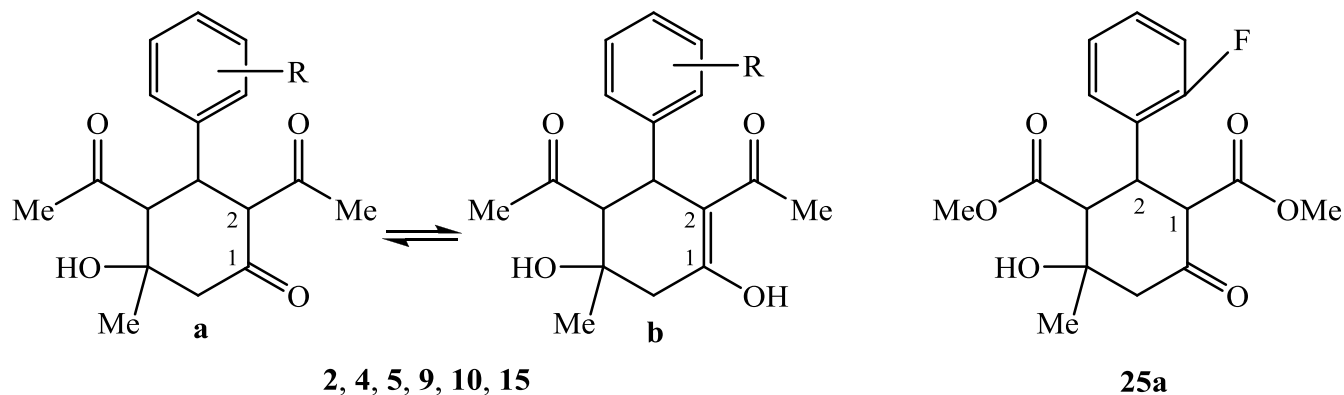
Через 15 минут после растворения 2,4-диацетил-3-(2-фторфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**9**) в ТГФ или спирте поглощение, соответствующее енолкарбонильному фрагменту (290 нм), незначительно. При выдерживании смеси в растворе ТГФ в течение 2 суток оно значительно усиливается вследствие сдвига таутомерного равновесия в сторону енольной формы.

Спектры чистых кетонной (**10a**), енольной (**10b**) форм и таутомерной смеси о-хлорфенилзамещенного циклогексанона (**10**) в ацетонитриле приведены на рис. 1.1.1.2. В енольной форме **10b** наблюдается существенное увеличение интенсивности полосы енолкарбонильного фрагмента (289 нм), которая проявляется единой полосой вместе с полосой бензольного поглощения (267 нм), присутствующей в обеих формах. По такому характерному широкому пику с  $\lambda_{\max} \approx 289$  нм ( $\lg \epsilon$  4.05) можно судить о наличии енольной формы в таутомерной смеси. В таутомерной смеси поглощение ( $\lambda_{\max} \approx 289$  нм) значительно менее интенсивное, а в свежеприготовленном растворе кетонной формы – практически отсутствует.

В спектре диэтил 2-(2-фторфенил)-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-циклогексан-1,3-дикарбоксилата (**25**) присутствуют полосы с  $\lambda_{\max}$  214-227 нм ( $\lg \epsilon$  3.78-3.89) и 258-261 нм ( $\lg \epsilon$  3.73-4.05) в ацетонитриле и этаноле. При переходе к малополярному тетрагидрофурану в спектре не наблюдается появление высокоинтенсивной полосы, отвечающей за сдвиг кето-енольного равновесия в сторону енольной формы.

Таблица 1.1.1.

УФ спектры 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(R-фенил)-циклогексанонов 2, 4, 5, 9, 10, 15 (кетонных, енольных форм и таутомерных смесей) и диэтил 2-(2-фторфенил)-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилата 25a



Соединение	R	Растворитель, $\lambda_{\max}$ , нм (lgε)								
		Ацетонитрил			Этанол			Тетрагидрофуран		
<b>2</b>	H	223 (3.84)	265 (3.56)	286 (3.68)	224 (3.97)	–	289 (4.04)	–	–	286 (4.04)
<b>4</b>	4-OMe	230 (4.00)	–	279 (3.65)	231 (4.04)	–	276 (3.69)	243 (3.96)	–	273 (4.03)
<b>5b</b>	2-OMe	224 (3.85)	–	282 (4.05)	219 (3.87)	–	281 (4.01)	–	–	281 (4.02)
<b>9</b>	2-F	224 (3.77)	260 (4.00)	288 (3.46)	217 (3.79)	262 (4.00)	284 (3.41)	–	–	287 (3.99)
<b>9a</b>	2-F	220 (3.96)	258 (4.02)	300 (4.06)						
<b>9b</b>	2-F	220 (3.96)	–	308 (4.06)						
<b>10</b>	2-Cl	226 (3.83)	260 (4.00)	284 (3.63)	221 (3.91)	–	288 (4.03)	–	–	287 (3.94)
<b>10a</b>	2-Cl	228 (3.90)	268 (3.85)	288 (3.56)						
<b>10b</b>	2-Cl	222 (3.78)	–	288 (4.05)	219 (3.85)	–	288 (4.01)	–	–	289 (4.05)
<b>15b</b>	2-NO <sub>2</sub> -3,4-OMe	228 (3.94)	248 (3.97)	288 (3.80) 343 (3.54)	227 (4.01)	248 (4.00)	287 (3.89) 342 (3.62)	–	247 (4.01)	287 (4.02) 339 (3.63)
<b>25a</b>	2-F	227 (3.78)	258 (4.05)	–	214 (3.89)	261 (3.74)	–	–	260 (3.96)	–

### 1.1.1. Примеры УФ спектров

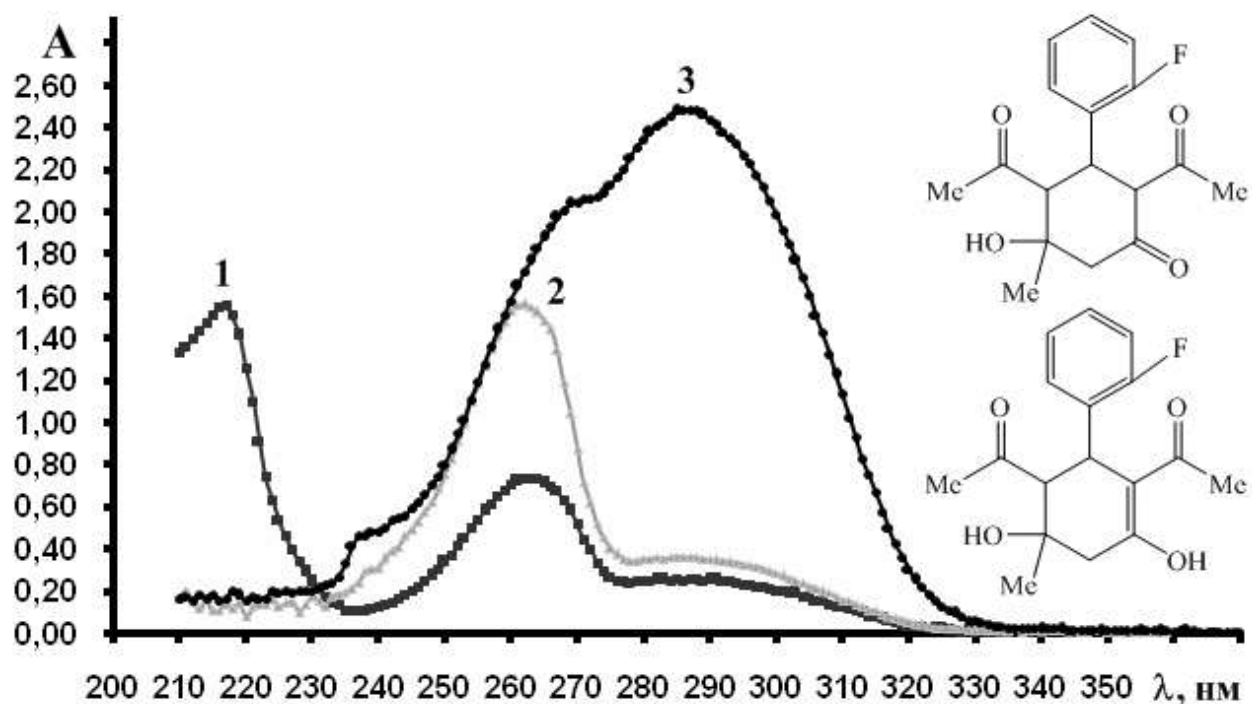


Рис. 1.1.1.1. УФ спектр 2,4-диацетил-3-(2-фторфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**9**) (таутомерная смесь): 1) в этаноле через 15 мин., 2) в ТГФ через 15 мин., 3) в ТГФ через 2 суток (СФ-26,  $10^{-3}$  М).

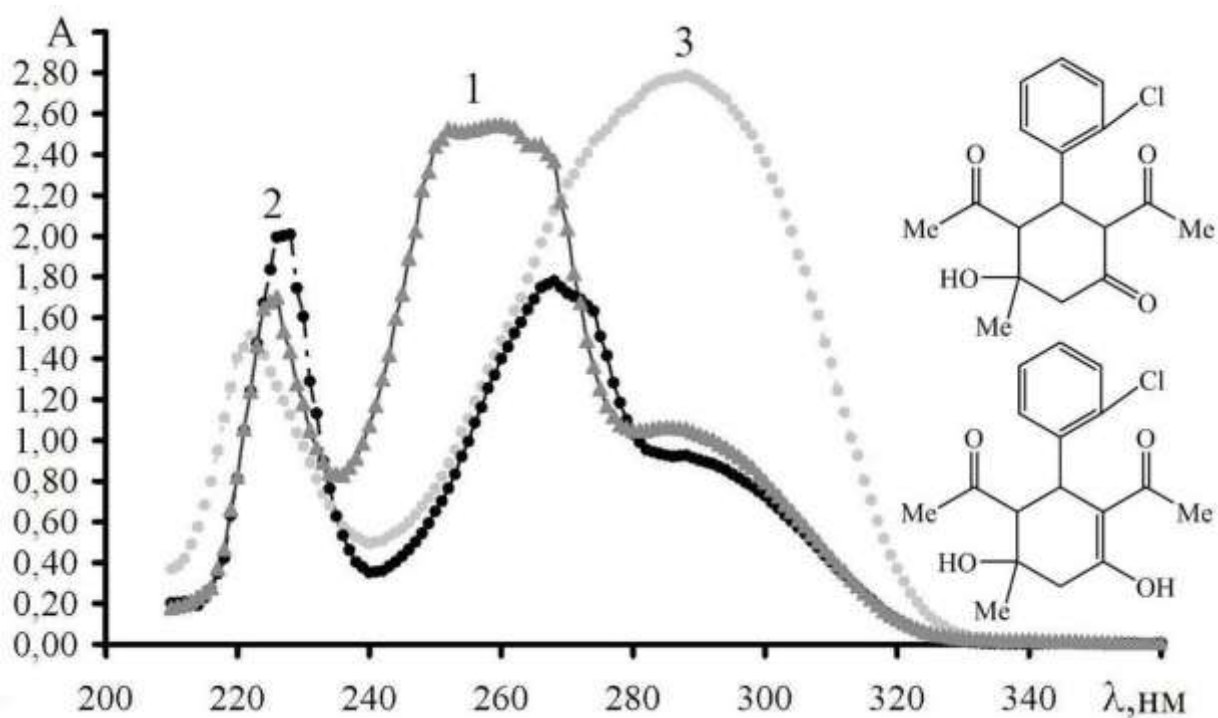


Рис. 1.1.1.2. УФ спектр в ацетонитриле: 1) 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**10**) (таутомерная смесь), 2) 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**10а**), 3) 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-метилциклогексен-1,5-диола (**10б**) (СФ-26,  $10^{-3}$  М).

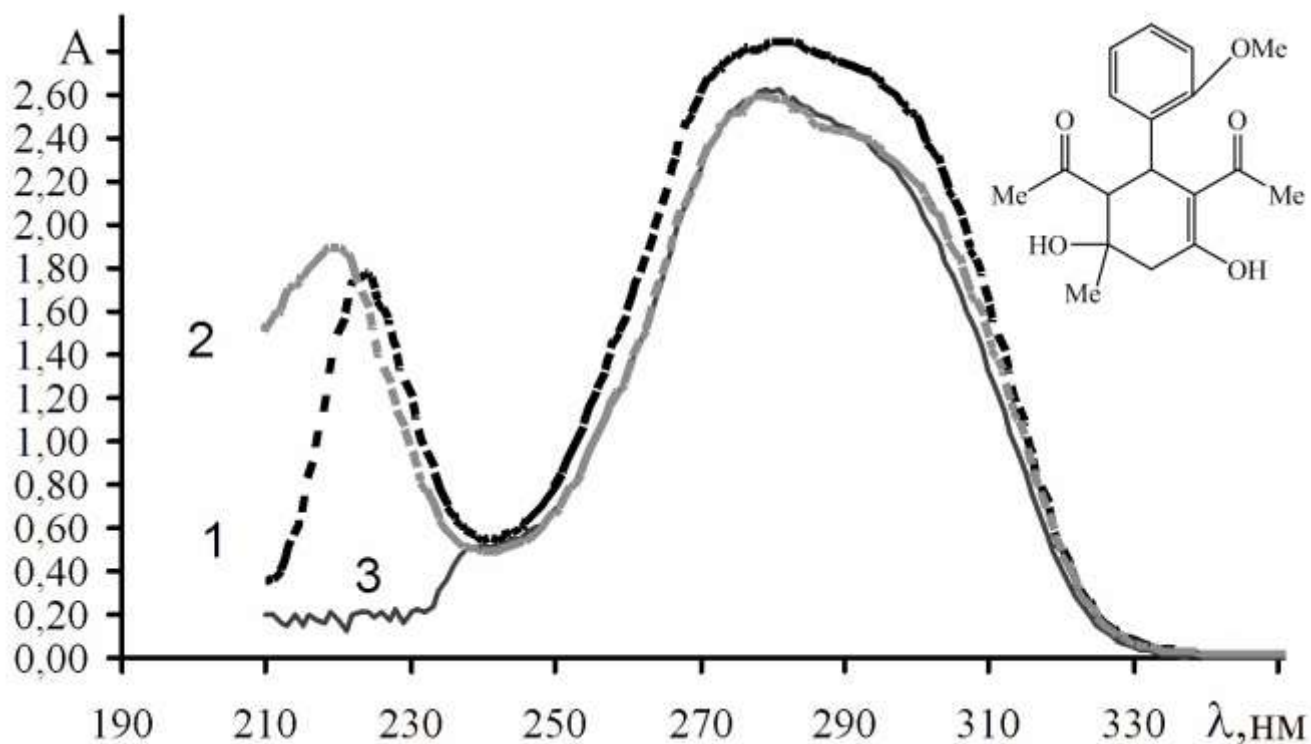


Рис.1.1.1.3. УФ спектр 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-метоксифенил)-циклогекс-1-ен-1,5-диола (**5b**): 1) в ацетонитриле, 2) в этаноле, 3) в тетрагидрофуране (СФ-26,  $10^{-3}$  М).

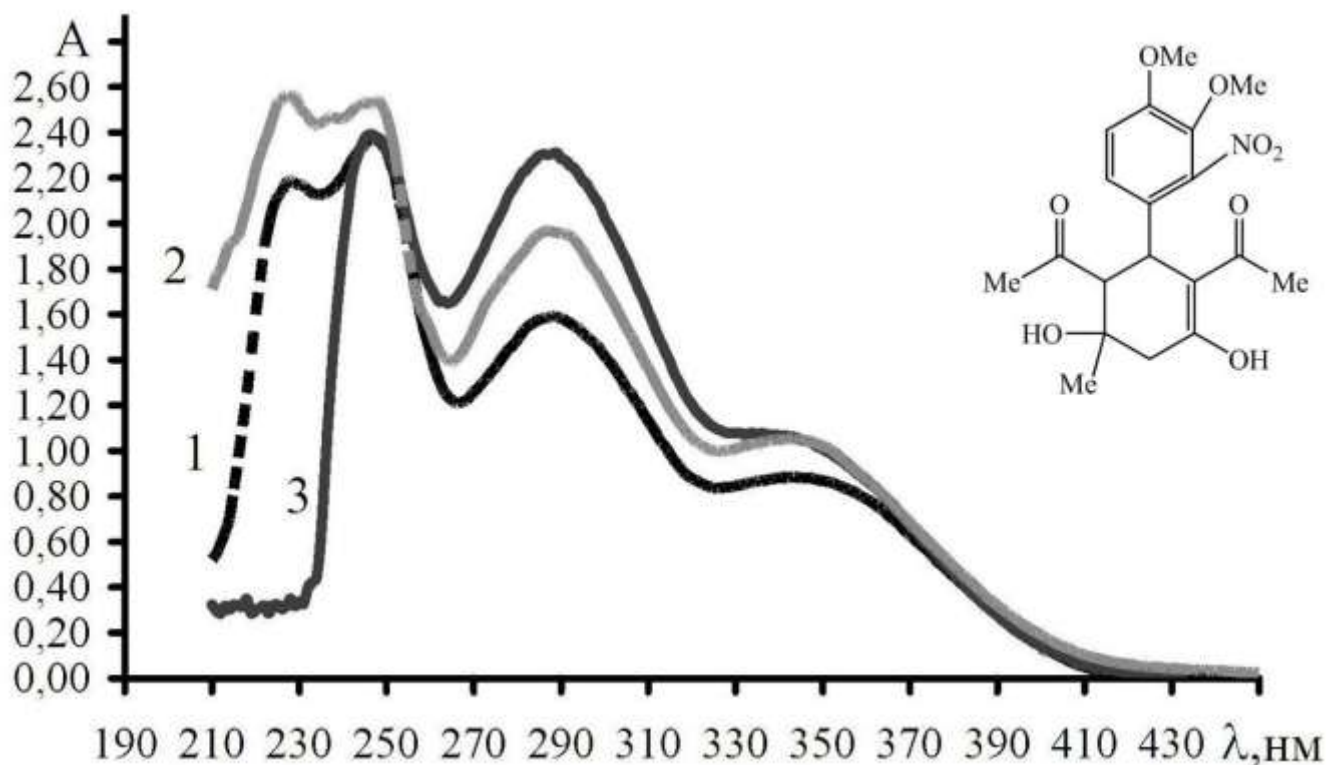


Рис.1.1.1.4. УФ спектр 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-нитро-3,4-диметоксифенил)-циклогекс-1-ен-1,5-диола (**15b**): 1) в ацетонитриле, 2) в этаноле, 3) в тетрагидрофуране (СФ-26,  $10^{-3}$  М).



## 1.2. ИК спектры

В ИК спектрах гидроксициклогексанонов с ацетильными заместителями **2-16** присутствует интенсивная полоса поглощения в области  $3550-3350\text{ см}^{-1}$ , характерная для гидроксильной группы. Интенсивные полосы при  $1720-1696\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями связи  $\text{C}=\text{O}$  оксогрупп алицикла и ацетильных заместителей.

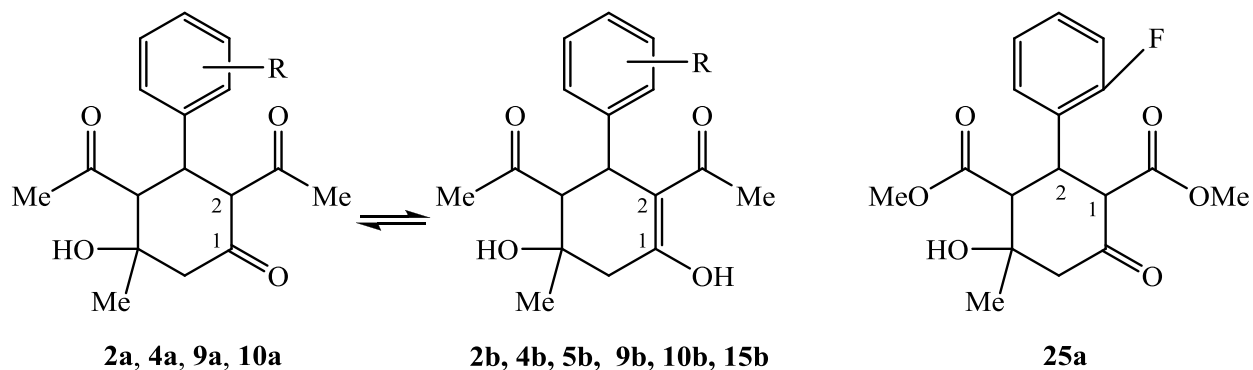
В ИК спектрах гидроксициклогексанонов **2, 9-14** (таутомерные смеси), **25a** имеются полосы валентных колебаний гидроксильной группы в области  $3508-3415\text{ см}^{-1}$ . Два интенсивных пика в области  $1710-1690\text{ см}^{-1}$  соответствуют  $\text{C}=\text{O}$  группам ацетильных заместителей, пик в области  $1748-1720\text{ см}^{-1}$  – карбонильной группе алицикла; валентные колебания сопряженной системы связей  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  проявляются в области  $1590\text{ см}^{-1}$ , колебание фрагмента  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  гидроксициклогексанона **25a** находится в области  $1250\text{ см}^{-1}$  (табл. 1.2.1).

В ИК спектре (табл. 1.2.1) кетонных форм **2a, 9a, 10a** сохраняется полоса валентных колебаний гидроксильной группы ( $3508-3432\text{ см}^{-1}$ ), имеются две четкие полосы поглощения связей  $\text{C}=\text{O}$  ацетильных заместителей ( $1706-1688\text{ см}^{-1}$ ), карбонильной группы алицикла ( $1725-1720\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1.2.1.1, б).

В ИК спектрах (табл. 1.2.1) енольных форм **2b, 9b, 10b, 5b, 15b**, в отличие от спектров кетонных форм, исчезает полоса, соответствующая карбонильной группе алицикла, уменьшается интенсивность полосы валентных колебаний несопряженных ацетильных групп ( $1712-1700\text{ см}^{-1}$ ), в области  $1640-1535\text{ см}^{-1}$  возникает широкая интенсивная полоса енолизированного 1,3-дикетонного фрагмента  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  (рис. 1.2.1.1, в).

Таблица 1.2.1.

ИК спектры 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(R-фенил)-циклогексанонов 2, 4, 9, 10, 5, 15 (кетонных, енольных форм и таутомерных смесей) и диэтил 2-(2-фторфенил)-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилата 25а



Соединение	R	$\nu, \text{cm}^{-1}$		
		ОН	С=О при C <sup>2</sup> и C <sup>4</sup>	С=О алицикла
<b>2</b>	H	3415	1695; 1700	1722
<b>2a</b>	H	3432	1696; 1706	1720
<b>2b</b>	H	3520	1615; 1705	–
<b>4</b>	4-OMe	3408	1706; 1690	1718
<b>4a</b>	4-OMe	3412	1694; 1706	1720
<b>4b</b>	4-OMe	3436	1612; 1698	–
<b>5b</b>	2-OMe	3496	1596; 1700	–
<b>9</b>	2-F	3456	1690; 1710	1725
<b>9a</b>	2-F	3452	1688; 1710	1720
<b>9b</b>	2-F	3452	1616; 1702	–
<b>10</b>	2-Cl	3508	1698; 1705	1725
<b>10a</b>	2-Cl	3472	1700; 1710	1725
<b>10b</b>	2-Cl	3508	1590; 1712	–
<b>15b</b>	2-NO <sub>2</sub> -3,4-Me	3492	1578; 1700	–
<b>25a</b>	2-F	3508	1710; 1720	1748

### 1.2.1. Примеры ИК спектров

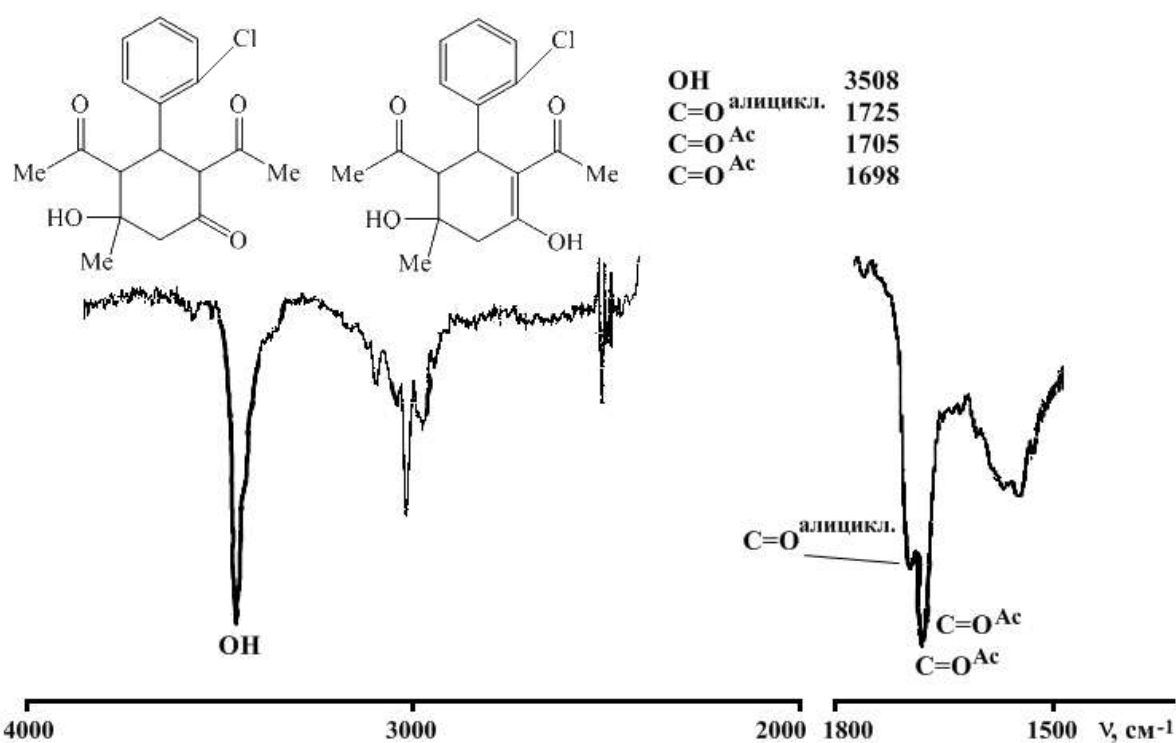


Рис. 1.2.1.1, а. ИК спектр 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (10) (таутомерная смесь, ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиеп).

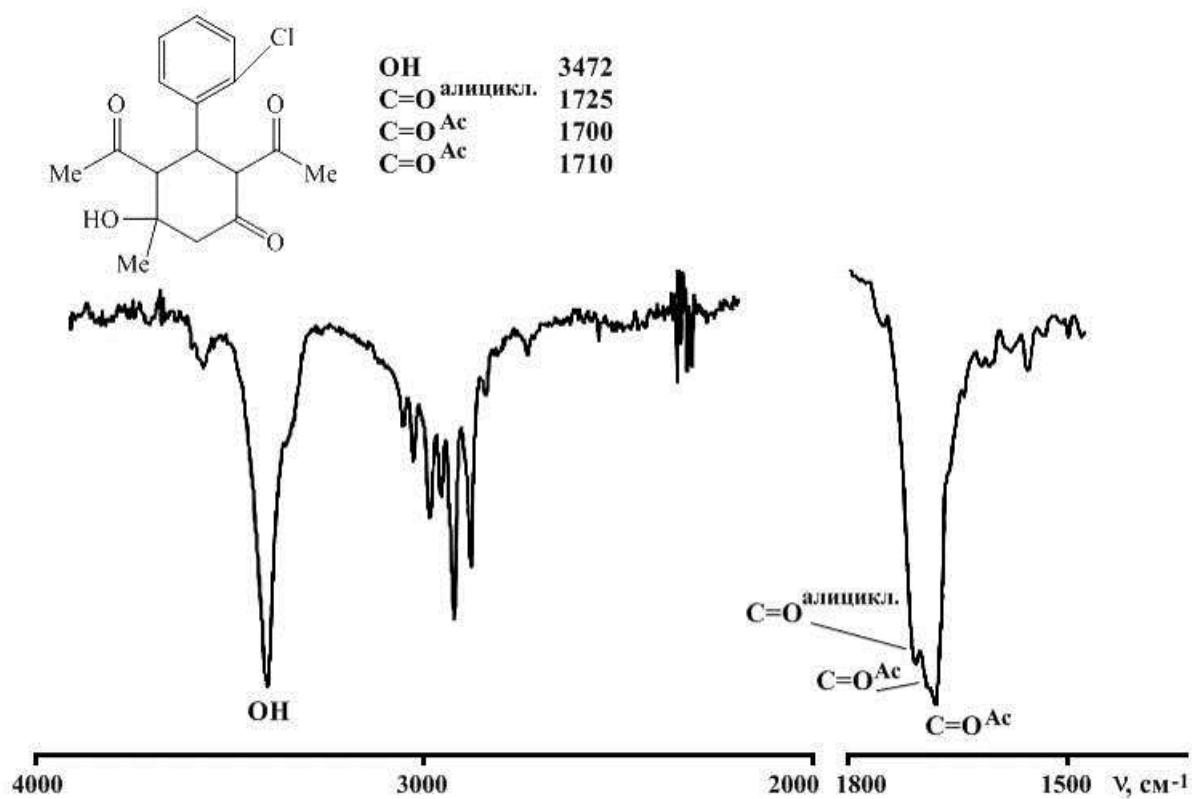


Рис. 1.2.1.1, б. ИК спектр 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (10а) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиеп).

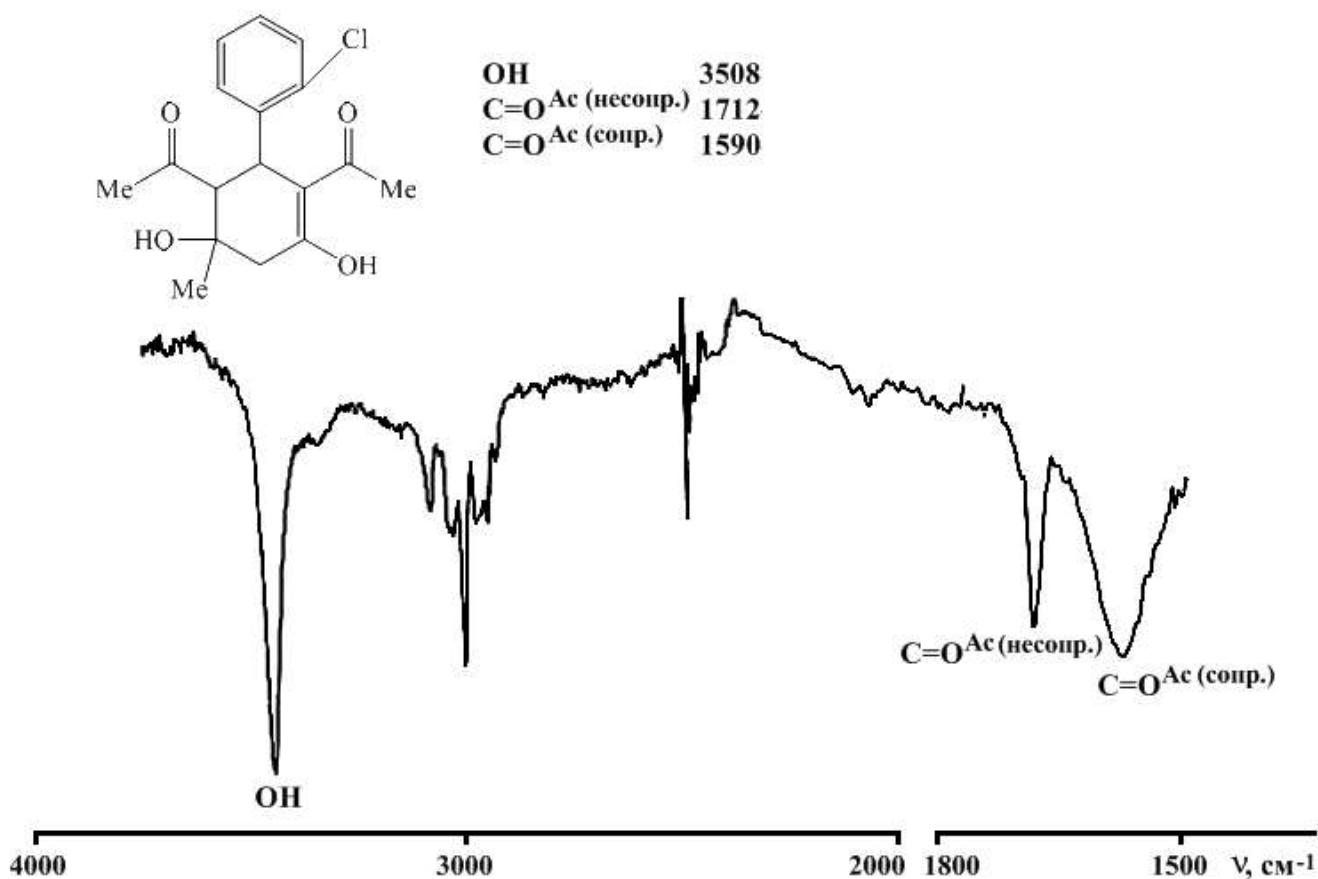


Рис. 1.2.1.1, в. ИК спектр 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-метилциклогексен-1,5-диола (**10b**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутadiен).

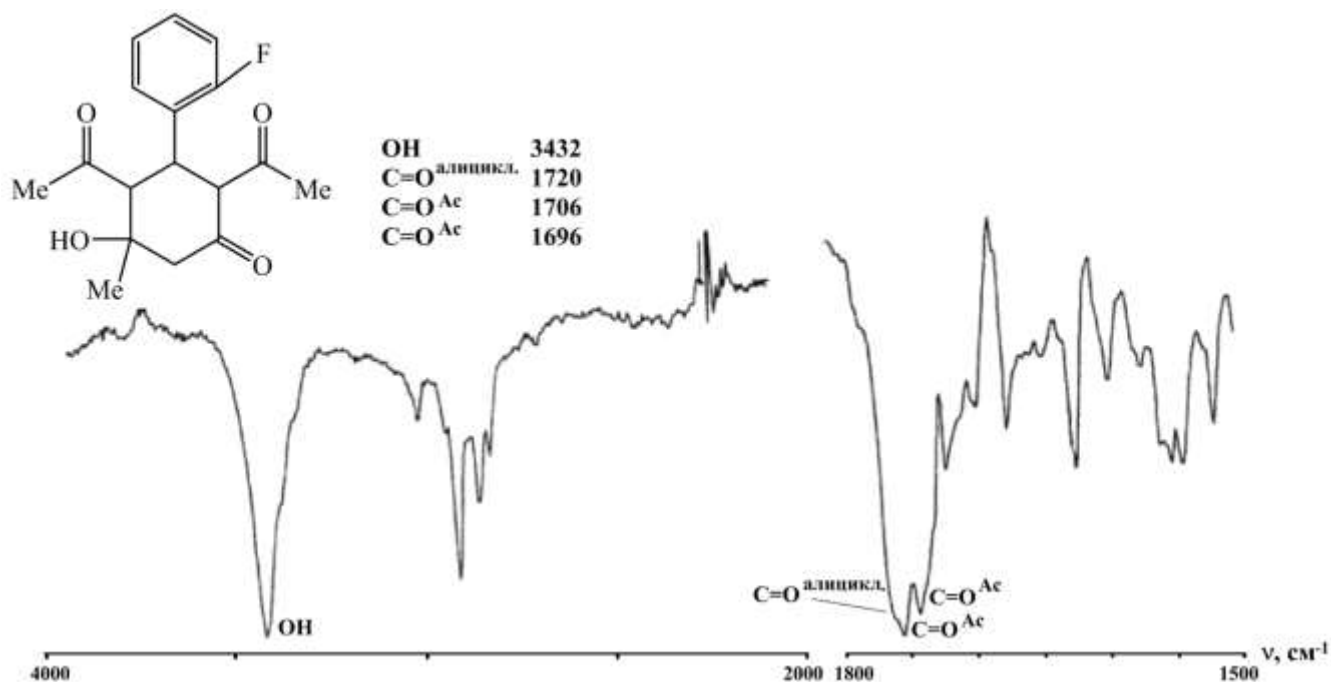


Рис. 1.2.1.2. ИК спектр 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-фторофенил)-циклогексанона (**9a**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутadiен).

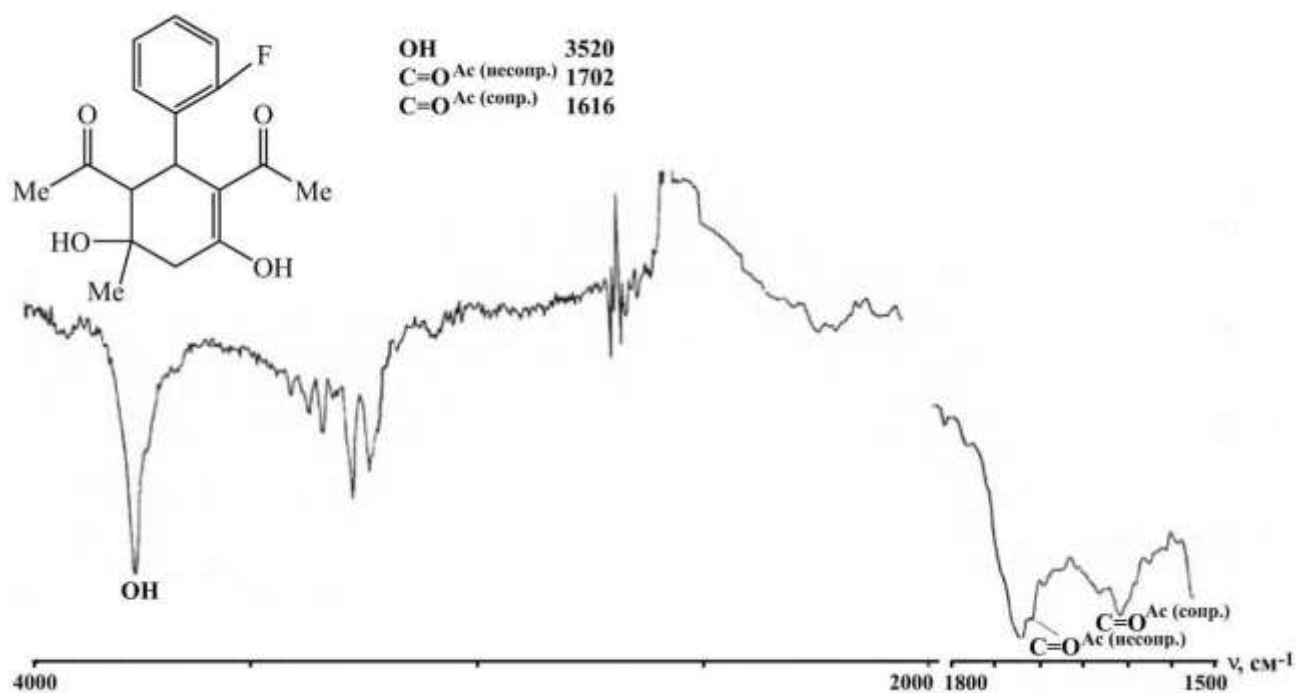


Рис. 1.2.1.3. ИК спектр 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-фторофенил)-1-циклогексен-1,5-диола (**9b**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиен).

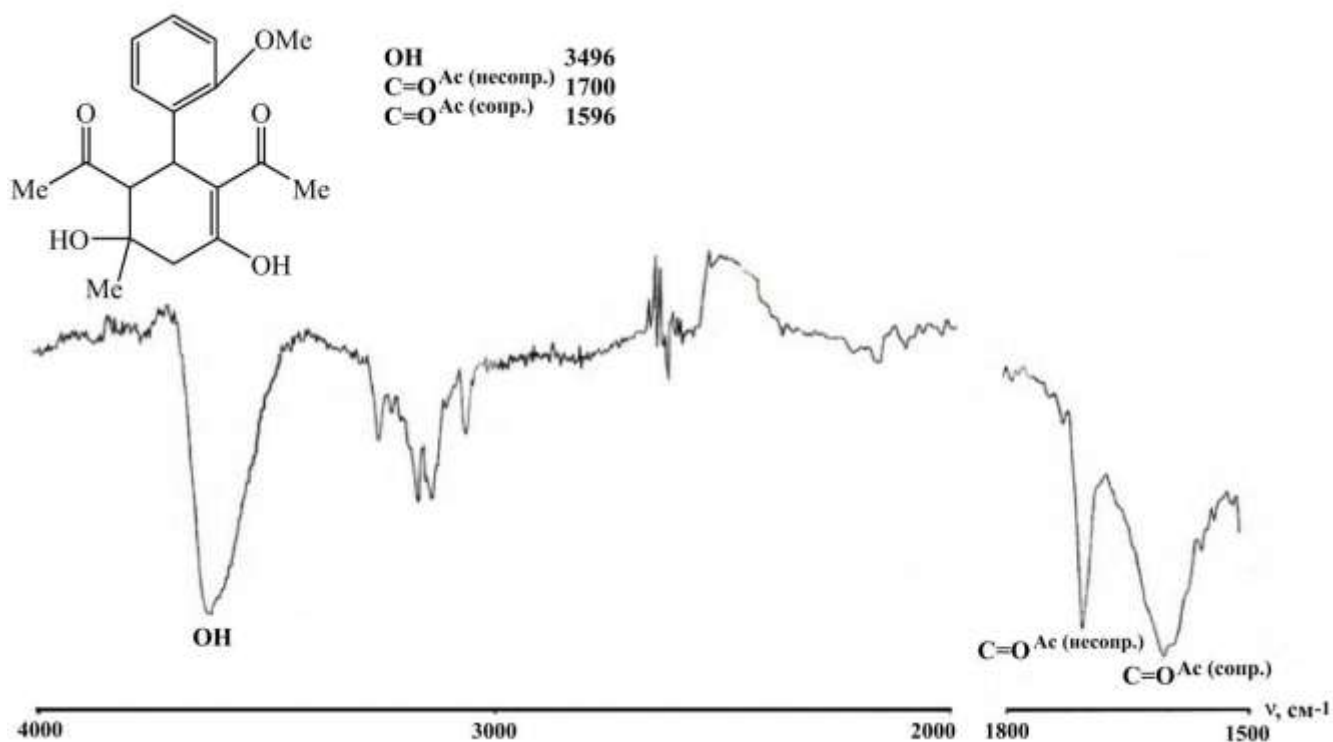


Рис. 1.2.1.4. ИК спектр 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-метоксифенил)-1-циклогексен-1,5-диола (**5b**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиен).

### 1.3. ЯМР $^1\text{H}$ и ЯМР $^{13}\text{C}$ спектры

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  гидроксциклогексанонов с ацетильными заместителями **2-16** и сложнотерциальными заместителями **17-28** позволяют заключить о закрепленной конформации «кресла» циклогексанового кольца с экваториальным расположением всех заместителей, кроме гидроксильной группы. Протоны  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^4$  резонируют при 3.67-3.93, 4.27-4.33 и 3.40-3.45 м.д., протоны метиленовой группы алицикла – при 2.55-2.58 м.д., гидроксильной группы – при 3.30-3.97 м.д. Константы спин-спинового взаимодействия  $J_{2,3}$  7.04-7.69 Гц,  $J_{3,4}$  10.1-11.8 Гц,  $J_{6a,6e}$  14.0-14.4 Гц.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  таутомерной смеси гидроксциклогексанонов **2**, **9-15** наблюдаются сигналы протонов енольной и третичной гидроксильной групп при (16.1-17.8 и 3.14-3.81 м.д. соответственно), уменьшающих интенсивность при добавлении  $\text{D}_2\text{O}$ ; протонов  $\text{H}^4$  и  $\text{H}^3$  (2.64-3.15 и 3.93-4.84 м.д.),  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^{6a,e}$  (3.08-3.81 и 2.40-2.61 м.д.). Присутствие слабого сигнала протона енольного гидроксила и протона  $\text{H}^2$  свидетельствует о наличии таутомерной смеси (табл. 1.3.1).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 1.3.1) кетонных форм **2a**, **9a**, **10a** (рис.1.3.1.1, а) присутствуют сигналы протонов  $\text{H}^2$  (3.08-3.80 м.д.),  $\text{H}^{6a,e}$  (2.42-2.63 м.д.),  $\text{H}^4$  (2.93-3.27 м.д.,  $J_{3,4}$  10.2-12.0 Гц),  $\text{H}^3$  (3.98-4.38 м.д.). При добавлении  $\text{D}_2\text{O}$  интенсивность сигнала гидроксильной группы (3.81-3.96 м.д.) уменьшается. Наличие сигнала протона  $\text{H}^2$  и отсутствие сигнала протона гидроксильной группы в области слабого поля характерно для кетонных форм **2a**, **9a**, **10a**.

Для кетонов **9a** и **10a** прослеживается сдвиг сигнала протона  $\text{H}^3$  в область слабого поля (на 0.35 м.д. для **9a** и на 0.40 м.д. для **10a**), что свидетельствует о дезэкранировании за счет атома галогена, расположенного в *орто*-положении ароматического ядра.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  енолов **2b**, **9b**, **10b** (рис. 1.3.1.1), **5b**, **15b** присутствуют сигналы протонов енольного гидроксила (16.1-17.8 м.д.), третичной гидроксильной группы (3.14-3.61 м.д.), протонов  $\text{H}^4$  (2.56-2.84 м.д.,  $J_{3,4}$  9.50-10.7 Гц),  $\text{H}^3$  (4.10-4.84 м.д.),  $\text{H}^{6a,e}$  (2.40-2.56 м.д.) (табл. 1.3.1). Наличие сигнала протона гидроксильной группы в слабом поле и отсутствие сигнала протона  $\text{H}^2$  характерно для енольных форм **2b**, **9b**, **10b**, **5b**, **15b**.

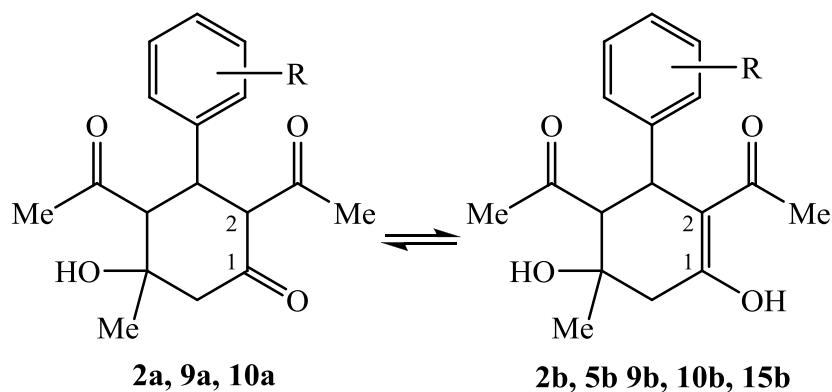
В спектрах енолов **2b**, **9b**, **10b**, **5b**, **15b** также наблюдается смещение сигнала протона  $\text{H}^3$  в слабое поле на 0.35 (**9b**), 0.66 (**10b**), 0.34 (**5b**) и 0.74 м.д. (**15b**). Наибольшее смещение сигнала этого протона в последнем случае свидетельствует о влиянии наиболее сильного акцептора (нитрогруппы) в *орто*-положении ароматического ядра (табл. 1.3.1).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  таутомерных смесей **9**, **10** (табл. 1.3.2), позволяют обнаружить сигналы, соответствующие формам **a** и **b**. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  кето-форм имеются сигналы атома углерода алициклической карбонильной группы  $\text{C}^1$  (197.1-196.7 м.д.), атома углерода карбонильной группы ацетильного заместителя  $\text{C}^7$  (204.3-204.6 м.д.) и атома углерода  $\text{C}^2$  (66.75-67.93 м.д.). Соответственно, для енольной формы положение сигналов атомов  $\text{C}^7$  не меняется (205.7 м.д.), однако изменяется положение сигнала атомов  $\text{C}^1$  (182.4-182.9 м.д.) и  $\text{C}^2$  (109.7-109.8 м.д.), что подтверждает региоселективную енолизацию с участием карбонильной группы алицикла.

Сигналы спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  таутомерных форм (табл. 1.3.1.2) хорошо согласуются с расчетными данными (рис. 1.3.2), полученными по аддитивным таблицам.

Таблица 1.3.1.

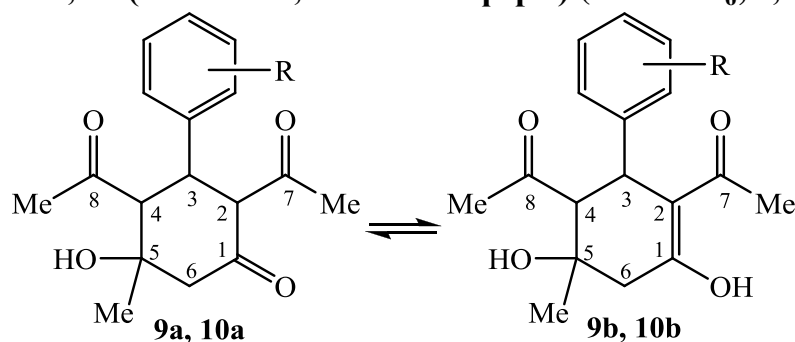
ЯМР  $^1\text{H}$  спектры 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(R-фенил)-циклогексанонов 2, 5, 9, 10, 15 (кетонных, енольных форм и таутомерных смесей)



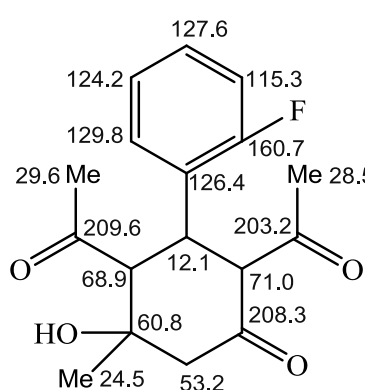
Соединение	$\delta$ , м.д. (J, Гц)						
	R	C=C-OH (с)	OH (уш. с)	H <sup>2</sup> (д)	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup> (д)	H <sup>6a</sup> , H <sup>6e</sup>
<b>2</b>	H	16.1	3.81	3.81	3.93-4.05	2.96-3.10	2.50-2.61
<b>2a</b>	H	–	3.96	3.80 (J <sub>2,3</sub> 12.1)	3.98 (дд)	3.27 (J <sub>3,4</sub> 11.8)	2.53, 2.63 (J <sub>6a,6e</sub> 14.3) (J <sub>6a,OH</sub> 2.5)
<b>2b</b>	H	16.1	3.54	–	4.10 (д)	2.87 (J <sub>3,4</sub> 10.7)	2.52, 2.56 (J <sub>6a,6e</sub> 16.8)
<b>5b</b>	2-OMe	17.8	3.14	–	4.44 (д)	2.84 (J <sub>3,4</sub> 9.6)	2.42, 2.46 (J <sub>6a,6e</sub> 15.5)
<b>9</b>	2-F	16.3	3.70	3.08	4.30-4.42	2.57-2.90	2.46-2.52
<b>9a</b>	2-F	–	3.81	3.08 (J <sub>2,3</sub> 12.2)	4.33 (дд)	2.93 (J <sub>3,4</sub> 12.0)	2.45, 2.51 (J <sub>6a,6e</sub> 14.3) (J <sub>6a,OH</sub> 2.4)
<b>9b</b>	2-F	16.3	3.61	–	4.45 (д)	2.56 (J <sub>3,4</sub> 10.3)	2.46, 2.50 (J <sub>6a,6e</sub> 15.6)
<b>10</b>	2-Cl	16.1	3.55	3.55	4.42	2.84-3.15	2.40-2.50
<b>10a</b>	2-Cl	–	3.82	3.55 (J <sub>2,3</sub> 11.8)	4.38 (дд)	3.18 (J <sub>3,4</sub> 10.2)	2.42, 2.52 (J <sub>6a,6e</sub> 14.7) (J <sub>6a,OH</sub> 2.3)
<b>10b</b>	2-Cl	16.1	3.44	–	4.76 (д)	2.79 (J <sub>3,4</sub> 9.5)	2.40, 2.44 (J <sub>6a,6e</sub> 15.8)
<b>15b</b>	2-NO <sub>2</sub> -3,4-OMe	16.3	3.36	–	4.84 (д)	2.64 (J <sub>3,4</sub> =9.6)	2.47, 2.51 (J <sub>6a,6e</sub> 15.2)

Таблица 1.3.2.

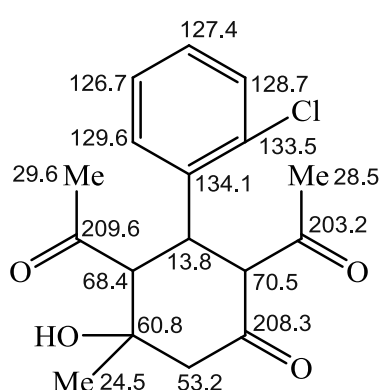
ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(R-фенил)-циклогексанонов 9, 10 (кетонных, енольных форм) (DMSO- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д.)



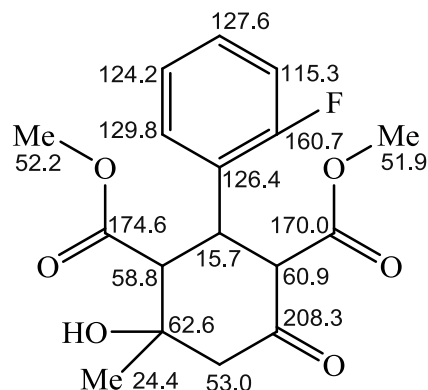
Соединение	$\delta$ , м.д.									
	R	C <sup>8</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	Me
9a	2-F	209.1	204.6	197.1	66.75	46.16	64.59	67.93	55.29	28.02; 27.31; 25.22
9b	2-F	209.4	205.7	182.4	109.7		63.22	72.36		34.84; 29.89
10a	2-Cl	209.0	204.3	197.0	67.93	45.79	63.83	68.13	55.08	27.47; 27.12; 25.89
10b	2-Cl	209.2	205.7	183.9	109.8		67.93	72.31		31.12; 30.38



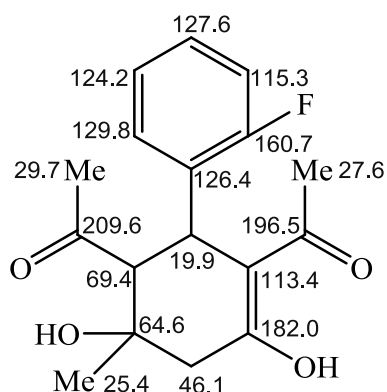
9a



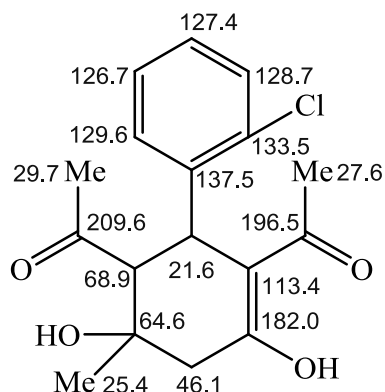
10a



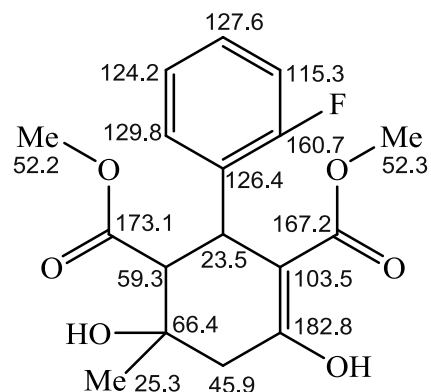
25a



9b



10b



25b

Рис. 1.3.1.2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  таутомерных форм 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(R-фенил)-циклогексанонов 9, 10 и диэтил 4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-(2-фторфенил)-циклогексан-1,3-дикарбоксилата 25 (кетонных, енольных форм), рассчитанные по аддитивным схемам.



### 1.3.1. Примеры ЯМР спектров

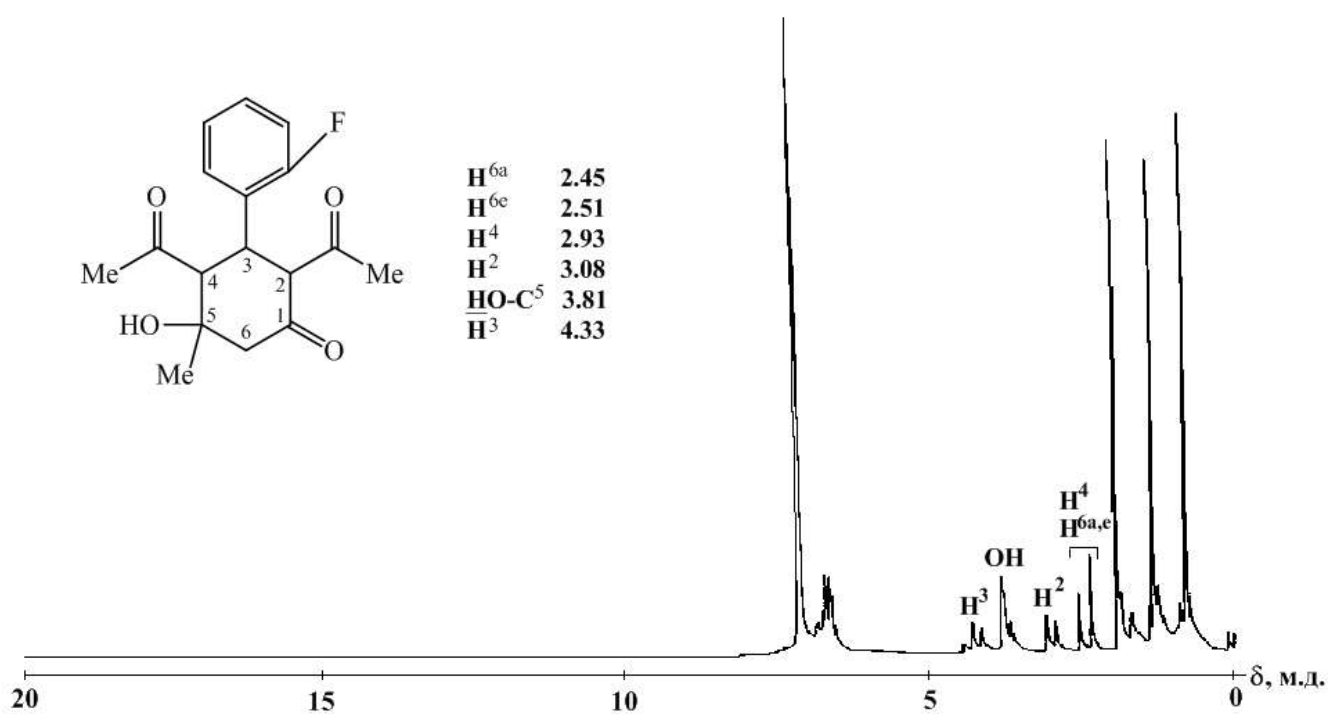


Рис. 1.3.1.1, а. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 2,4-диацетил-3-(2-фторфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**9a**) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ ).

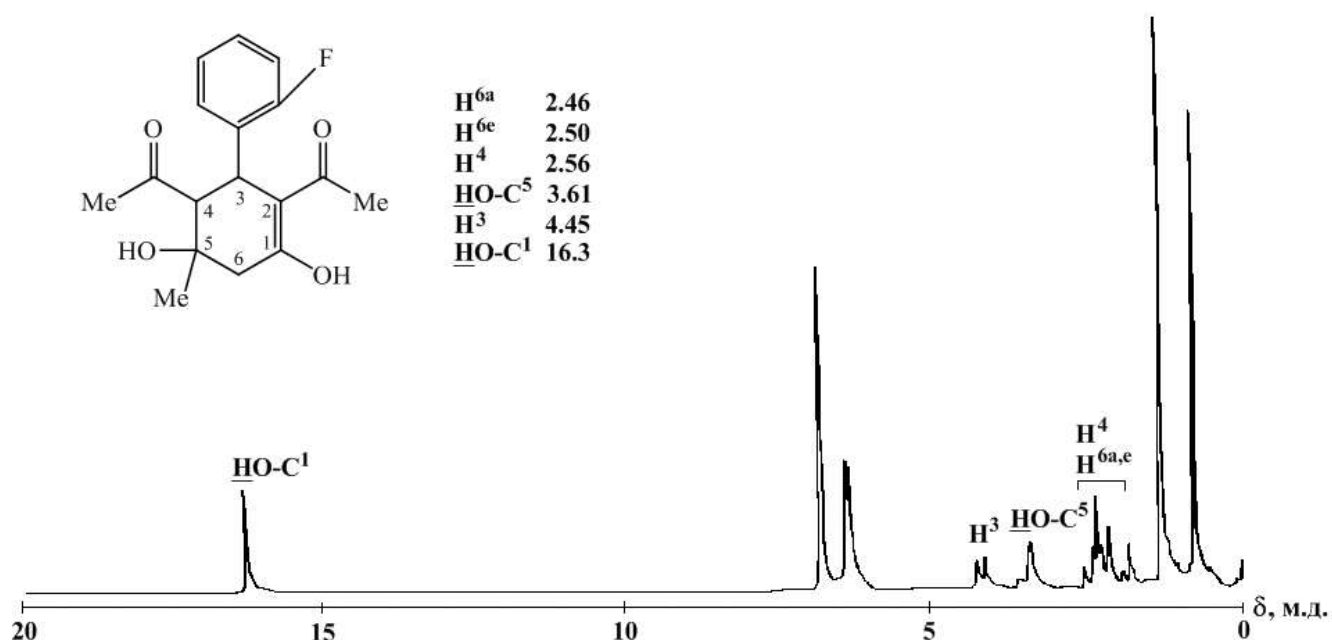


Рис. 1.3.1.1, б. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-фторфенил)-1-циклогексен-1,5-диола (**9b**) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ ).

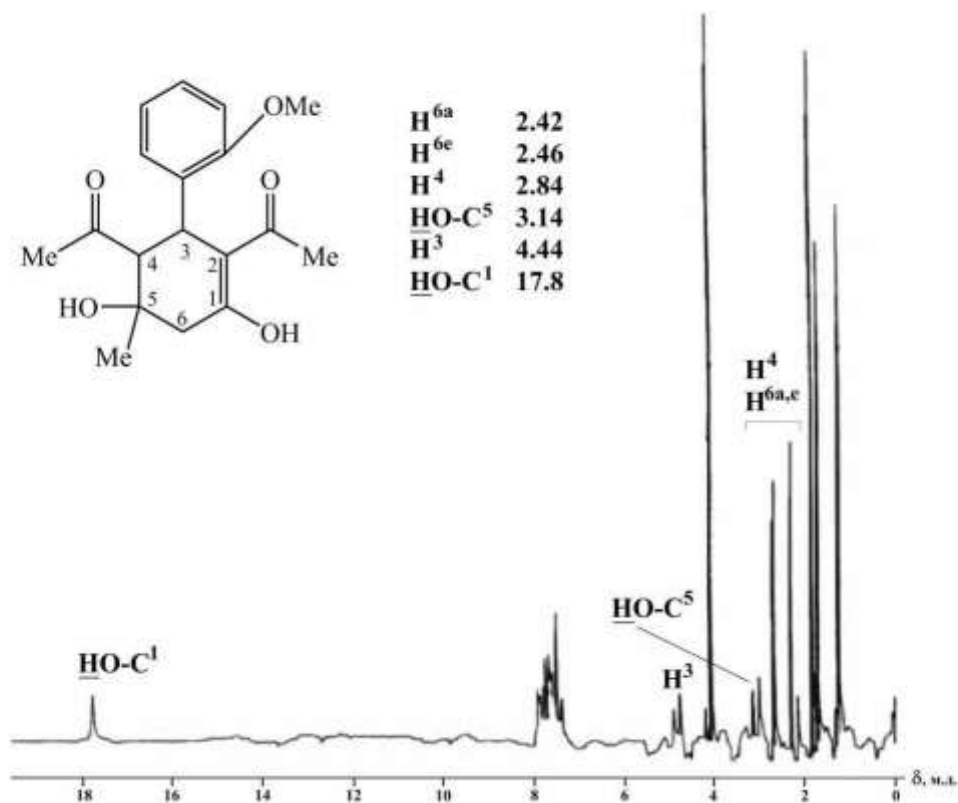


Рис. 1.3.1.3. ЯМР  $^1H$  спектр 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-метоксифенил)-1-циклогексен-1,5-диола (**5b**) (Varian FT-80,  $CDCl_3$ ).

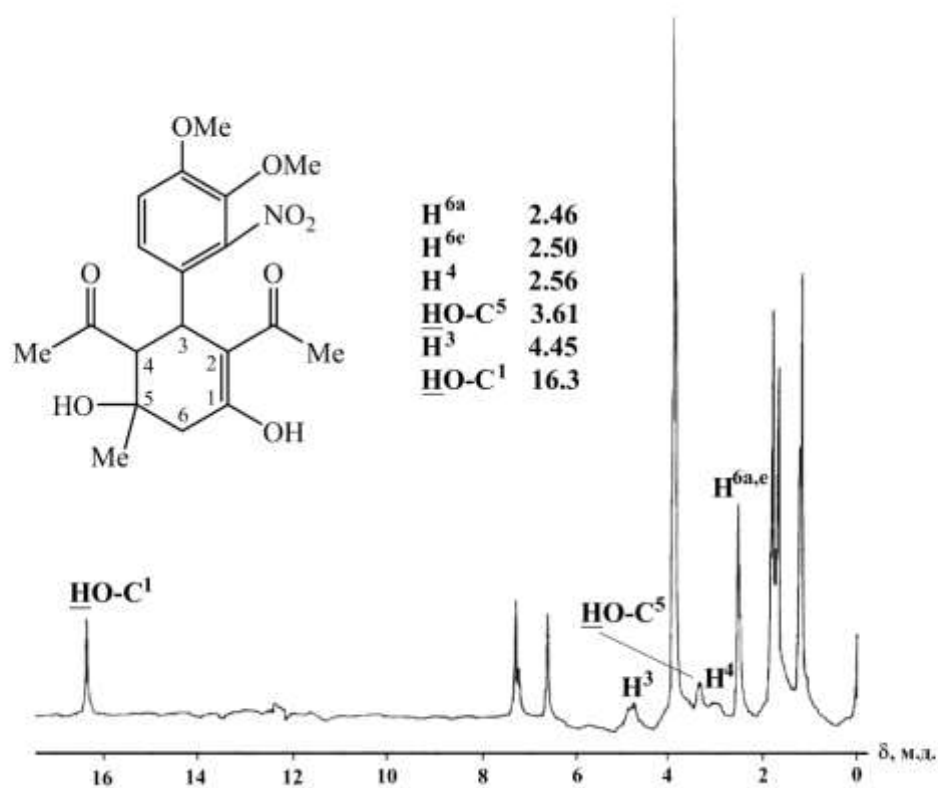


Рис. 1.3.1.4. ЯМР  $^1H$  спектр 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-нитро-3,4-диметоксифенил)-1-цикло-гексен-1,5-диола (**15b**) (Varian FT-80,  $CDCl_3$ ).

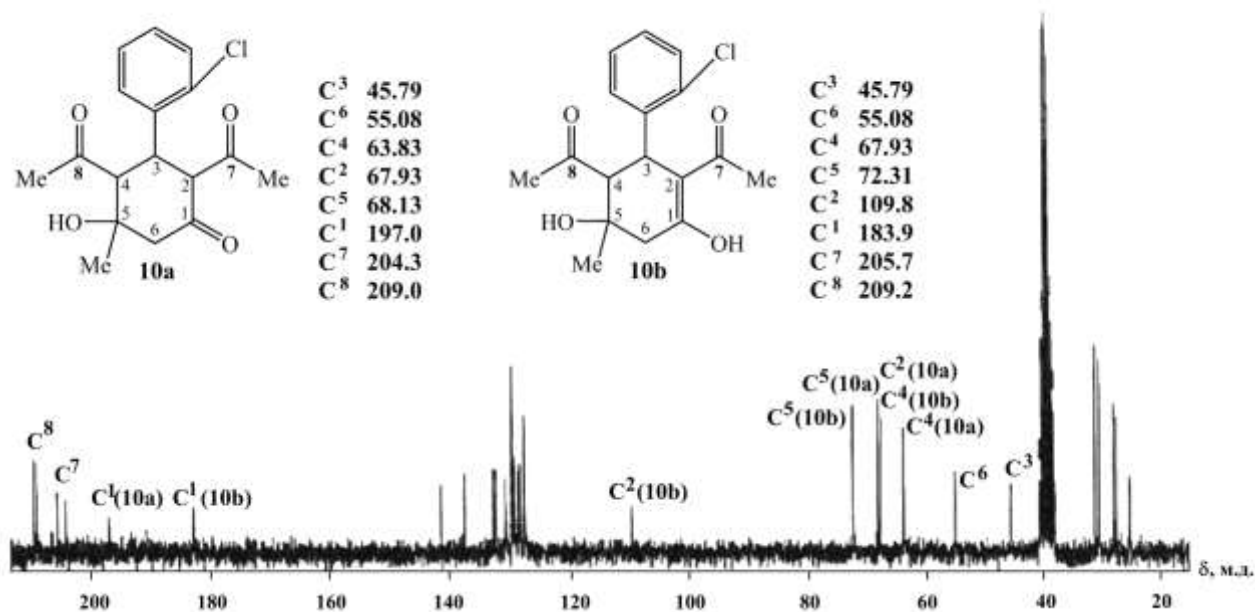
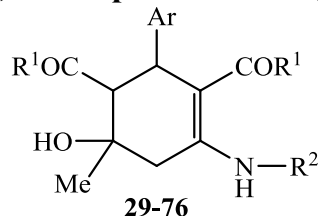
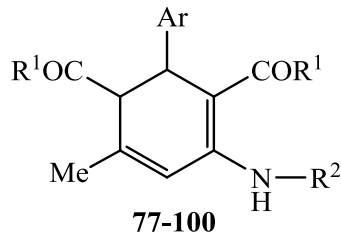


Рис. 1.3.1.5. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр таутомерной смеси 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**10a**) и 2,4-диацетил-5-метил-3-(2-фторфенил)-1-циклогексен-1,5-диола (**10b**) (Bruker AM-200, DMSO- $d_6$ ).

**2. 3-Ar-2,4-Диацетил-5-гидрокси-5-метил-NR<sup>2</sup>-1-циклогексениламины (29-55), диэтил 2-Ar-6-гидрокси-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилаты (56-76), 3-Ar-2,4-диацетил-5-метил-NR<sup>2</sup>-1,5-циклогексадиениламины (77-87) и диэтил 2-Ar-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекса-3,5-диен-1,3-дикарбоксилаты (88-100)**



Ar = Ph (**29-37**, **56-66**), 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**67**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**38**), 4-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**68**), 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**39-41**), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**42-48**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**49-52**, **69-74**), Fu (**53-55**, **75**, **76**); R<sup>1</sup> = Me (**29-55**), OEt (**56-76**), OMe (**66**, **73**); R<sup>2</sup> = Ph (**29**, **39**, **42**, **49**, **53**, **56**, **69**, **75**), 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**30**, **40**, **43**), 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**31**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**32**, **41**, **44**, **50**, **54**, **57-68**, **70**, **76**), 2-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**33**, **45**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**58**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**59**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**51**, **63**, **71**), 4-EtOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**64**), 2-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**60**), 3-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**34**, **61**), 4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**35**, **62**), β-нафтил (**46**, **72**), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**36**, **38**, **47**, **52**, **55**, **65**, **66**, **73**, **74**), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (**37**, **48**)



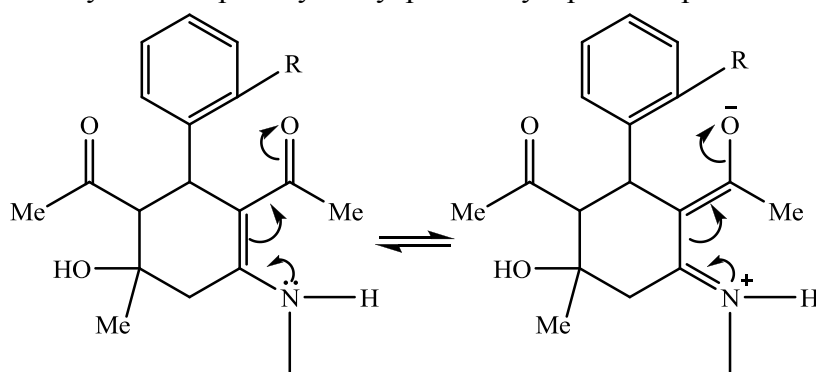
Ar = Ph (**77**, **78**, **88-92**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**79**), 4-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**93**), 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**80**, **81**), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**82-85**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**96-98**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**94**, **95**), Fu (**86**, **87**, **99**, **100**); R<sup>1</sup> = Me (**77-87**), OEt (**88-91**, **93**, **94**, **96-100**); R<sup>2</sup> = Ph (**88**, **96**, **99**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**80**, **89**, **93**, **94**, **97**, **100**), 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**82**), 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**77**, **83**, **86**, **71**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**81**, **84**, **90**, **95**, **98**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**78**, **79**, **85**, **87**, **91**), 4-EtOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**92**)

## 2.1. УФ спектры

В УФ спектрах енаминов **29**, **30**, **32-34**, **36**, **37**, **39**, **41-45**, **48**, **53**, **54**, **57-59**, **61**, **63**, **67-72** (табл. 2.1.1) имеются две полосы поглощения с  $\lambda_{\max}$  220-238 и 306-365 нм, положение и интенсивность которых зависит от природы заместителя при атоме азота (арил, бензил, циклогексил).

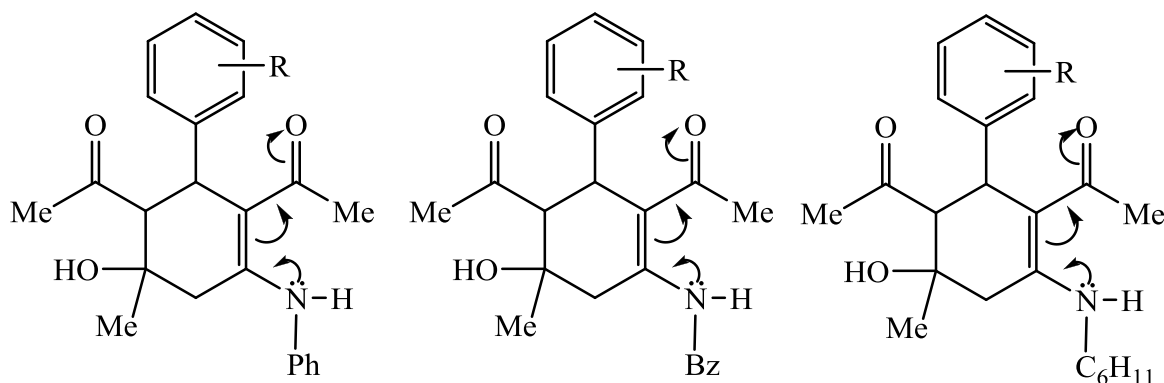
Полоса (перегиб)  $\lambda_{\max}$  220-238 нм соответствует  $\pi$ - $\pi^*$  переходу (В-полоса) сопряженной карбонильной группы, что согласуется с расчетом по правилу Вудварда-Физера для сопряженных карбонилсодержащих соединений. Аддитивный сдвиг за счет N-арильного заместителя составляет 25 нм, что точно соответствует табличному значению. В этой же области находится поглощение фенильных заместителей (220-275 нм), которое иногда накладывается на полосу сопряженной карбонильной группы.

Наиболее характерной является интенсивная полоса енаминооксофрагмента с  $\lambda_{\max}$  306-365 нм, соответствующая переходу с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ):



Известно, что для енаминокетонного хромофора характерно поглощение с ВПЗ в области 270-360 нм. Для *Z,Z* циклических енаминов, имеющих внутримолекулярную водородную связь, характерно поглощение в области 297-357 нм.

В УФ спектрах циклогексенилариламинов эта полоса проявляется в области с  $\lambda_{\max}$  336-338 нм ( $\lg \epsilon$  3.94-4.03). При переходе к циклогексенилбензил(циклогексил)аминам **36**, **37**, **48** эта полоса смещается гипсохромно на 10-15 нм –  $\lambda_{\max}$  323-328 нм ( $\lg \epsilon$  4.04-4.06) – за счет уменьшения цепи сопряжения.

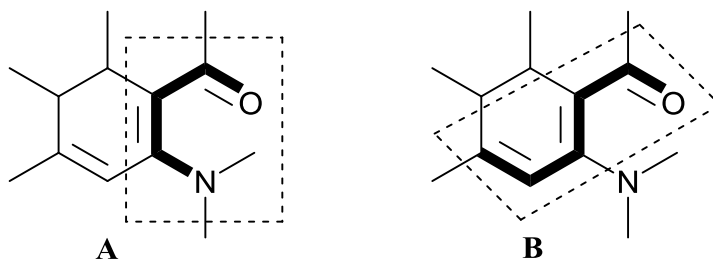


Енаминокетон **72** с  $\beta$ -нафтильным заместителем имеет полосу поглощения 279 нм, соответствующую нафтильному радикалу.

Таким образом, в УФ спектрах енаминов имеется характерная интенсивная полоса поглощения енаминооксофрагмента с  $\lambda_{\max}$  306-365 нм ( $\lg \epsilon$  3.94-4.06), положение и интенсивность которой зависят от заместителей (сложноэфирных или ацетильных) при  $C^2$ ,  $C^4$  и при атоме азота.

УФ спектры диенаминов **81**, **88-94**, **96-99**, в отличие от спектров соответствующих енаминов, имеют 2 характерных максимума: 259-297 и 352-393 нм. Как и в случае енаминокетонов, первая полоса относится к  $\pi$ - $\pi^*$  переходу.

Полоса при 350-393 нм относится к  $n$ - $\pi^*$  переходу диенаминного фрагмента. По сравнению с аналогичной полосой для енаминов она сдвинута примерно на 40 нм bathochromно, что связано с удлинением цепи сопряжения. Положение этой полосы существенно отличается от аналогичного поглощения незамещенного циклогексадиена (256 нм), что связано с наличием электроноакцепторного ацетильного или сложноэфирного а также аминного заместителей при двойной связи. В диенамине **81**, содержащем ацетильные заместители при  $C^2$  и  $C^4$ , полоса ВПЗ находится в области 382 нм, что примерно совпадает с вычисленным по правилу Вудворда значением ( $\lambda_{\max} \sim 370$  нм). Для диенаминов со сложноэфирными заместителями это значение составляет  $\sim 350$  нм, то есть замена сложноэфирной карбонильной группы на ацетильную приводит к bathochromному сдвигу примерно на 20 нм, что объясняется большей электроакцепторностью ацетильной карбонильной группы. Для указанной полосы исходными хромофорами могут являться енаминокетонный фрагмент **A** и диенокетонный фрагмент **B**, имеющий *s-цис*-расположение двойных связей в цикле и *s-цис*-расположение карбонильной группы и соседней двойной связи:

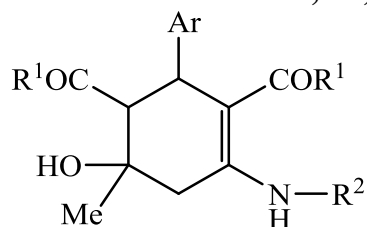


Вероятно, основной вклад вносит фрагмент **B**, о чем свидетельствует слабое влияние растворителей на спектры соединений **90**, **99**, содержащих *m*-нитрофенильный заместитель при азоте.

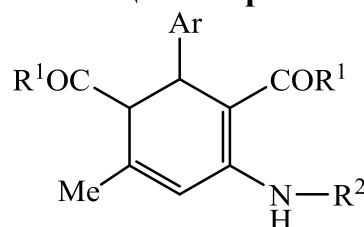
Таким образом, диенамины имеют две хорошо выраженные полосы поглощения в области 259-297 и 352-393 нм, на положение которых мало влияют заместители в фенильных кольцах (кроме нитрогрупп). Наибольшее влияние оказывает *m*-нитрофенильный заместитель при азоте (bathochromный сдвиг примерно на 40 нм по сравнению с незамещенными диенаминами). Замена сложноэфирных заместителей на ацетильные приводит к bathochromному сдвигу около 30 нм.

Таблица 2.1.1.

УФ спектры 3-Ar-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-N-R<sup>2</sup>-1-циклогексенил-аминов 29, 30, 32-34, 36, 37, 39, 41-45, 48, 53, 54; диэтил 2-Ar-6-гидрокси-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилатов 56-59, 61, 63, 67-72; 2,4-диацетил 5-метил-N-(3-нитрофенил)-3-(2-фторфенил)-1,5-циклогексадиенил-амина 81; диэтил 6-метил-2-Ar-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекса-3,5-диен-1,3-дикарбоксилатов 88-91, 93, 94, 96-98 в ацетонитриле



29, 30, 32-34, 36, 37, 39, 41-45,  
48, 53, 54, 57-59, 61, 63, 67-72



81, 88-94, 96-98

Соединение	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	λ, нм (ε)
1	2	3	4	5
29	Ph	Me	Ph	224 (3.67), 338 (4.23)*
30	Ph	Me	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	226 (3.86), 330 (4.07)
32	Ph	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	213, 238, 342* 225 (3.74), 336 (3.99)
33	Ph	Me	2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	236 (3.83), 337 (4.03)
34	Ph	Me	3-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	222 (4.50), -, 338 (4.37)* 222 (4.57), -, 339 (4.42)
36	Ph	Me	Bz	222 (3.67), 323 (4.06)
37	Ph	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	220 (3.55), 324 (4.05)
39	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph	-, -, 340 (4.22)* -, -, 338 (4.23)
41	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-, -, 344 (4.22)*
42	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph	222 (3.72), 338 (3.95)
43	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	224 (3.84), 330 (4.02)
44	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	224 (3.82), 338 (4.02)
45	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	238 (3.75), 339 (3.97)
48	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	220 (3.67), 328 (4.04)
53	Fu	Me	Ph	211, 259, 359*
54	Fu	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-, 254, 337 (4.13)* -, -, 335 (4.19)
56	Ph	OEt	Ph	311 (4.34)*
57	Ph	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	216, 309*
58	Ph	OEt	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	205, -, 320*
59	Ph	OEt	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	204, -, 317*
61	Ph	OEt	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> -3	222 (4.50), -, 338 (4.37)* 222 (4.57), -, 339 (4.42)
63	Ph	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-, 240 (4.38), 341 (4.59)* 198 (4.44), -, 307 (4.27)
67	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-, 256 (4.21), 312 (4.33)
68	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-, 261 (4.31), 365 (4.20)

Продолжение таблицы 2.1.1

70	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	306 (4.03)*
71	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	204 (4.49), 260 (4.40), 351 (4.06)* 204, 262 (4.39), 324 (4.07)
72	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	β-нафтил	222 (4.80), 279 (3.96), – * 222, 279, –
81	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	264 (4.06), 382 (3.89)*
88	Ph	OEt	Ph	259 (4.24), 362 (4.12)* 259 (4.27), 360 (4.17)
89	Ph	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	269 (4.31), 363 (4.19)* 259 (4.26), 362 (4.15)
90	Ph	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	206 (4.17), 261 (4.14), 352 (3.95)* 204 (4.42), 262 (4.36), 353 (4.18)
91	Ph	OEt	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	242 (4.18), 297 (4.00), 393 (4.51)* 299, 391
93	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	259 (4.50), 365 (4.14) *
94	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	262 (4.43), 364 (4.16)*
96	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	Ph	261 (4.42), 368 (4.23)*
97	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	262 (4.45), 354 (4.13)*
98	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	207 (4.45), 260 (4.43), 352 (4.13)* 203 (4.59), 262 (4.58), 352 (4.29)

\* в растворе этанола

2.1.1. Примеры УФ спектров

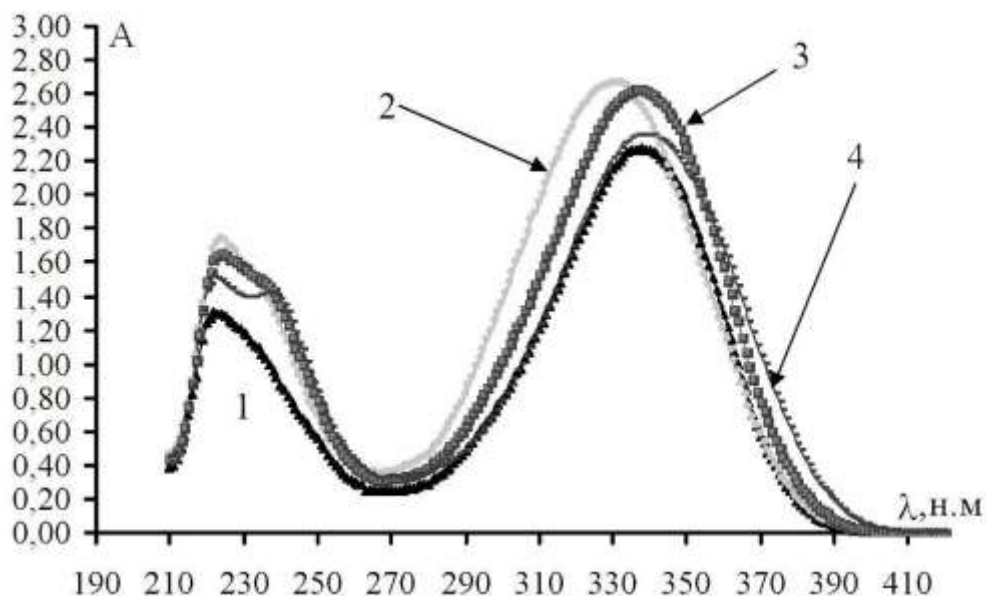


Рис. 2.1.1.1. УФ спектры 1) 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-фенилциклогексенил-амина (42), 2) 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-(2-метилфенил)-циклогексениламина (43), 3) 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-(4-метилфенил)-циклогексениламина (44), 4) 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-(4-метоксифенил)-циклогексениламина (45) в ацетонитриле (СФ-26, 10<sup>-3</sup> М).

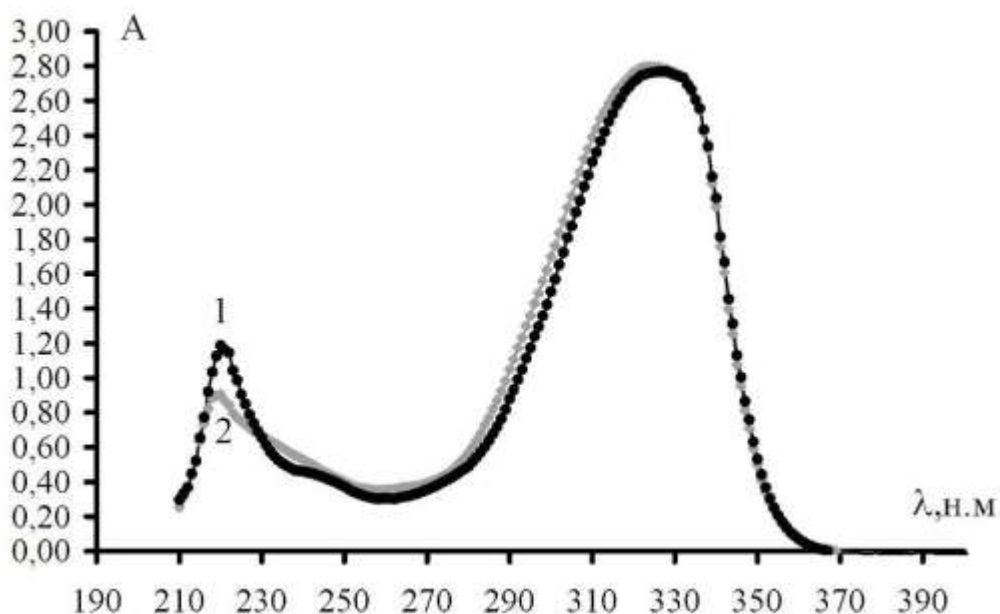


Рис. 2.1.1.2. УФ спектры 1) 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-фенил-N-бензилциклогексениламина (**36**), 2) 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-циклогексилциклогексениламина (**48**) в ацетонитриле (СФ-26,  $10^{-3}$  М).

## 2.2. ИК спектры

В ИК спектрах енаминов **56-76** со сложноэфирными заместителями имеются полосы валентных колебаний вторичной аминогруппы ( $3400-3100\text{ см}^{-1}$ ), гидроксильной группы ( $3588-3440\text{ см}^{-1}$ ), несопряженной карбонильной группы ( $1740-1702\text{ см}^{-1}$ ); сопряженной карбонильной группы, вовлеченной в образование внутримолекулярной водородной связи  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$  ( $1660-1635\text{ см}^{-1}$ ); поглощение двойной связи ариленаминного фрагмента  $1608-1592\text{ см}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний гидроксильной группы интенсивнее аминогруппы и находится в более коротковолновой области.

ИК спектры ацетилзамещенных енаминов **29-54, 36, 37, 48** (табл. 2.2.1.) отличается от спектров аминокциклогексендикарбоксилатов **56-76**. Поглощение  $\text{OH}$ - и  $\text{NH}$ - групп в спектрах ацетилзамещенных енаминов сливается и проявляется широкой полосой в области  $3490-3250\text{ см}^{-1}$ . Причина заключается в батохромном сдвиге поглощения  $\text{OH}$ -группы, связанном с некоторым усилением ВВС.

Поглощение  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирной группы при  $\text{C}^4$  находится в области  $1740-1702\text{ см}^{-1}$ ; для ацетильной карбонильной группы в области  $1710-1690\text{ см}^{-1}$ .

Частота поглощения карбонильной группы, сопряженной с енаминным фрагментом, сильно смещена батохромно (на  $50-150\text{ см}^{-1}$ ) и приближается к поглощению амидной группы («винилогичный амид»). Енаминокетоны **56-76** со сложноэфирными заместителями поглощают в области  $1660-1635\text{ см}^{-1}$ , а ацетилзамещенные – **29-54, 36, 37, 48** – в области  $1600-1570\text{ см}^{-1}$ , что связано с более сильным сопряжением ацетильной карбонильной группы с енаминоарильным фрагментом и образованием более прочной ВВС. В ИК спектрах N-



бензил- (36) и N-циклогексилзамещенных енаминов (37, 48) полоса поглощения сопряженной карбонильной группы проявляется в виде широкого пика (1605-1580 см<sup>-1</sup>).

Поглощение двойной связи ариленаминного фрагмента находится в области 1558-1550 см<sup>-1</sup>. При этом поглощение ацетилзамещенных енаминокетонов на 20-40 см<sup>-1</sup> сдвинуто в красную область по сравнению со сложноэфирными.

Енаминокетоны подобного типа могут находиться в двух различных конформациях – Z,E и Z,Z. Посредством измерения концентрационной зависимости полос поглощения в ИК спектрах установлено наличие ВВС двух типов (O-H...O=C и NH...O=C) и сделано заключение о Z,Z конфигурации енаминов (рис. 2.2.1.).

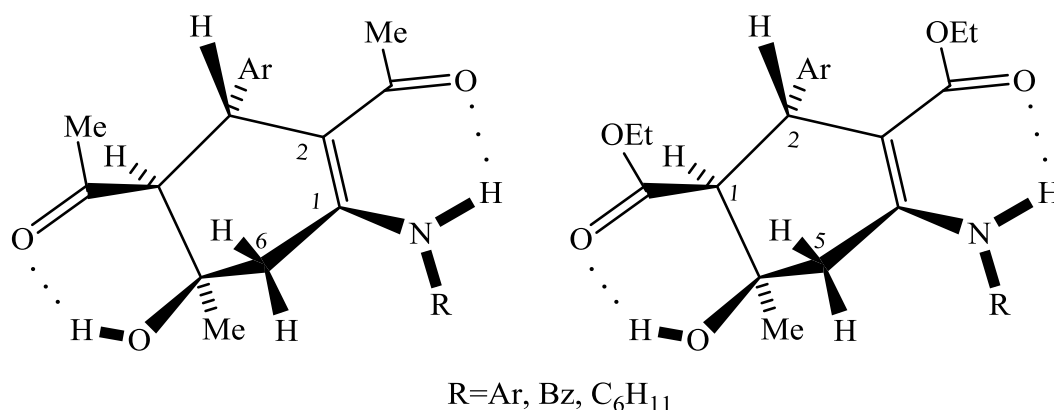


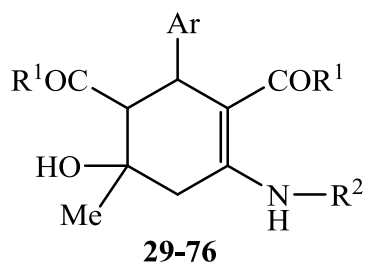
Рис.2.2.1. Структура 3-Ar-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-NR-1-циклогексениламинов, диэтил 2-Ar-6-гидрокси-6-метил-4-(R-амино)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилатов

Спектры диенаминов **77-87**, **88-100** не содержат полосы валентных колебаний гидроксильной группы. Валентные колебания NH-группы практически для всех соединений находятся в области 3290-3200 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о малом влиянии арильных заместителей на связь N-H. Гипсохромный сдвиг на 100-150 см<sup>-1</sup> полосы NH в соединении **91** объясняется влиянием NO<sub>2</sub>-группы в *p*-положении фенильного кольца на силовую постоянную N-H связи. Аналогичный сдвиг в соединении **81** может быть объяснен не столько заменой сложноэфирной карбонильной группы на ацетильную, сколько влиянием атома фтора в *o*-положении фенильного кольца на ацетильную группу, участвующую в образовании ВВС с атомом водорода аминогруппы.

В ИК спектрах диенаминов **88-90**, **96-99** присутствуют полосы поглощения карбонильных функций (1736-1710, 1646-1550 см<sup>-1</sup>) и диенового фрагмента (1670-1656 см<sup>-1</sup>). Батохромный сдвиг сопряженной карбонильной функции в области 1646-1550 см<sup>-1</sup> обусловлен сопряжением и наличием внутримолекулярной водородной связи C=O...H-N. Как и в енаминах, в спектрах диенаминов указанная полоса для сопряженной ацетильной группы сдвинута батохромно по сравнению с полосой сопряженной сложноэфирной группы. Положение полосы поглощения диенового фрагмента (1670-1656 см<sup>-1</sup>) мало зависит от карбонилсодержащих заместителей (табл. 2.2.2).

Таблица 2.2.1.

ИК спектры 3-Ar-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-NR<sup>2</sup>-1-циклогексениламинов 29, 30, 32-34, 36, 37, 39-45, 48, 50, 53, 54 и диэтил 2-Ar-6-гидрокси-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилатов 56, 57, 60-63, 67-70



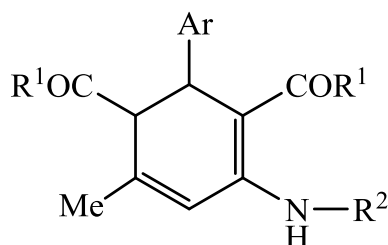
Соединение	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	ν, см <sup>-1</sup>				
				OH	NH	C=C-C=O	C=O	C=C
1	2	3	4	5	6	7	8	9
29	Ph	Me	Ph	3400-3270		1592	1704	1568
30	Ph	Me	2-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3360-3340		1588-1570	1706	1560
32	Ph	Me	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3420-3280		1588	1704	1556
33	Ph	Me	2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3380-3320		1594-1576	1704	1562
34	Ph	Me	3-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3456	3412-3352; 3210	1594	1706	1560
36	Ph	Me	Bz	3335-3325		1605-1590	1702	1550
37	Ph	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3325-3315		1600-1580	1706	1552
39	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph	3508		1597	1696	1564
40	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3548		1596	1702	1562
41	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3488	3104	1596-1576	1702	1562
42	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph	3490-3450		1584	1690	1560
43	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3494	3398	1600-1572	1688	1554
44	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3496-3472		1584	1700	1554
45	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3488	3194	1592-1572	1696	1550
48	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3400-3380		1592-1580	1710	1560
50	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3490-3410		1592	1704	1560
53	Fu	Me	Ph	3450-3250		1588	1708	1568
54	Fu	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3400-3290		1590	1708	1556
56	Ph	OEt	Ph	3508	3250	1639	1724	1596
57	Ph	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3508	3268	1636	1732	1608
60	Ph	OEt	2-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3588, 3520	3400-3100	1640	1736	1593
61	Ph	OEt	3-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3504-3460	3352-3312; 3220	1635	1720	1592
62	Ph	OEt	4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3570-3450	3400-3300	1646	1725	1597
63	Ph	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3508	3250	1646	1724	1594
67	4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3516	3240	1650	1704	1600
68	4-NMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3472	3272	1656	1702	1600
69	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	Ph	3490	3226	1647	1710	1596
70	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3480	3220	1648	1708	1596

Продолжение таблицы 2.2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
71	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3500-3440	3300-3200	1640	1720	1596
72	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	β-нафтил	3436	3276	1660	1740	1595
74	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	Bz	3480	3272	1646	1732	1596
76	Fu	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3510-3500	3262	1636	1736	1599

Таблица 2.2.2.

ИК спектры 3-Ar-2,4-диацетил-5-метил-NR<sup>2</sup>-1,5-циклогексадениламинов 77-87 и диэтил 2-Ar-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекса-3,5-диен-1,3-дикарбоксилатов 88-100



77, 81, 87-90,  
93, 96, 97-100

Соединение	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	ν, см <sup>-1</sup>			
				NH	C=O	C=C-C=O	C=C
77	Ph	Me	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3262	1722	1633	1660
81	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3264	1720	1632	1660
87	Fu	Me	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3261	1724	1631	1660
88	Ph	OEt	Ph	3264	1720	1632	1660
89	Ph	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3264	1720	1636	1668
90	Ph	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3250	1726	1644	1666
93	4-NMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3260	1728	1642	1666
96	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	Ph	3260	1732	1630	1664
97	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3232	1704	1646	1656
98	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3290-3200	1724	1644	1664
99	Fu	OEt	Ph	3252	1724	1636	1664
100	Fu	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3268	1720	1636	1670

## 2.2.1. Примеры ИК спектров

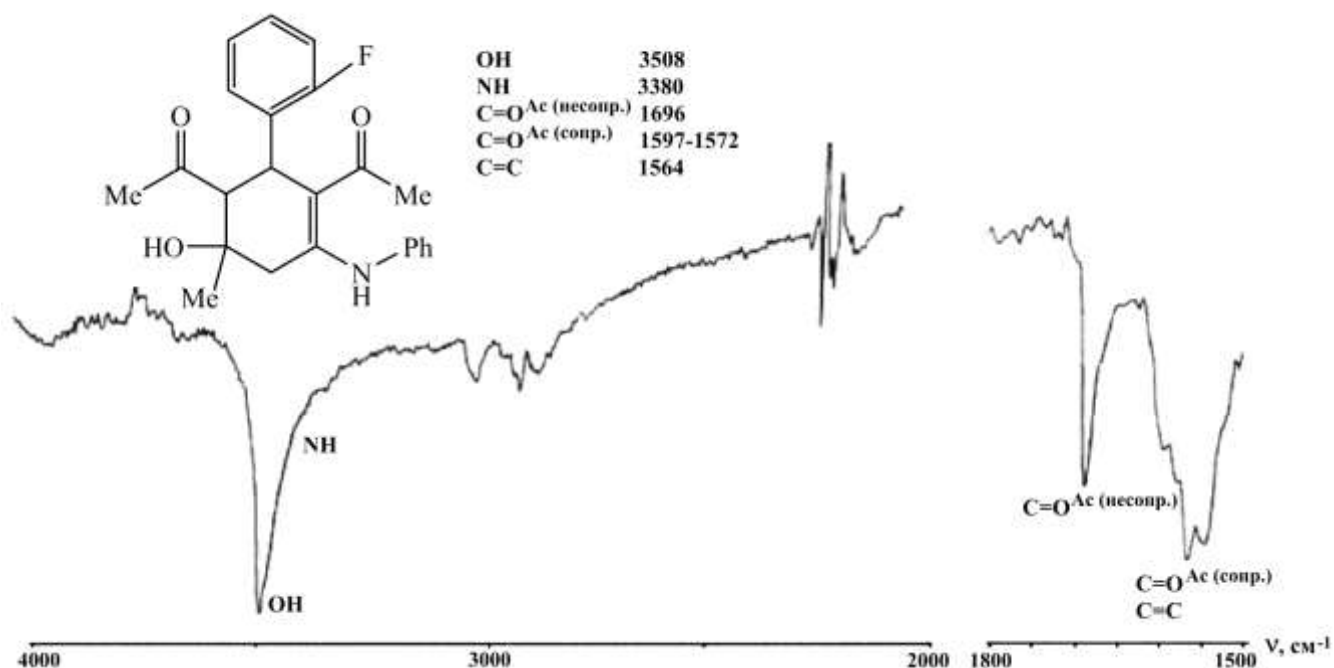


Рис. 2.2.1.1. ИК спектр 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-фторфенил)-N-фенил-1-циклогексенил-амина (**39**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиеп).

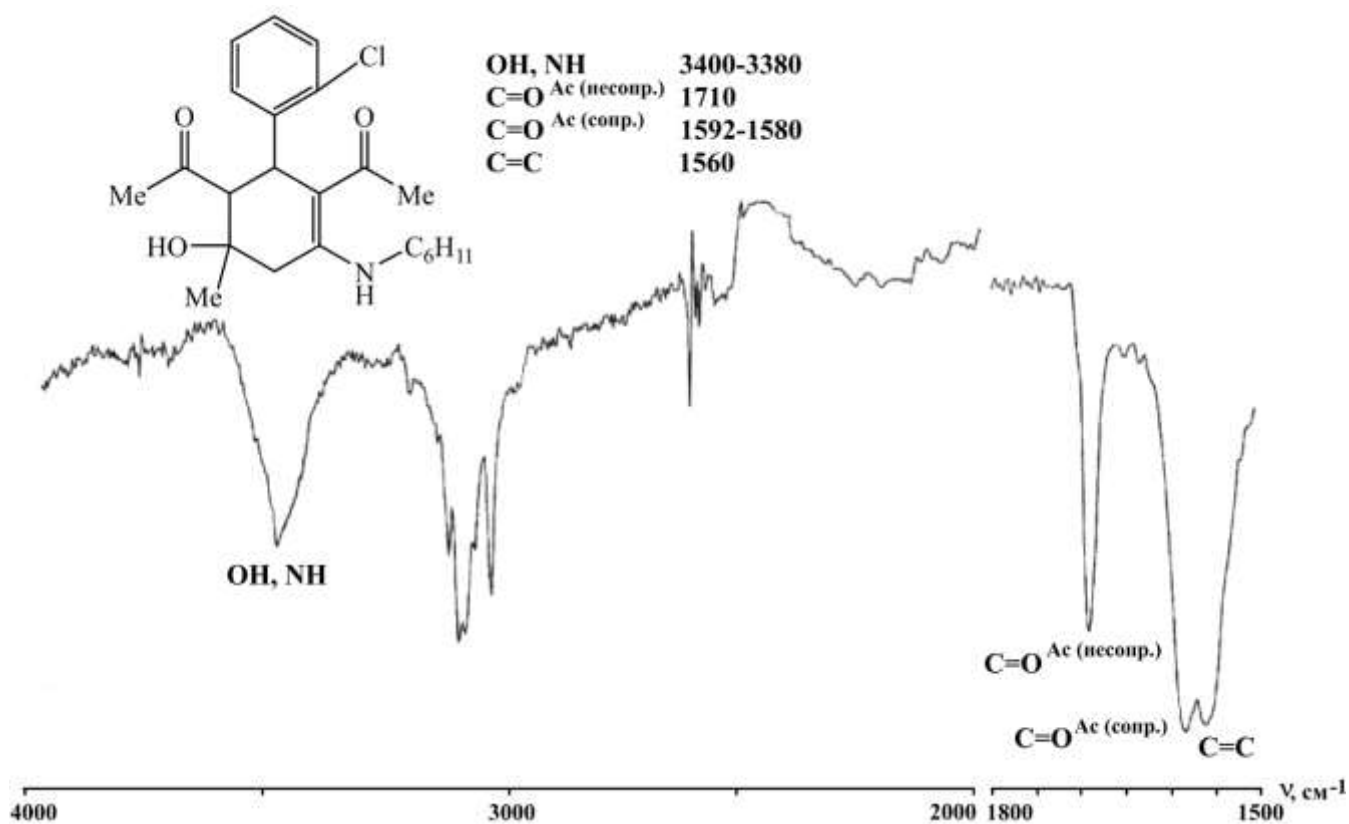


Рис. 2.2.1.2. ИК спектр 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-циклогексил-1-циклогексе-ниламина (**48**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутадиеп).

### 2.3. Спектры ЯМР $^1\text{H}$ , ЯМР $^{13}\text{C}$

Енамины **29-70** (табл. 2.3.1) имеют квазиароматическое кольцо за счет ВВС в енаминокетонном фрагменте, что обуславливает сдвиг протона аминогруппы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в слабое поле (9.88-14.6 м.д.), в то время как сигнал протона третичной гидроксильной группы находится в той же области, что и в диацетилгидроксициклогексанолах (2.58-4.36 м.д.). При добавлении дейтерированной воды указанный сигнал исчезает.

В спектрах ацетилзамещенных енаминов **29-54** сигналы протона аминогруппы смещены в слабое поле, что связано с более сильным дезэкранированием кислородом ацетильного заместителя по сравнению со сложноэфирным. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  N-бензилциклогексенаминов (**36**, **65**) сигналы NH протонов проявляются размытыми триплетами вследствие взаимодействия с протонами бензильного метиленового звена с КССВ 5.3-5.8 Гц. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  N-циклогексиламинов (**37**, **48**) сигналы протонов при атоме азота проявляются размытыми дублетами вследствие взаимодействия с метиновым протоном циклогексиламина с КССВ 7.8-7.9 Гц.

Вицинальные протоны при атомах  $\text{C}^3$  (4.10-4.80 м.д.) и  $\text{C}^4$  (2.58-2.85 м.д.) взаимодействуют с КССВ  $J_{3,4}$  9.5-14 Гц, что соответствует их трансдиаксиальному расположению и, следовательно, трансдиэкваториальной позиции арильного заместителя и ацетильной (сложноэфирной) группы при атоме  $\text{C}^4$ .

Тип заместителя при атоме азота оказывает влияние на вид сигнала геминальных протонов при атоме  $\text{C}^6$  (2.28-2.74 м.д.). В спектрах енаминов, имеющих бензильный либо циклогексильный радикал при атоме азота (**36-38**, **47**, **48**, **52**), указанные протоны проявляются в виде синглета (2H), что может быть обусловлено вращением объемного заместителя, выравнивающего их магнитное окружение (рис. 2.3.1):

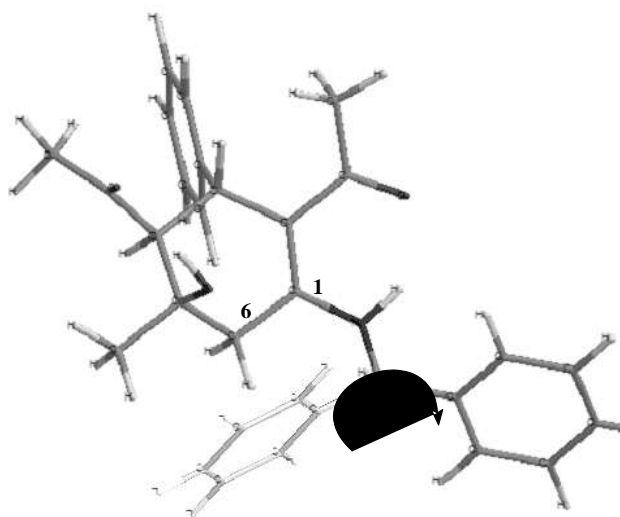


Рис. 2.3.1. Наложение молекулярных моделей 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-фенил-N(бензил)-1-циклогексениламина (**36**) (ССП МО ЛКАО, РМЗ) с трансидным и цисидным расположением циклогексенового и бензильного заместителя у атома азота.

В спектрах N-арилзамещенных енаминов метиленовые протоны при  $\text{C}^6$  проявляются в области 2.28-2.72 м.д. в виде двух дублетов по 1H каждый с КССВ  $J_{6e,a}$  11-14 Гц из-за магнитной неэквивалентности. Эти два дублета не всегда хорошо разрешены, что затрудняет расшифровку спектра:

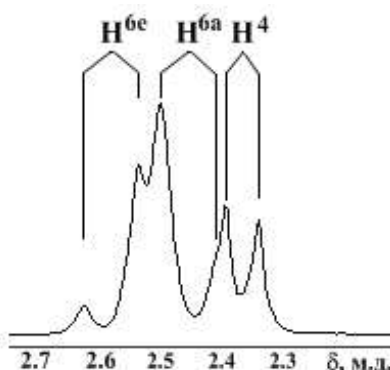


Рис. 2.3.2. Фрагмент спектра ЯМР  $^1\text{H}$  5-гидрокси-5-метил-3-фенил-2,4-диэтоксикарбонил-N-бензил-1-циклогексениламина (**66**).

Двойной дублет свидетельствует о магнитной неэквивалентности метиленовых протонов цикла и их взаимодействии друг с другом, что возможно при нахождении циклогексенового кольца в форме искаженного полукресла и аксиальной ориентации гидроксильной группы. Описанная геометрия подтверждается данными РСТА и квантовохимических расчетов.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах диенаминов **88-100** со сложноэфирными заместителями присутствуют сигналы протонов аминогруппы 10.1-10.7 м.д. В ацетилзамещенных диенаминах **77-84** тот же сигнал находится в более слабом поле (13.0-13.5 м.д.), что обусловлено более сильным взаимодействием карбонильного кислорода ацетильного заместителя с протоном аминогруппы. Присутствуют сигналы винильного протона (6.10-6.22 м.д.), протонов  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^2$  (3.16-3.47 и 4.26-4.84 м.д.,  $J$  0.0-1.0 Гц), метильного заместителя при  $\text{C}^6$  алицикла (1.32-1.42 м.д.). Между винильным протоном и метильной группой при  $\text{C}^6$  имеется дальнейшее взаимодействие с КССВ  $J$  1.2-1.5 Гц.

Особенностью геометрии диенаминов (рис. 2.3.3), отличающей их от енаминов и гидроксидициклогексанонов, является трансдиаксиальное расположение карбонилсодержащих заместителей вследствие выплощения кольца и, соответственно, трансдиэквиаториальное положение атомов водорода при указанных атомах. Об этом свидетельствует малая константа спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов алицикла ( $J$  0.0-1.0 Гц).

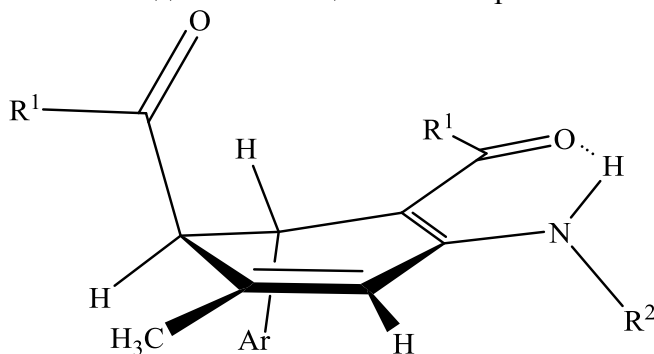


Рис. 2.3.3. Строение 3-Ar-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-NR<sup>2</sup>-1-циклогексениламина и диэтил 2-Ar-6-гидрокси-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилатов.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  енаминов **57** (рис. 2.3.4) и **32** (рис. 2.3.5) химический сдвиг атома углерода при двойной связи, имеющего карбонилсодержащий заместитель (94.81 и 105.26 м.д. соответственно), свидетельствует о енаминном строении продуктов.

В спектрах енаминокетонов **39**, **42**, **40**, **43**, **41** (табл. 2.3.2) присутствуют сигналы атомов углерода  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^7$  карбонильных групп (213.6-209.8 и 196.4-195.9 м.д.),  $\text{C}^1$  при 158.0-154.6 м.д. Сигналы атомов углерода  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$  проявляются при 112.7-103.1, 41.86-40.45, 65.46-60.78, 69.93-67.48 и 40.52-39.36 м.д. соответственно.

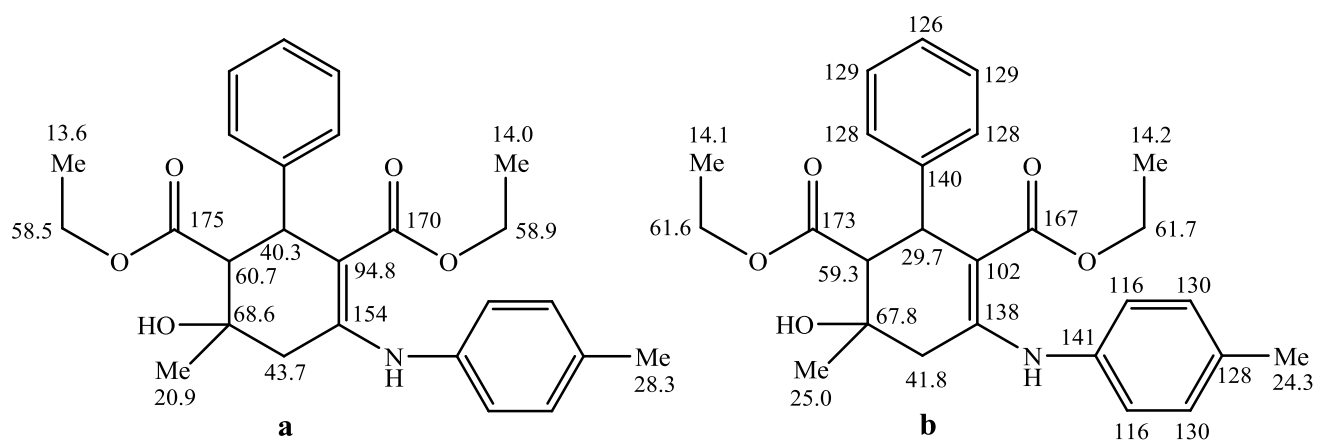


Рис. 2.3.4. а) Химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  диэтил 6-гидрокси-6-метил-4-(4-метилфениламино)-2-фенилциклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилата (**57**), м.д.; б) расчет спектра по аддитивным схемам.

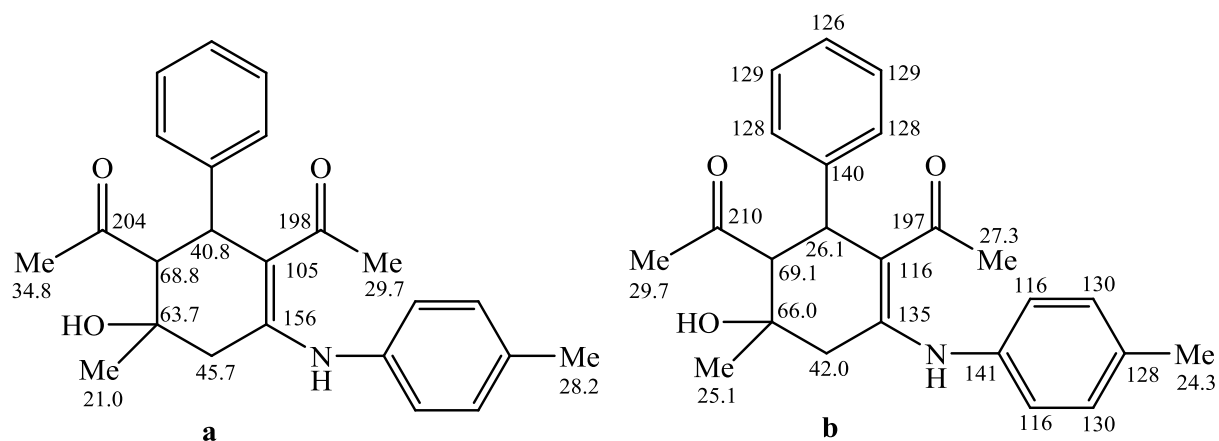
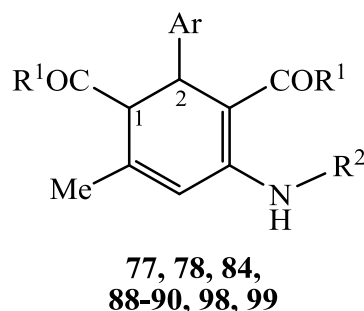
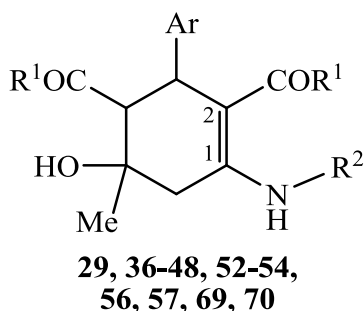


Рис. 2.3.5. а) Химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-фенил-N-(4-метилфенил)-1-циклогексениламина (**32**), м.д.; б) расчет спектра по аддитивным схемам.

Таблица 2.3.1.

Химические сдвиги в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах 3-Ar-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-N-R<sup>2</sup>-1-циклогексениламинов 29, 36-48, 52-54; диэтил 2-Ar-6-гидрокси-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилатов 56, 57, 69, 70; 3-Ar-2,4-диацетил-5-метил-NR<sup>2</sup>-1,5-циклогексадениламинов 77, 78, 84 и диэтил 2-Ar-6-метил-4-(R<sup>2</sup>-амино)-циклогекс-3,5-диен-1,3-дикарбоксилатов 88-90, 98, 99 (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д. (J, Гц))



Соединение	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	NH	OH (с)	H <sup>3(2)</sup> (д)	H <sup>4(1)</sup> (д)	H <sup>6a,e(5)</sup>	Другие сигналы
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
29	Ph	Me	Ph	13.0	3.45	4.22 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.85 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.62-2.45	1.19 (с, Me), 1.73 (с, Me), 1.74 (с, Me),
36	Ph	Me	Bz	11.7 (уш. т.) (J 5.8)	3.16	4.31 (J <sub>3,4</sub> 9.6)	2.59 (J <sub>3,4</sub> 9.6)	2.54 (уш. с)	1.72 (с, Me), 1.83 (с, Me), 2.17 (с, Me), 4.35 (д, CH <sub>2</sub> <sup>Bz</sup> )
37	Ph	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	11.6 (уш. д.) (J 7.9)	3.43	4.10 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.58 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.51 (уш. с)	1.92 (с, Me), 1.56 (с, Me), 1.11 (с, Me), 1.70-1.78, 1.22- 1.41 (CH <sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sup> , CH <sub>2</sub> <sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sup> )
38	4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Bz	11.7 (уш. т.) (J 5.4)	3.11	4.10 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.59 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.51 (уш. с)	1.93 (с, Me), 1.55 (с, Me), 1.11 (с, Me), 3.72 (с, OMe), 4.49 (д, CH <sub>2</sub> <sup>Bz</sup> )
39	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph	13.2	4.36	4.55 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.80 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.51-2.64	1.12 (с, Me), 1.75 (с, Me), 2.12 (с, Me)
40	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13.0	3.45	4.44 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.79 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.22, 2.28	1.07 (с, Me), 1.72 (с, Me), 1.80 (с, Me)



Продолжение таблицы 2.3.1

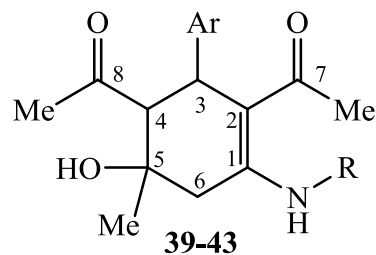
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
41	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13.1	4.30	4.55 (J <sub>3,4</sub> 9.7)	2.75 (J <sub>3,4</sub> 9.7)	2.42-2.70	1.10 (с, Me), 1.75 (с, Me), 2.10 (с, Me), 3.35 (с, Me)
42	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph	13.1 (с)	3.74	4.68 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.85 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.45-2.60	1.17(с, Me), 1.76 (с, Me), 1.83 (с, Me)
43	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13.0	3.72	4.68 (J <sub>3,4</sub> 9.7)	2.85 (J <sub>3,4</sub> 9.7)	2.36-2.40	1.12 (с, Me), 1.82 (с, Me), 1.84 (с, Me), 2.29 (с, Me)
44	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	12.9	3.51	4.57 (J <sub>3,4</sub> 9.5)	2.79 (J <sub>3,4</sub> 9.5)	2.42-2.47	1.10 (с, Me), 1.70 (с, Me), 1.78 (с, Me), 2.29 (с, Me)
45	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	14.6	2.58	4.80 (J <sub>3,4</sub> 14)	2.82 (J <sub>3,4</sub> 14)	2.74	1.18 (с, Me), 1.33 (с, Me), 1.66 (с, Me), 1.67 (с, Me)
47	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Bz	11.8 (уш. т.) (J 5.3)	3.11	4.46 (J <sub>3,4</sub> 9.9)	2.67 (J <sub>3,4</sub> 9.9)	2.44	2.10 (с, Me), 1.59 (с, Me), 1.10 (с, Me), 4.46-4.60 (д, CH <sub>2</sub> <sup>Bz</sup> )
48	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	11.6 (уш. д.) (J 7.9)	3.45	4.12 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.58 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.53 (уш. с)	1.93 (с, Me), 1.50 (с, Me), 1.14 (с, Me); 1.20-1.40, 1.71- 1.76 (CH <sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sup> , CH <sub>2</sub> <sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sup> )
52	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Bz	11.8 (уш. т.) (J 5.7)	3.12	4.40 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.65 (J <sub>3,4</sub> 9.8)	2.60 (уш. с)	2.02 (с, Me), 1.56 (с, Me), 1.15 (с, Me), 4.53 (д, CH <sub>2</sub> <sup>Bz</sup> )
53	Fu	Me	Ph	13.0	3.45	4.32 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.55 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.05	1.19 (с, Me), 1.73 (с, Me), 1.74 (с, Me)
54	Fu	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13.0	3.36	4.35 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.58 (J <sub>3,4</sub> 10)	2.34	1.18 (с, Me), 1.90 (с, Me), 2.01 (с, Me)
56	Ph	OEt	Ph	10.6	3.70	4.10 (J <sub>3,4</sub> 11)	2.55 (J <sub>3,4</sub> 11)	2.32	1.21 (т, Me <sup>OEt</sup> ), 1.76 (т, Me <sup>OEt</sup> )
57	Ph	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10.6	3.29	4.20 (J <sub>3,4</sub> 11)	2.56 (J <sub>3,4</sub> 11)	2.34	1.20 (т, Me <sup>OEt</sup> ), 1.74 (т, Me <sup>OEt</sup> )

Продолжение таблицы 2.3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
69	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	Ph	10.9	3.25	4.38 (J <sub>3,4</sub> 11)	2.43 (J <sub>3,4</sub> 11)	0.68-2.58 (м)	
70	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	9.88	3.24	4.39 (J <sub>3,4</sub> 11)	2.43 (J <sub>3,4</sub> 11)	2.55	0.67-2.36 (м)
77	Ph	Me	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13.0	–	4.26	3.17	6.18	1.14 (с, Me), 1.74 (с, Me), 2.07 (с, Me)
78	Ph	Me	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13.2	–	4.28	3.19	6.16	1.19 (с, Me), 1.74 (с, Me), 2.01 (с, Me)
84	2-Cl C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13.5	–	4.44	3.23	6.20	1.18 (с, Me), 1.77 (с, Me), 2.02 (с, Me)
88	Ph	OEt	Ph	10.1	–	4.84	3.20	6.22	1.05-1.42 (м, Me <sup>OEt</sup> ), 1.83 (т, Me <sup>OEt</sup> )
89	Ph	OEt	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10.1	–	4.66	3.16	6.16	1.01-1.38 (м, Me <sup>OEt</sup> ), 1.58 (т, Me <sup>OEt</sup> ), 2.33 (с, Me)
90	Ph	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10.7	–	4.68	3.21	6.12	1.03-1.32 (м, Me <sup>OEt</sup> ), 1.85 (т, Me <sup>OEt</sup> )
98	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10.7	–	4.79	3.18	6.18	1.04-1.34 (м, Me <sup>OEt</sup> ), 1.88 (т, Me <sup>OEt</sup> )
99	Fu	OEt	Ph	10.1	–	4.78	3.47	6.10	1.14-1.38 (м, Me <sup>OEt</sup> ), 1.90 (т, Me <sup>OEt</sup> )

Таблица 2.3.2.

ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры 3-Ar-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-N-R-1-циклогексениламинов (39-43), ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.).



Соединение	Ar	R	$\delta$ , м.д.								
			C <sup>8</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	CH <sub>3</sub>
39*	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	210.6	196.0	158.0	112.7	40.74	64.73	69.93	40.33	29.97; 28.47; 10.25
40	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	209.8	196.0	157.8	104.3	41.86	65.46	67.48	40.31	35.78; 29.70; 27.70; 17.84
41	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	213.3	195.9	154.9	103.1	40.67	61.06	67.71	39.42	37.05; 32.27; 26.77; 19.52
42	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	213.4	196.4	154.6	104.3	40.45	60.82	67.95	39.36	32.66; 27.10; 26.80
43	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	213.6	196.2	155.9	103.6	41.17	60.78	67.86	40.52	39.27; 32.75; 27.09; 16.90

\* DMSO-d<sub>6</sub>.

### 2.3.1. Примеры ЯМР спектров

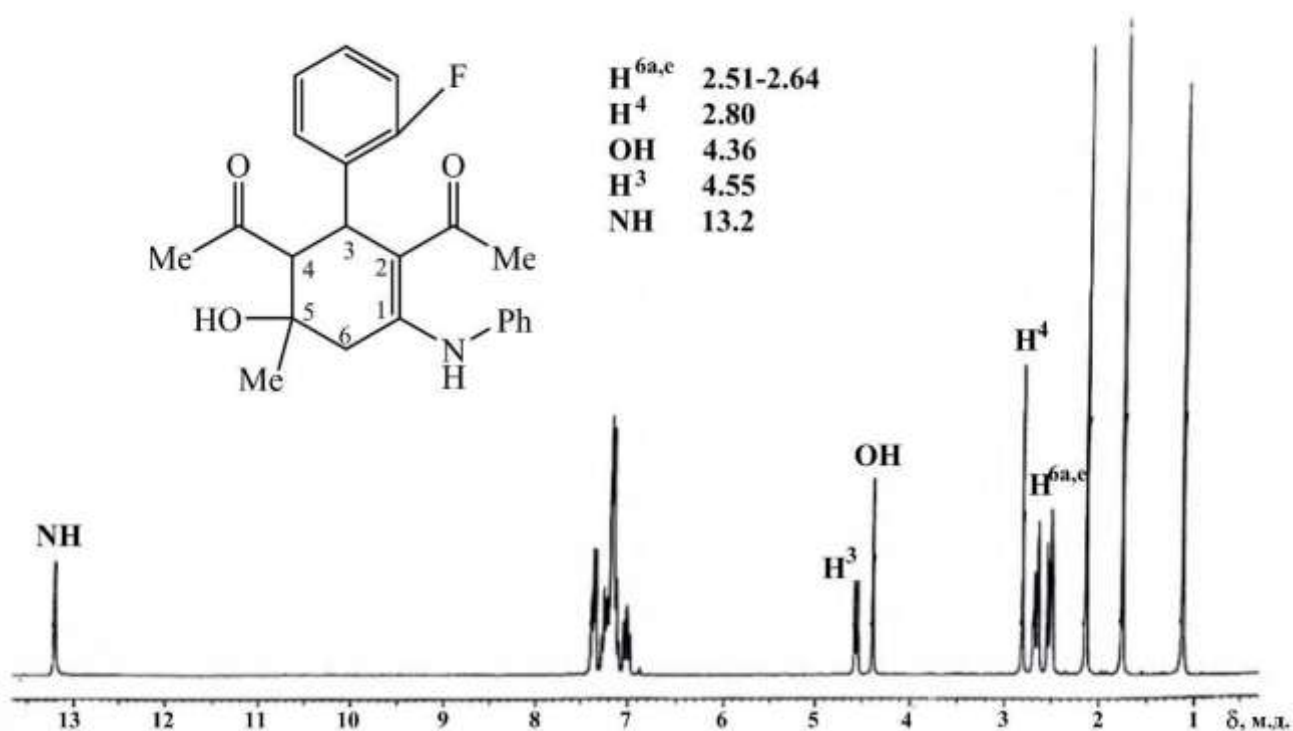


Рис. 2.3.1.1. ЯМР  $^1H$  спектр 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-фторфенил)-N-фенил-1-циклогексениламина (**39**) (Bruker AM-200,  $CDCl_3$ ).

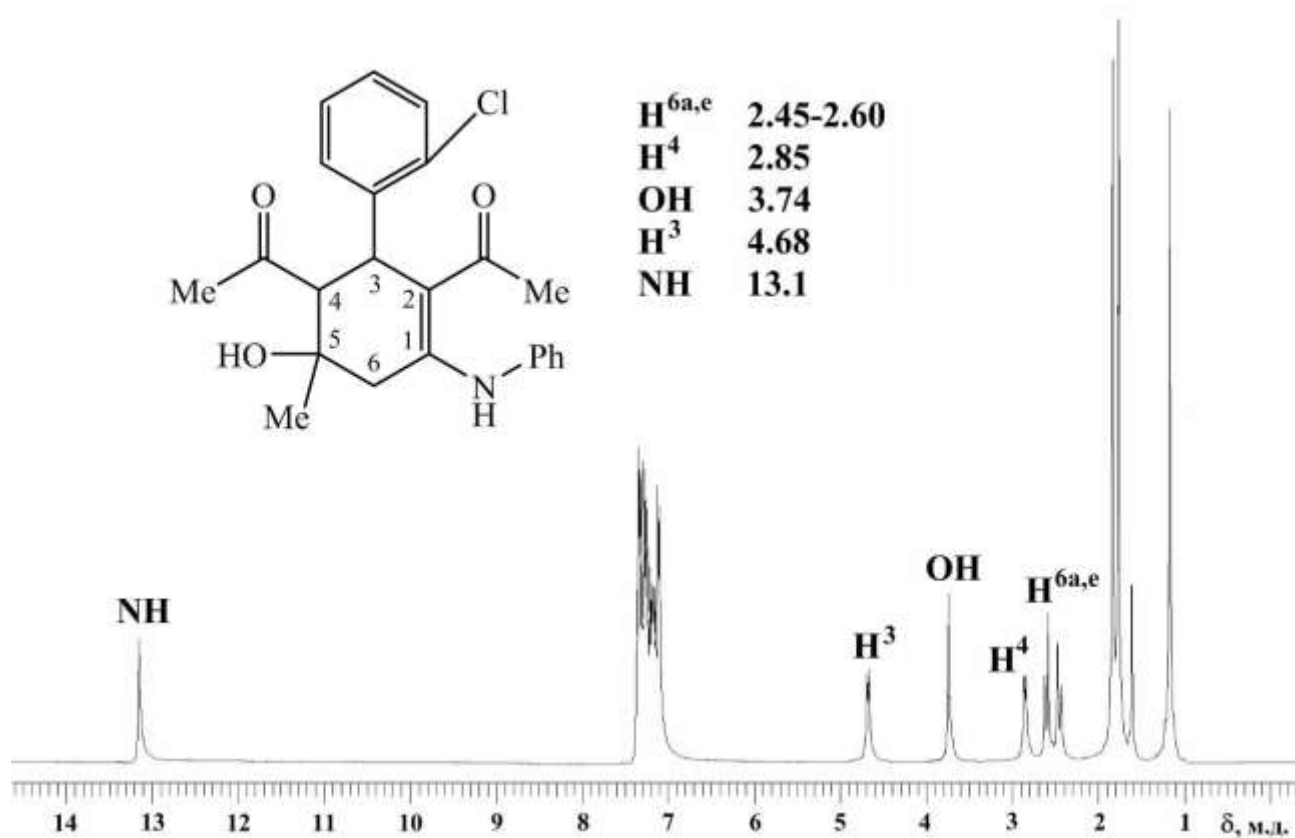


Рис. 2.3.1.2. ЯМР  $^1H$  спектр 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-фенил-1-циклогексениламина (**42**) (Bruker AM-200,  $CDCl_3$ ).

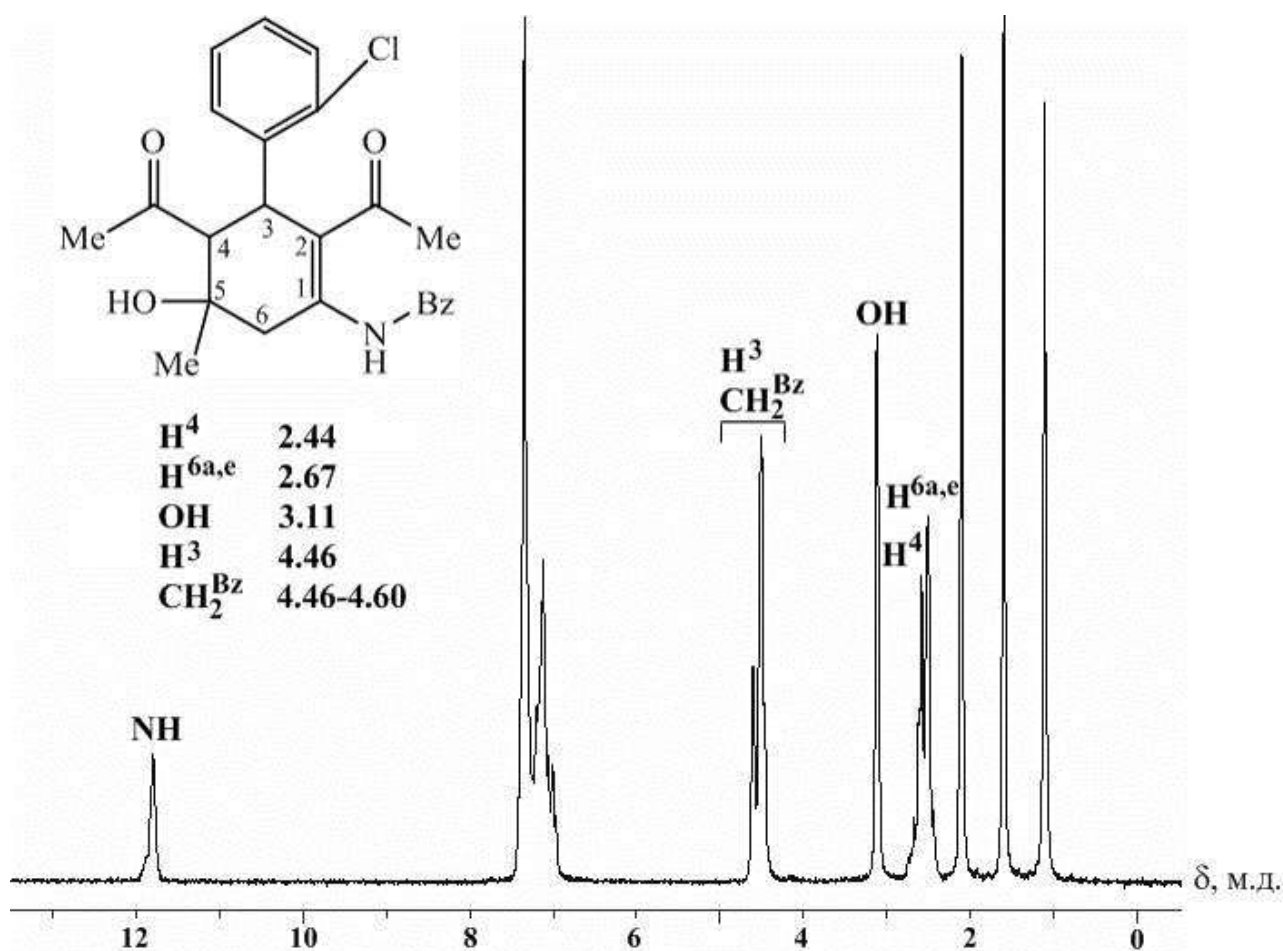


Рис. 2.3.1.3. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-хлорфенил)-N-бензил-1-цикло-гексениламина (47) (Bruker AM-200, CDCl<sub>3</sub>).

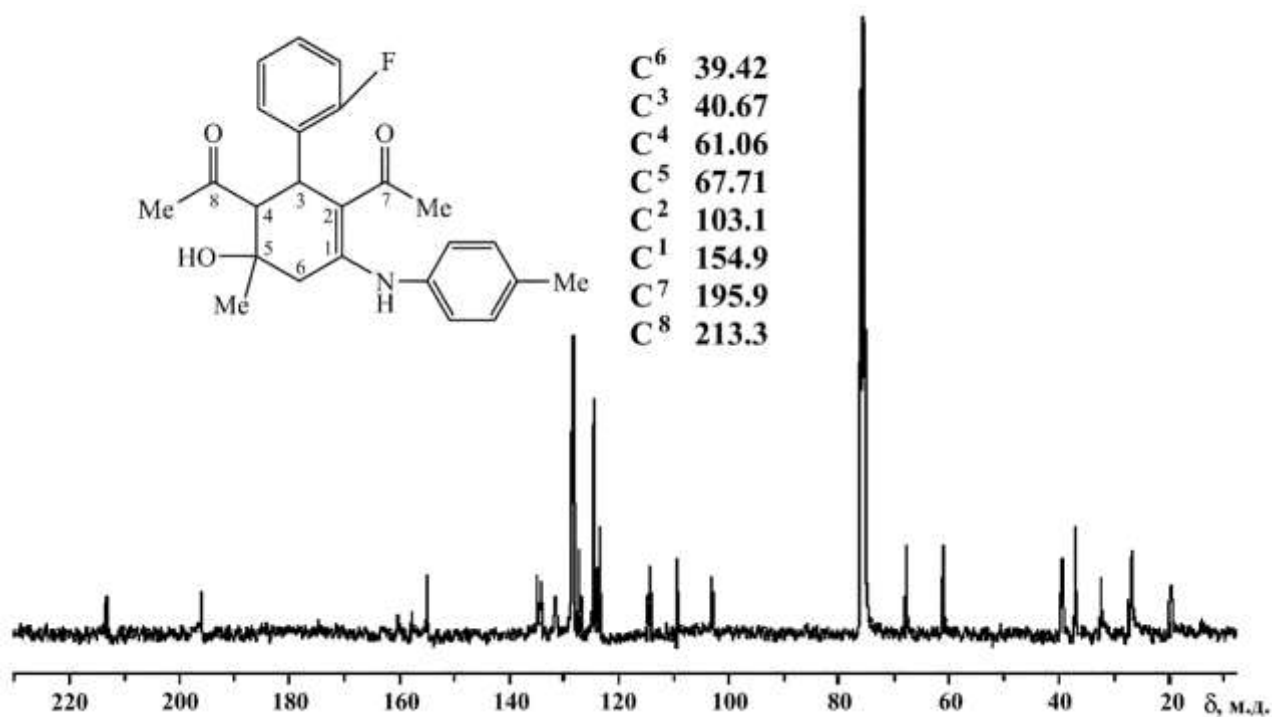


Рис. 2.3.1.4. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-(2-фторфенил)-N-(4-метилфенил)-1-циклогексениламина (41) (Bruker AM-200, CDCl<sub>3</sub>).

## 2.4. Рентгеноструктурный анализ 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метил-N-(4-метилфенил)-1-циклогексениламина (44)

Спектральные характеристики циклогексениламина (44) подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа. Циклогексеновое кольцо существует в форме искаженного полукресла (рис. 2.4.1). Фрагмент кольца в области двойной связи почти выплощен – торсионный угол C(9)-C(4)-C(6)-C(7) (нумерация автономная) равен  $4.8^\circ$ . Фрагмент «насыщенной» части кольца приближается по конфигурации к циклогексановому – торсионный угол C(7)-C(13)-C(15)-C(9) составляет  $59.4^\circ$ .

Арильный заместитель при C<sup>3</sup> (на рисунке – C(7)) находится в псевдоаксиальной ориентации. Несмотря на аллильное напряжение между арильным заместителем при C<sup>3</sup> и ацетильной группой при двойной связи молекула существует именно в указанной конформации благодаря наличию второго ацетильного заместителя в положении 4 (на рисунке – C(13)), располагающегося в этом случае псевдоэкваториально. Угол между плоскостью арильного заместителя при C<sup>3</sup> и плоскостями, образованными атомами C(7)-C(13)-C(15) и C(4)-C(6)-C(7) составляет  $97.6$  и  $44.4^\circ$  соответственно (торсионные углы имеют следующие значения: C(13)-C(7)-C(17)-C(39)  $97.6^\circ$ , C(6)-C(7)-C(17)-C(39)  $135.6^\circ$ ). Таким образом, арильный заместитель располагается почти перпендикулярно к «плоскости» циклогексенового кольца, при этом атомом хлора несколько развернут в сторону от ацетильного заместителя при двойной связи, вероятно из-за стерического взаимодействия с его метильной группой вследствие аллильного напряжения. Ацетильная группа при двойной связи находится в *s-cis*-расположении и участвует в образовании ВВС с атомом водорода аминогруппы. Расстояние между этими атомами составляет  $1.87 \text{ \AA}$ . Вторая ацетильная группа участвует в образовании ВВС с атомом водорода третичной гидроксильной группы. Длина указанной ВВС составляет  $2.30 \text{ \AA}$ . Гидроксильная группа расположена псевдоаксиально, а метильная – псевдоэкваториально. Торсионный угол между вицинальными трансдиэкваториальными ацетильной группой и метильным заместителем (C(38)-C(13)-C(15)-C(27)) составляет  $55.0^\circ$ . N-Арильный цикл не лежит в одной плоскости с енаминокарбонильным фрагментом, но и не перпендикулярен ей (торсионный угол C(4)-N(2)-C(12)-C(22) составляет  $-49.3^\circ$ ), что допускает возможность частичного сопряжения.

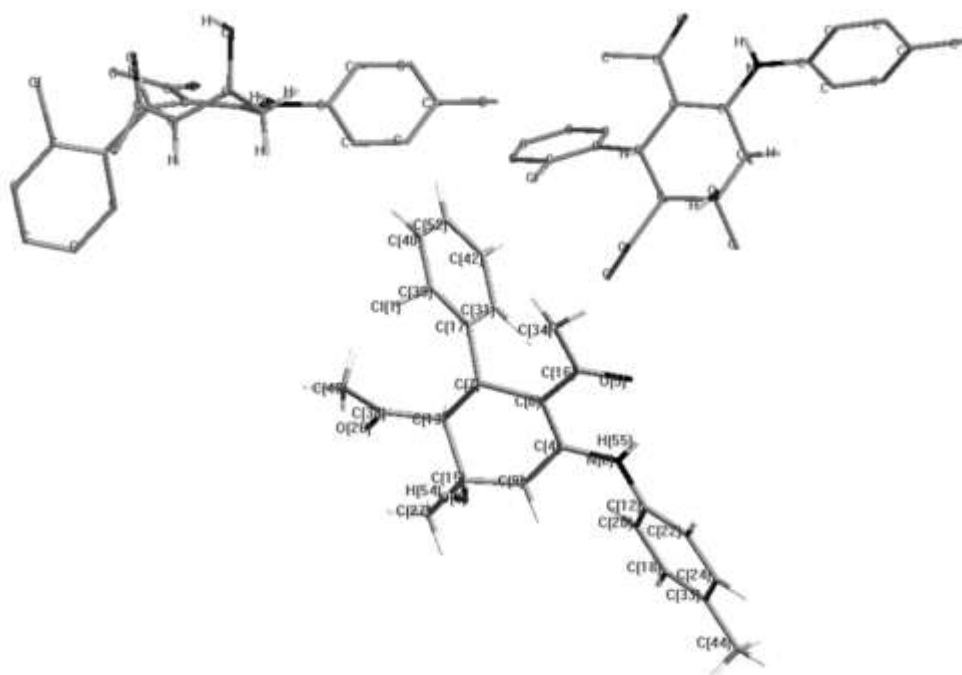
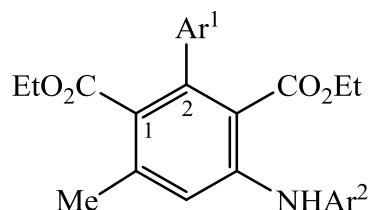


Рис. 2.4.1. Геометрия молекулы 2,4-диацетил-3-(2-хлорфенил)-5-гидрокси-5-метил-N-(4-метилфенил)-1-циклогексениламина (44) (по данным рентгеноструктурного анализа).

### 3. Диэтил 2- $Ar^1$ -4-( $Ar^2$ -амино)-6-метилизофталаты (101-109)



101-109

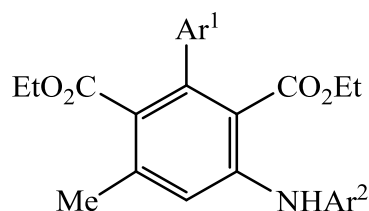
$Ar^1$  = Ph (**101, 102, 107, 108**), 4- $NO_2C_6H_4$  (**103, 104**), 3- $NO_2C_6H_4$  (**105, 106**), 4- $MeOC_6H_4$  (**109**);  
 $Ar^2$  = Ph (**101, 105**), 4- $MeC_6H_4$  (**102, 103, 106, 109**), 3- $NO_2C_6H_4$  (**104**), 2- $NO_2C_6H_4$  (**107**), 4- $NO_2C_6H_4$  (**108**)

#### 3.1. УФ спектры

В УФ спектрах изофталаты (табл. 3.1.1) присутствуют три полосы поглощения: 203-243, 290-299 и 345-415 нм. Наиболее характерной полосой, отличающей эти соединения от ен- и диенаминов, является полоса  $\pi$ - $\pi^*$  перехода полизамещенного бифенильного фрагмента 290-299 нм, положение которой практически не зависит от замещающих групп в фенильных кольцах при  $C^2$  и атоме азота. Полоса 345-415 нм, относящаяся к  $\pi$ - $\pi^*$  переходу ариламинного фрагмента, является менее интенсивной и у большинства дифениламинов проявляется плечом. *o*- и *n*-Нитрофенильные заместители при азоте приводят к батохромному сдвигу этой полосы (40-60 нм). Так, у дифениламина **107**, содержащего *o*-нитрофенильный заместитель при атоме азота, положение этой полосы (415 нм) совпадает с аналогичной полосой *o*-нитроанилина (412 нм).

Таблица 3.1.1.

УФ спектры диэтил 2- $Ar^1$ -4-( $Ar^2$ -амино)-6-метилизофталатов 101-109 в этаноле



101-109

Соединение	$Ar^1$	$Ar^2$	$\lambda_{max}$ , нм (lgε)
<b>101</b>	Ph	Ph	207 (4.70), 299 (4.38)
<b>102</b>	Ph	4- $MeC_6H_4$	299*, 391*
<b>103</b>	4- $NO_2C_6H_4$	4- $MeC_6H_4$	203 (4.72), 290 (4.53), 355 (плечо)
<b>104</b>	4- $NO_2C_6H_4$	3- $NO_2C_6H_4$	243, 293 (4.22)
<b>105</b>	3- $NO_2C_6H_4$	Ph	295 (4.37), 350 (плечо)
<b>106</b>	3- $NO_2C_6H_4$	4- $MeC_6H_4$	212, 293 (4.59), 350 (плечо)
<b>107</b>	Ph	2- $NO_2C_6H_4$	233, 293 (4.13), 415 (3.88)
<b>108</b>	Ph	4- $NO_2C_6H_4$	295 (4.38), 392 (3.85)
<b>109</b>	4- $MeOC_6H_4$	4- $MeC_6H_4$	291 (4.21), 345 (плечо)

\* - в растворе ацетонитрила

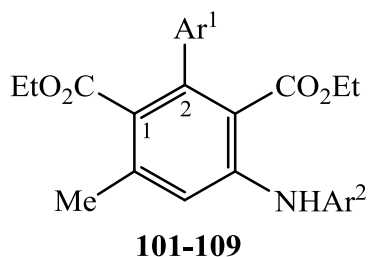
### 3.2. ИК спектры

В ИК спектрах (табл. 3.2.1) имеются полосы валентных колебаний связи N–H вторичной аминогруппы (3376-3300 см<sup>-1</sup>), связей C=O сложноэфирных заместителей (1722-1710 и 1696-1670 см<sup>-1</sup>), ароматических ядер (1600-1576 см<sup>-1</sup>). В спектрах дифениламинов **103-108** наблюдается интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний нитрогруппы в области 1530-1500 см<sup>-1</sup>.

Некоторое смещение полосы колебаний связи N–H вторичной аминогруппы изофталатов в область более высоких частот по сравнению с ен- и диенаминами подтверждает их строение. Арильные заместители оказывают весьма незначительное влияние на колебания NH-связи. Область поглощения 1722-1710 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям карбонильной группы при атоме C<sup>1</sup>. Полоса поглощения карбонильной группы при атоме C<sup>3</sup> находится в области 1696-1670 см<sup>-1</sup>. Батохромное смещение на 20-45 см<sup>-1</sup> объясняется участием этой группы в образовании ВВС.

Таблица 3.2.1.

#### ИК спектры диэтил 2-Ar<sup>1</sup>-4-(Ar<sup>2</sup>-амино)-6-метилизофталатов 101-109



Соединение	R	Ar	ν, см <sup>-1</sup>		
			NH	C=O	C=C
<b>101</b>	Ph	Ph	3340	1720, 1684	1595-1576
<b>102</b>	Ph	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3348	1720, 1676	1592-1578
<b>103</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3300	1720, 1680	1596-1581
<b>104</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3348	1710, 1681	1594-1582
<b>105</b>	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	3364	1712, 1680	1591-1584
<b>106</b>	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3348	1710, 1670	1590-1583
<b>107</b>	Ph	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3320	1715, 1696	1600, 1584
<b>108</b>	Ph	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3336	1722, 1680	1598, 1586
<b>109</b>	4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3376	1720, 1692	1600, 1584

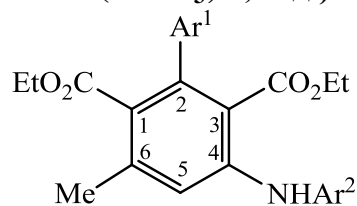
### 3.3. ЯМР <sup>1</sup>H спектры

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 3.3.1) протон аминогруппы резонирует при 8.03-8.40 м.д. В спектре дифениламина **107** сигнал протона NH-группы проявляется в более слабом поле (10.3 м.д.), вероятно, за счет влияния нитрогруппы в *o*-положении. При ароматизации диенаминов и переходе к изофталатам в протонных спектрах исчезает сигнал винильного протона и сигналы протонов при атомах C<sup>1</sup> и C<sup>2</sup>. Протоны ароматических ядер резонируют при 6.16-7.89 м.д., метильной группы – при 2.16-2.36 м.д., этильных радикалов – при 0.34-0.93 м.д. (Me<sup>OEt</sup>) и 3.53-4.02 м.д. (CH<sub>2</sub><sup>OEt</sup>).



Таблица 3.3.1.

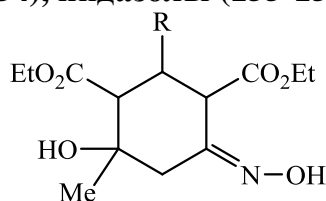
ЯМР  $^1\text{H}$  спектры диэтил 2- $\text{Ar}^1$ -4-( $\text{Ar}^2$ -амино)-6-метилизофталатов 101, 102, 107-109 ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.)



101, 102, 107-109

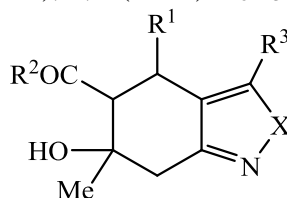
Соединение	$\text{Ar}^1$	$\text{Ar}^2$	NH	$\text{H}^5, \text{H}^{\text{Ar}1}, \text{H}^{\text{Ar}2}$	Me	$\text{Me}^{\text{Et}}$	$\text{CH}_2^{\text{Et}}$
101	Ph	Ph	8.08	6.61-7.40	2.16	0.34-0.73	3.53-4.00
102	Ph	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.03	6.80-7.39	2.26	0.56-0.93	3.63-4.02
107	Ph	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10.3	6.16-7.89	2.20	0.51-0.74	3.66-3.96
108	Ph	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.20	6.30-7.70	2.22	0.62-0.75	3.61-3.88
109	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.40	6.50-7.40	2.18	0.44-0.81	3.69-3.91

#### 4. Оксимы (120-124), циклогексаизоксазолы (125-132), тетрагидроиндазолы (133-154), индазолы (155-158)



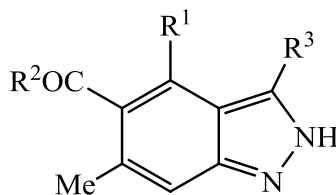
120-124

R = Me (120), Ph (121), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (122), 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (123), Fu (124)



125-154

$\text{R}^1$  = Me (120, 125, 133, 142), Ph (126, 134, 143, 148, 152), 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (127, 136, 145, 149, 153), 4-(Me)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (128, 137), 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (129, 138, 150), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (130, 139, 151), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (131, 140, 146, 154), Fu (132, 141, 147), 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (135, 144);  $\text{R}^2$  = Me (125-141, 148-151), OEt (142-147, 152-154);  $\text{R}^3$  = Me (125-141, 148-151), OH (142-147); X = O (125-132), NH (133-147), NPh (148-154)



155-158

$\text{R}^1$  = Me (155), Ph (156, 158), 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (157);  $\text{R}^2$  = Me (155, 156, 157), OEt (158);  $\text{R}^3$  = Me (155, 156, 157), OH (158)

#### 4.1. УФ спектры

УФ спектры тетрагидроиндазолов **134-139**, **148-151** и конденсированных изоксазолов **126-130** характеризуется наличием двух полос с  $\lambda_{\max}$  220-240 нм ( $\lg \epsilon$  3.84-4.04) и 252-281 нм ( $\lg \epsilon$  3.45-4.05) (табл. 4.1.1). Первая полоса относится к поглощению гетероцикла, N-незамещенные тетрагидроиндазолы поглощают в области 220-240 нм, N-фенилзамещенные тетрагидроиндазолы имеют более интенсивную полосу поглощения (252-281 нм), чем их NH-замещенные аналоги.

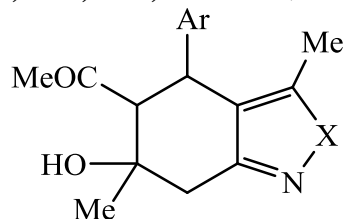
Таким образом, УФ спектры тетрагидроиндазолов и изоксазолов не являются характеристичными.

Индазолы **155-158** имеют три выраженные полосы поглощения: 226-232, 286-305 и 312-347 нм. Последняя полоса, отсутствующая в тетрагидроиндазолах, вероятно, обусловлена появлением сопряженной индазольной  $\pi$ -системы.

В УФ спектрах N-фенилзамещенных тетрагидроиндазолов **148-154** имеются полосы поглощения в области 252-253 нм (**148-151**) и в области 275-281 нм (**152-154**) с экстинкцией существенно большей, чем у N-незамещенных, что указывает на сопряжение между пиразольным и фенильным кольцами. Батохромный сдвиг на 20-30 нм при переходе от ацетил- к этоксикарбонилзамещенным тетрагидроиндазолам объясняется вовлечением в сопряжение гидроксильной группы гетероцикла.

Таблица 4.1.1.

УФ спектры циклогексаизоксазолов **126**, **129**, **130** и тетрагидроиндазолов **134**, **138**, **139**, **148**, **150**, **151** в ацетонитриле



**126**, **129**, **130**, **134-139**,  
**148**, **151**, **152**

Соединение	Ar	X	$\lambda_{\max}$ , нм ( $\lg \epsilon$ )	
<b>126</b>	Ph	O	238 (4.02)	257 (3.45)
<b>129</b>	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	240 (4.03)	259 (4.03)
<b>130</b>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	238 (4.04)	269 (3.79)
<b>134</b>	Ph	NH	228 (3.95)	258 (3.96)
<b>138</b>	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH	235 (4.02)	259 (4.03)
<b>139</b>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH	238 (4.02)	263 (3.51)
<b>148</b>	Ph	NPh	228 (3.84)	258 (3.70)
<b>150</b>	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NPh	229 (3.89)	260 (4.04)
<b>151</b>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NPh	230 (3.98)	260 (4.05)

### 4.1.1. Пример УФ спектра

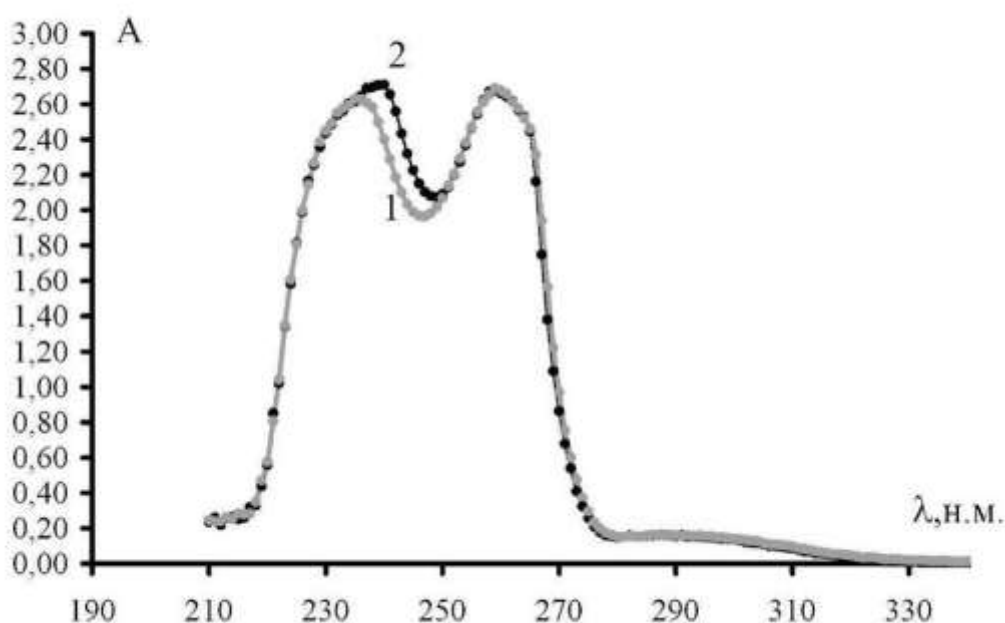


Рис.4.1.1.1. УФ спектры:

- 1) 3-Ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-фторфенил)-7-аза-8-азабицикло[4.3.0]нонадиена-6,9 (**138**),
- 2) 3-Ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-фторфенил)-7-окса-8-азабицикло[4.3.0]нонадиена-6,9 (**129**) в ацетонитриле (СФ-26,  $10^{-3}$ М).

### 4.2. ИК спектры

ИК спектры оксимов **120-124** имеют полосы валентных колебаний связи C=N ( $1628-1616\text{ см}^{-1}$ ), две интенсивных полосы валентных колебаний C=O сложноэфирных заместителей ( $1736-1728$  и  $1716-1696\text{ см}^{-1}$ ), связей O–H гидроксильных групп алицикла и оксимного фрагмента ( $3532-3070\text{ см}^{-1}$ ).

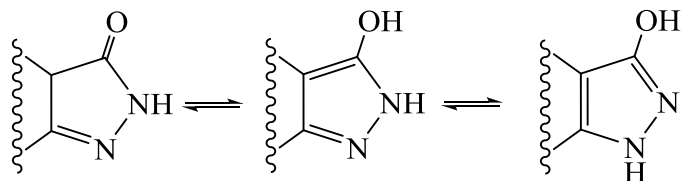
В ИК спектрах изоксазолов **125-132** и тетрагидроиндазолов **134-139**, **148-150** (табл. 4.2.1) имеются полосы колебаний связи C=N ( $1640-1625\text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания карбонильной группы ацетильного заместителя ( $1704-1696\text{ см}^{-1}$ ), характерные валентные колебания группы OH при  $3500-3250\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах тетрагидроиндазолов **134-139** присутствуют полосы валентных колебаний вторичной аминогруппы ( $3272-3196\text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильной группы ( $3528-3400\text{ см}^{-1}$ ).

Для ацетилзамещенных тетрагидроиндазолов **133-136**, не имеющих заместителей при гетероатоме, наблюдается полоса ассоциированных NH и OH связей в области  $3520-3100\text{ см}^{-1}$ . Колебания ацетильной карбонильной группы находятся в области  $1712-1672\text{ см}^{-1}$ , полосы поглощения сопряженной C=N связи – в области  $1676-1600\text{ см}^{-1}$  (широкий интервал объясняется слиянием полос сопряженных C=O, C=N и C=C связей) (табл. 4.2.1).

В спектрах ацетилзамещенных тетрагидроиндазолов **148**, **149**, имеющих фенильный заместитель при атоме азота, отмечаются следующие полосы поглощения: третичной гидроксильной группы ( $3400-3200\text{ см}^{-1}$ ), карбонильной группы ( $1698-1696\text{ см}^{-1}$ ) и сопряженных C=N и C=C связей ( $1600\text{ см}^{-1}$ ).

В N-незамещенных тетрагидроиндазолах со сложноэфирным заместителем (**144-146**) колебания карбонильной группы проявляются при 1704-1692  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения C=N и C=C связей находятся в той же области, что и у ацетилзамещенных тетрагидроиндазолов. Третичная гидроксильная группа поглощает в области 3540-3444  $\text{см}^{-1}$ , а енольная – в области 2600-2570  $\text{см}^{-1}$  (широкая полоса), что свидетельствует о возможной таутомерии:

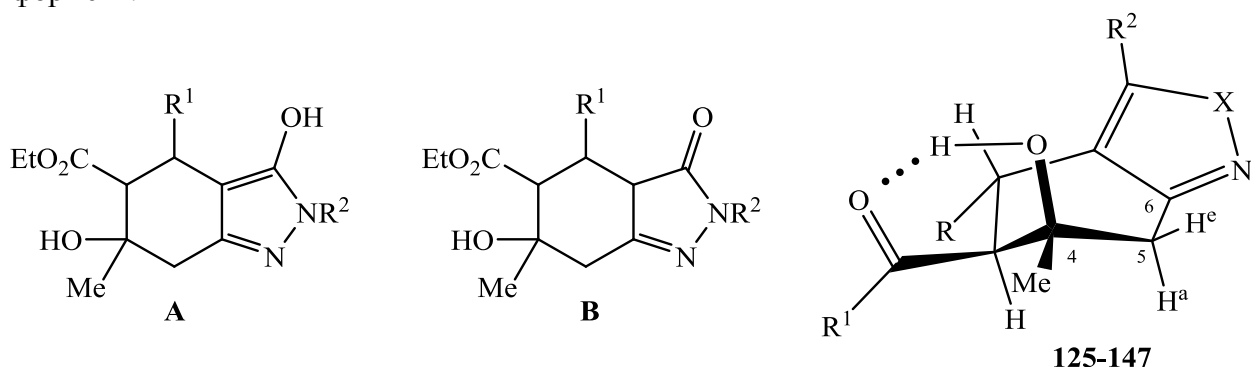


N-Фенилзамещенные тетрагидроиндазолы **152, 153**, содержащие сложноэфирный заместитель, имеют полосу поглощения третичной гидроксильной группы при 3504-3348  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение OH-группы пиразольного кольца (3372-3288  $\text{см}^{-1}$ ) сдвинуто гипсохромно по сравнению с N-незамещенными тетрагидроиндазолами. Это обусловлено отсутствием межмолекулярной ассоциации вследствие стерического влияния фенильного кольца. Сложноэфирная карбонильная группа поглощает в области 1730-1700  $\text{см}^{-1}$ , а сопряженная связь C=N – при 1602  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК спектрах индазолов **157, 158** имеются полосы поглощения NH-группы (3358-3349  $\text{см}^{-1}$ ), карбонильной группы (1710-1654  $\text{см}^{-1}$ ). Индазол **157** имеет в спектре полосу колебания фенольной OH-группы (3465  $\text{см}^{-1}$ ). Кроме того, в спектре индазолов присутствует полоса поглощения сопряженных кратных связей (1623-1600  $\text{см}^{-1}$ ).

Представленные спектральные данные показывают, что наиболее важными для определения строения полученных гетероциклов являются области поглощения OH и NH групп, а также кратных связей (C=O, C=N, C=C). Например, наличие колебаний третичной OH-группы (3504-3350  $\text{см}^{-1}$ ) позволяет отличить тетрагидроиндазолы от индазолов. Колебания енольной гидроксильной группы пиразольного цикла позволяют судить о замещении у атома азота для NH-замещенных (2600-2570  $\text{см}^{-1}$ ) и в NPh-замещенных (3372-3288  $\text{см}^{-1}$ ) тетрагидроиндазолах.

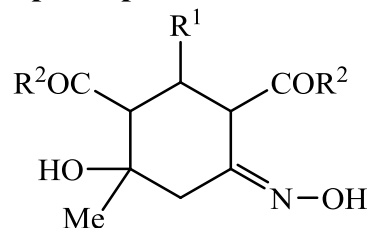
В ИК спектрах тетрагидроиндазолов **142-147, 152-154** присутствуют колебания енольной OH группы (2600-2570  $\text{см}^{-1}$ ), что указывает на их существование предпочтительно в форме **A**.



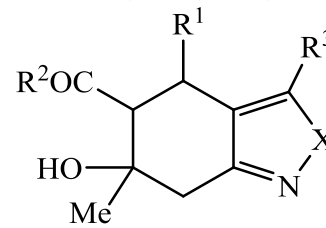
В ИК спектрах индазолов **155-158** по сравнению с их гидрированными предшественниками **133-135, 143**, отсутствуют полосы валентных колебаний третичной OH-группы, имеются полосы поглощения NH-группы (3350-3280  $\text{см}^{-1}$ ); полосы поглощения связей C=O смещаются bathochromно за счет сопряжения с ароматическим ядром и находятся в области 1665-1645  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 4.2.1.

ИК спектры оксимов 120-122, 124; циклогексаизоксазолов 125, 126, 129-132;  
тетрагидроиндазолов 133, 134, 138-143, 147, 148, 150, 151



120-122, 124

125, 126, 129-134, 138-143,  
147, 148, 150, 151

Соеди- нение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	ν, см <sup>-1</sup>			
					OH	NH	C=O	C=N
1	2	3	4	5	6	7	8	9
120	Me	OEt	–	–	3532	3450-3150	1732, 1696	1628, 1544
121	Ph	OEt	–	–	3496	3450-3280	1728, 1696	1624, 1536
122	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	–	–	3280	3150-3080	1732, 1716	1628, 1528
124	Fu	OEt	–	–	3312	3230-3070	1736, 1704	1616, 1592, 1508
125	Me	Me	Me	O	3450-3280	–	1704	1632
126	Ph	Me	Me	O	3320	–	1700	1630
129	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	O	3500	–	1698	1632
130	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	O	3488	–	1702	1640
131	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	O	3350-3300	–	1680	1640
132	Fu	Me	Me	O	3400-3250	–	1700	1632
133	Me	Me	Me	NH	3350-3150	3500	1672	1584, 1516
134	Ph	Me	Me	NH	3400	3272	1676	1635
138	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	NH	3450	3260	1702	1625
139	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	NH	3528	3196	1700	1632
140	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	NH	3450-3150	3450-3150	1712, 1676	1580, 1520
141	Fu	Me	Me	NH	3370-3170		1676	1584, 1512, 1504

Продолжение таблицы 4.2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>142</b>	Me	OEt	OH	NH	3488	3380-3280	1692	1624, 1540, 1516
<b>143</b>	Ph	OEt	OH	NH	3572, 3520-3420	3300-3150	1704	1628, 1520
<b>147</b>	Fu	OEt	OH	NH	3536	3380-3280	1704	1616, 1540, 1524
<b>148</b>	Ph	Me	Me	NPh	3432	–	1696	1640
<b>150</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-2	Me	Me	NPh	3340	–	1698	1640
<b>151</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-2	Me	Me	NPh	3288	–	1702	1632

#### 4.2.1. Примеры ИК спектров

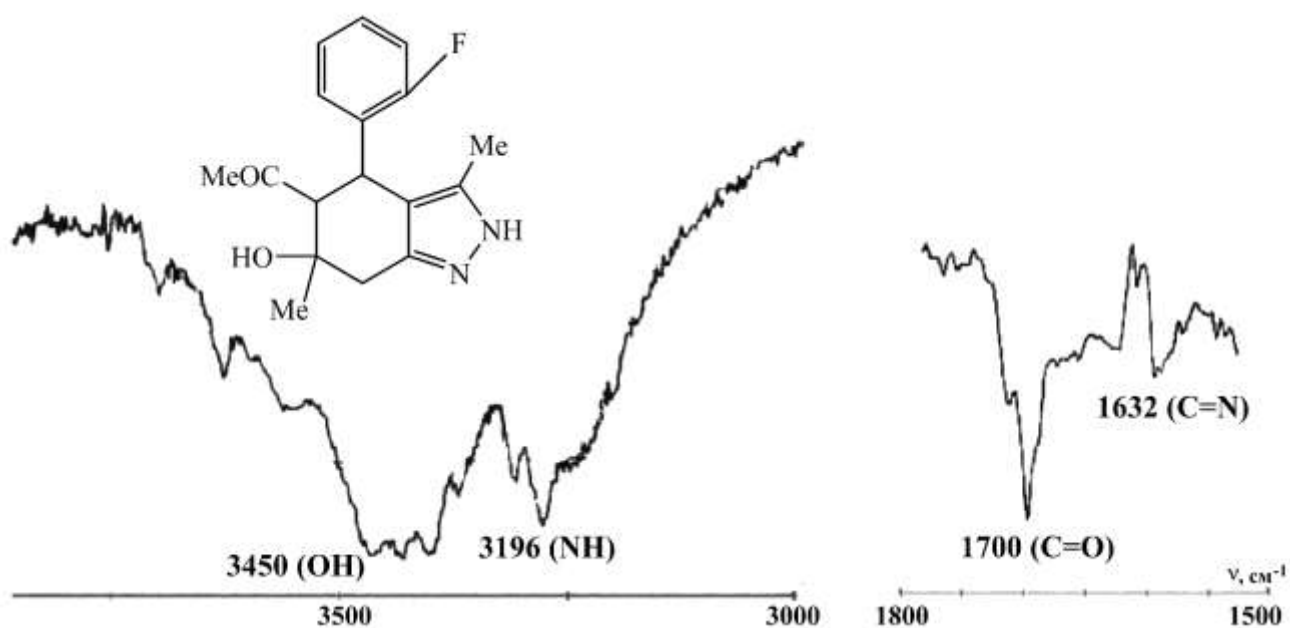


Рис. 4.2.1.1. ИК спектр 3-ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-фторфенил)-7-аза-8-азабицикло[4.3.0]-нонадиена-6,9 (**138**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутadiен).

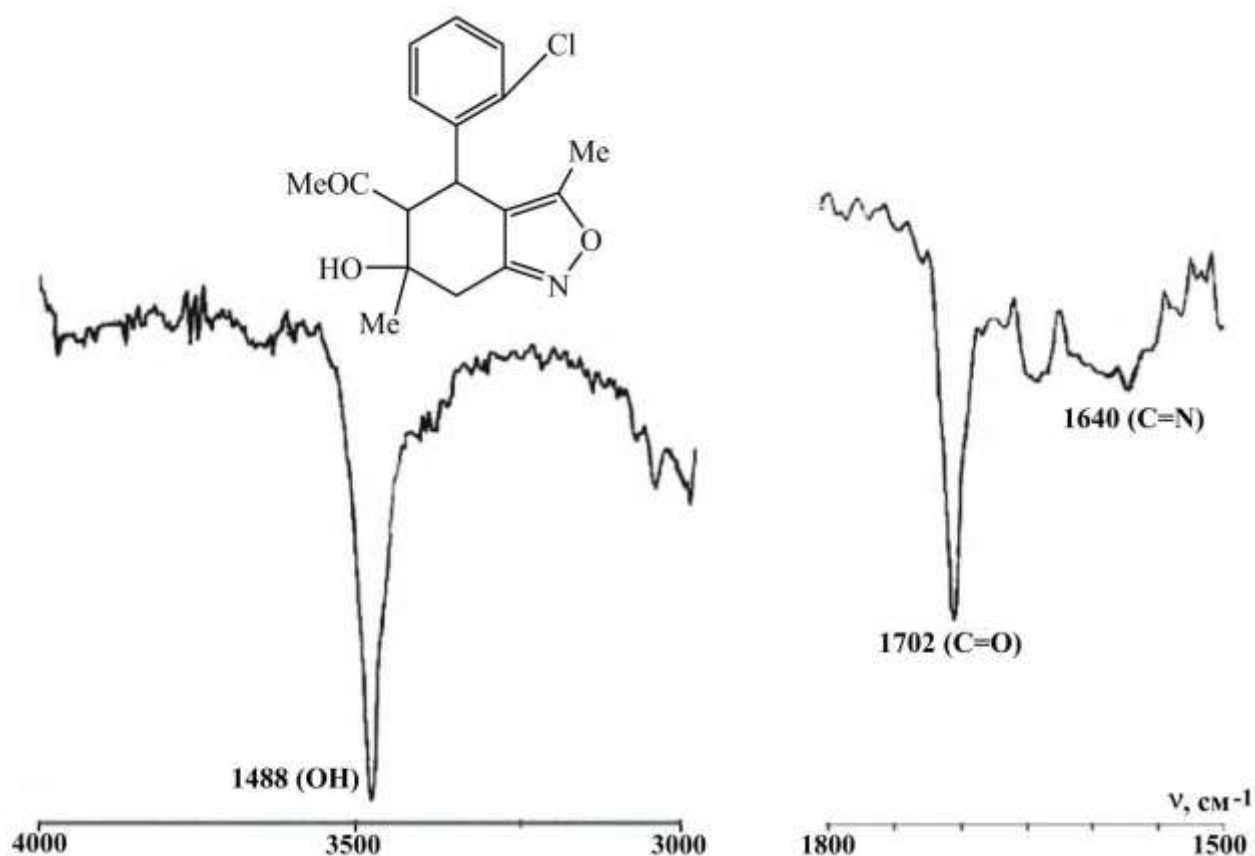


Рис. 4.2.1.2. ИК спектр 3-ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-хлорфенил)-7-аза-8-оксабицикло[4.3.0]-нонадиена-6,9 (**130**) (ФСМ-1201; вазелиновое масло, гексахлорбутadiен).

### 4.3. Спектры ЯМР $^1\text{H}$ , ЯМР $^{13}\text{C}$

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  тетрагидроиндазолов присутствуют сигналы протонов ароматических колец (~7.44 м.д.), NH-группы (~7.25 м.д.) и метильных заместителей (2.80-2.75, 2.15 м.д.).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 4.3.1) соединений **134-139**, **148-151** присутствуют сигналы протонов при третьем углеродном атоме (3.17-2.95 м.д.), при атоме  $\text{C}^2$  (4.87-4.07 м.д.) с КССВ  $J_{2,3}$  9.56-11.0 Гц, геминальные протоны при пятом атоме углерода проявляется двумя сигналами в области 2.95-2.10 м.д., гидроксильной группы – при 3.01-2.52 м.д.. Протоны при атоме азота в тетрагидроиндазолах **138**, **139** находятся при 3.31 и 2.61 м.д.

Во фтор(хлор)фенилзамещенных тетрагидроиндазолах **138**, **139**, **148-151** и циклогексаизоксазолах **129**, **130** прослеживается сдвиг сигнала протонов  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^3$  в слабое поле по сравнению с незамещенными в *o*-позиции системами **134** и **126** за счет дезэкранирующего влияния галогена. Большее смещение наблюдается при наличии атома хлора, что, вероятно, вызвано его большим атомным радиусом по сравнению с атомом фтора.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах N-фенилтетрагидроиндазолов **152**, **153** имеются сигналы этильных протонов только одной сложноэфирной группы (0.89-1.08 и 3.77-3.95 м.д.) и протона енольной гидроксильной группы пиразольного кольца (7.33 м.д.), что указывает на существование этих соединений преимущественно в енольной форме.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры тетрагидроиндазолов **133-147** и циклогексаизоксазолов **125-132** содержат сигнал геминальных протонов при атоме  $\text{C}^5$  (2.68-3.04 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия  $J_{5a,5e}$  15-16 Гц. Кроме того, между аксиальным протоном при атоме  $\text{C}^5$  и протоном гидроксильной группы (3.54-4.29 м.д.) имеется дальнейшее взаимодействие с КССВ  $J_{\text{H}5a,\text{OH}}$  2-3 Гц, что подтверждает их W-расположение.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  тетрагидроиндазолов **138**, **139** (табл. 4.3.2) присутствуют сигналы атомов углерода  $\text{C}^{10}$  карбонильной группы (209.8-213.5 м.д.),  $\text{C}^1$  (105.1-112.7 м.д.),  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^9$  (41.98-41.74, 65.50-61.83, 67.54-70.60, 35.77-35.29, 156.7-138.7, 162.0-142.7 м.д. соответственно).

В спектре циклогексаизоксазолов **129**, **130** (табл. 4.3.2) присутствуют сигналы атомов углерода  $\text{C}^{10}$  карбонильной группы 209.6-213.5 м.д., атомов  $\text{C}^1$  (111.9-110.8 м.д.),  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_9$  (40.32-39.97, 62.97-61.55, 69.54-70.25, 36.57-35.29, 159.6-157.8, 163.0-163.2 м.д., соответственно). Полученные спектральные данные хорошо согласуются с расчетом спектра по аддитивным схемам (рис. 4.3.1):

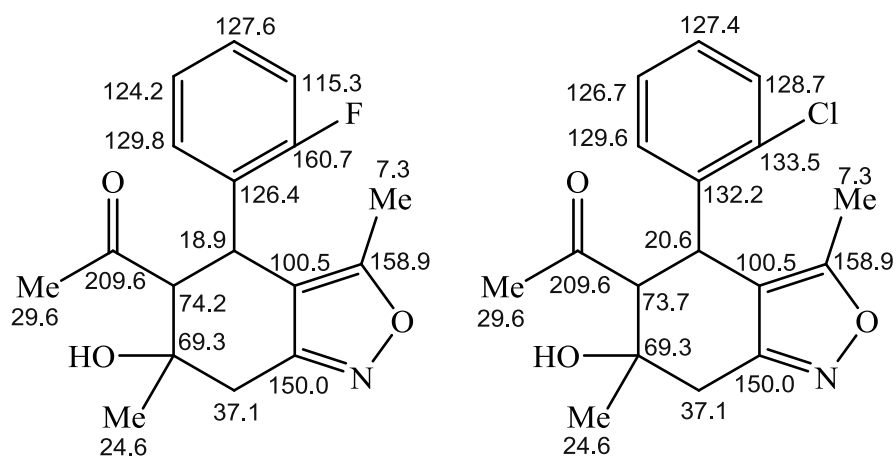
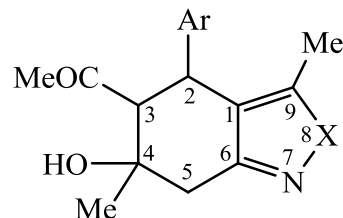


Рис. 4.3.1. Химические сдвиги в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах циклогексаизоксазолов **129**, **130**, рассчитанные по аддитивным схемам.



Таблица 4.3.1.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры циклогексаизоксазолов 126, 129-132  
и тетрагидроиндазолов 138, 139, 150, 151 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц))

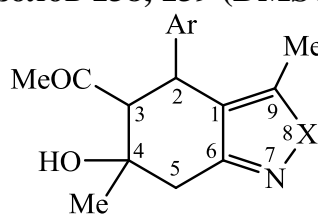


126, 129-132, 138, 139, 150, 151

Соединение	Ar	X	NH (уш. с)	ОН (уш. с)	H <sup>2</sup> (д)	H <sup>3</sup> (д)	H <sup>5e,5a</sup>	Me (с)	Ar (м)
126	Ph	O	–	2.59	4.07	2.95	2.80 (д)	1.69; 1.68; 1.33	7.05-6.93
129	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	–	2.52	4.26 (J <sub>2,3</sub> 10.5)	3.12	2.82 (д)	1.84; 1.61; 1.25	7.29-6.98
130	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	–	2.52	4.87 (J <sub>2,3</sub> 10.5)	3.00	2.81 (д)	1.76; 1.70; 1.37	7.38-7.18
132	Fu	O	–	3.52	4.31 (J <sub>2,3</sub> 11.2)	3.20	2.81 (д)	1.90 (6H); 1.38	7.38-7.18
138	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH	2.61	2.80	4.52 (J <sub>2,3</sub> 10.4)	3.15	2.85 (с)	1.84; 1.61; 1.25	7.26-7.11
139	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH	4.29	3.71	4.85 (J <sub>2,3</sub> 11.0)	3.01	2.76 (дд)	1.75; 1.54; 1.34	7.36-7.18
150	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NPh	–	2.73	4.41 (J <sub>2,3</sub> 9.56)	3.17	2.95 (с)	1.79; 1.61; 1.35	7.38-7.14
151	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NPh	–	2.65	4.63 (J <sub>2,3</sub> 10.4)	3.00	2.10 (с)	1.77; 1.56; 1.36	7.00-6.78

Таблица 4.3.2.

ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры циклогексаизоксазолов 129, 130  
и тетрагидроиндазолов 138, 139 (DMSO- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.)

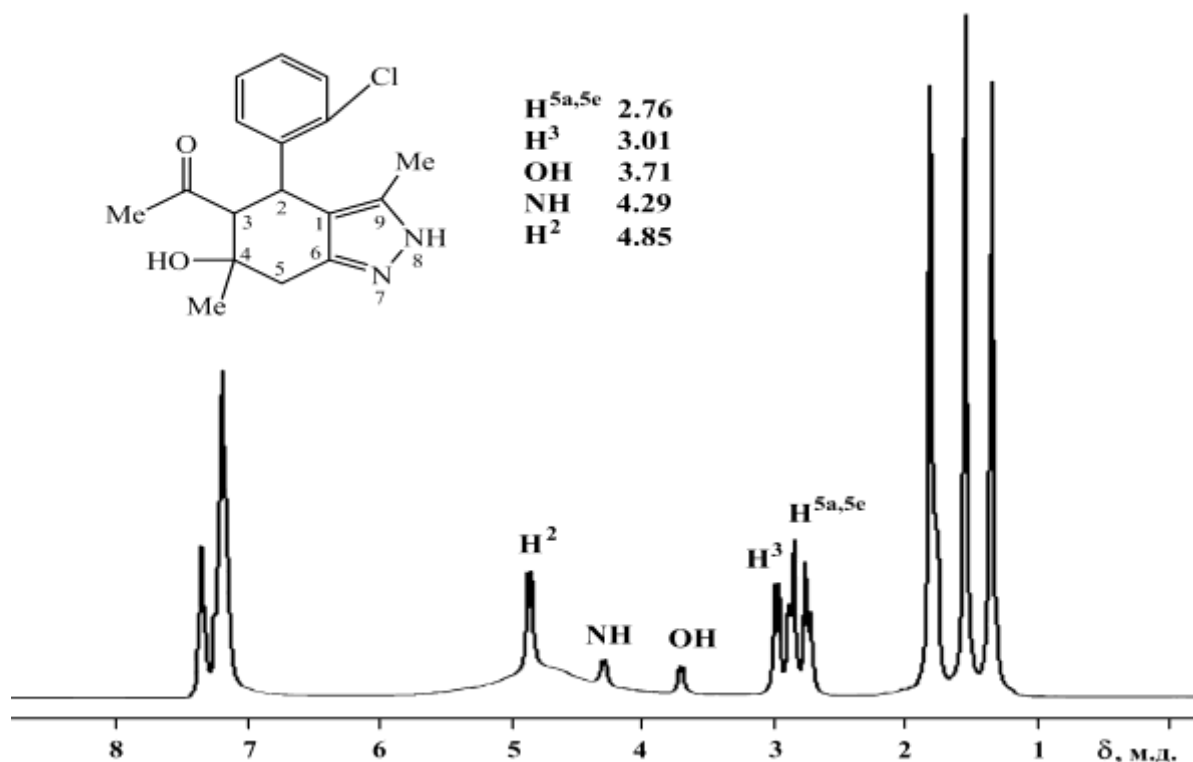


129, 130, 138, 139

Соединение	R	X	$\delta$ , м.д.								
			$\text{C}^{10}$	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$	$\text{C}^6$	$\text{C}^9$	Me
129*	2- $\text{FC}_6\text{H}_4$	O	209.6	111.9	40.32	62.97	69.54	36.57	159.6	163.0	30.19 27.88 10.44
130**	2- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	O	213.5	110.8	39.97	61.55	70.25	35.29	157.8	163.2	33.21 27.05 9.700
138*	2- $\text{FC}_6\text{H}_4$	NH	209.8	105.1	41.98	65.50	67.54	35.77	156.7	162.0	29.69 27.79 27.68
139**	2- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	NH	213.5	112.7	41.74	61.83	70.60	35.29	138.7	142.7	32.77 27.21 9.280

\* - DMSO- $d_6$  (сигнал  $\text{C}^2$  определен при записи в  $\text{CDCl}_3$ )\*\* -  $\text{CDCl}_3$ 

## 4.3.1. Примеры ЯМР спектров

Рис. 4.3.1.1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  3-ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-хлорфенил)-7-аза-8-аза-бицикло-[4.3.0]-нонадиена-6,9 (139) (Bruker AM-200,  $\text{CDCl}_3$ ).

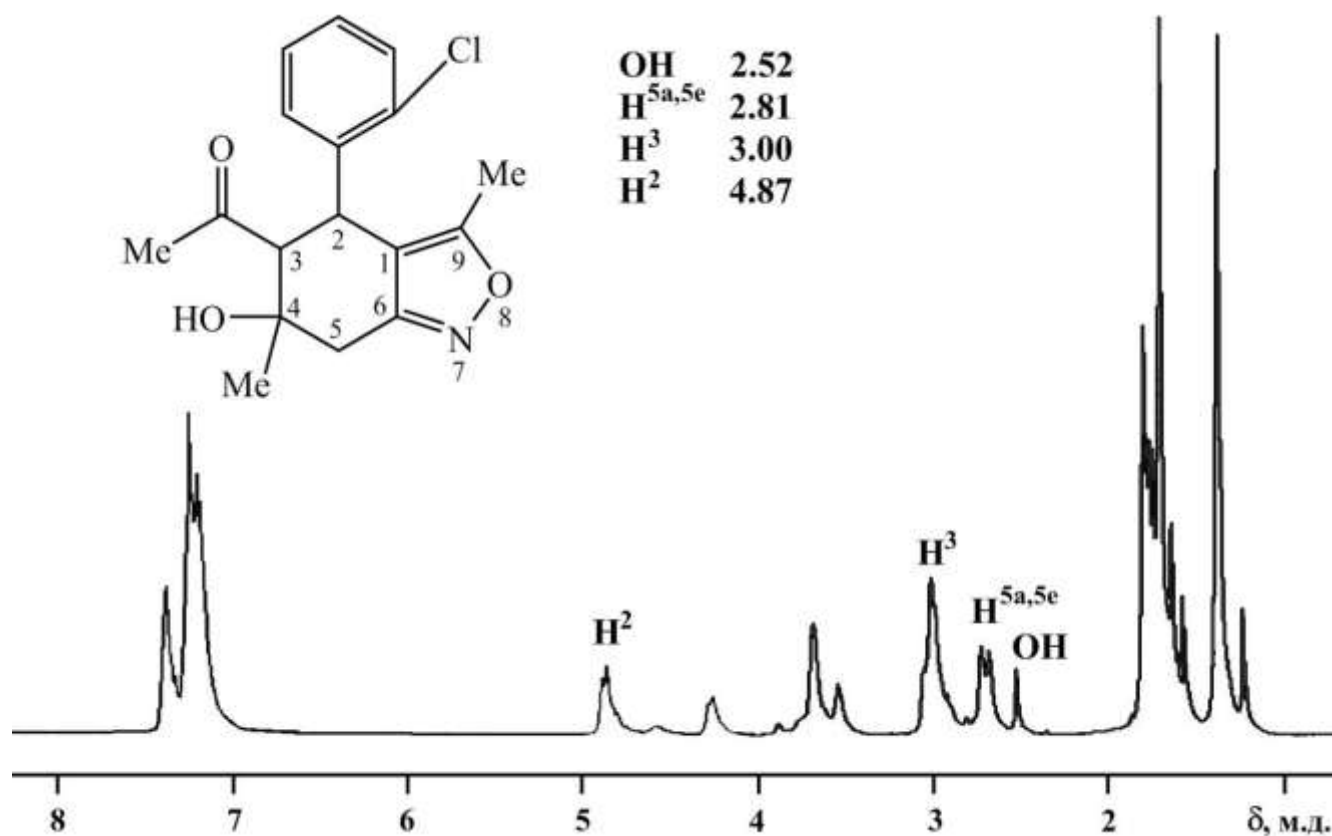


Рис. 4.3.1.2. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 3-ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-хлорфенил)-7-аза-8-окса-бицикло-[4.3.0]-нонадиена-6,9 (**130**) (Bruker AM-200, CDCl<sub>3</sub>)

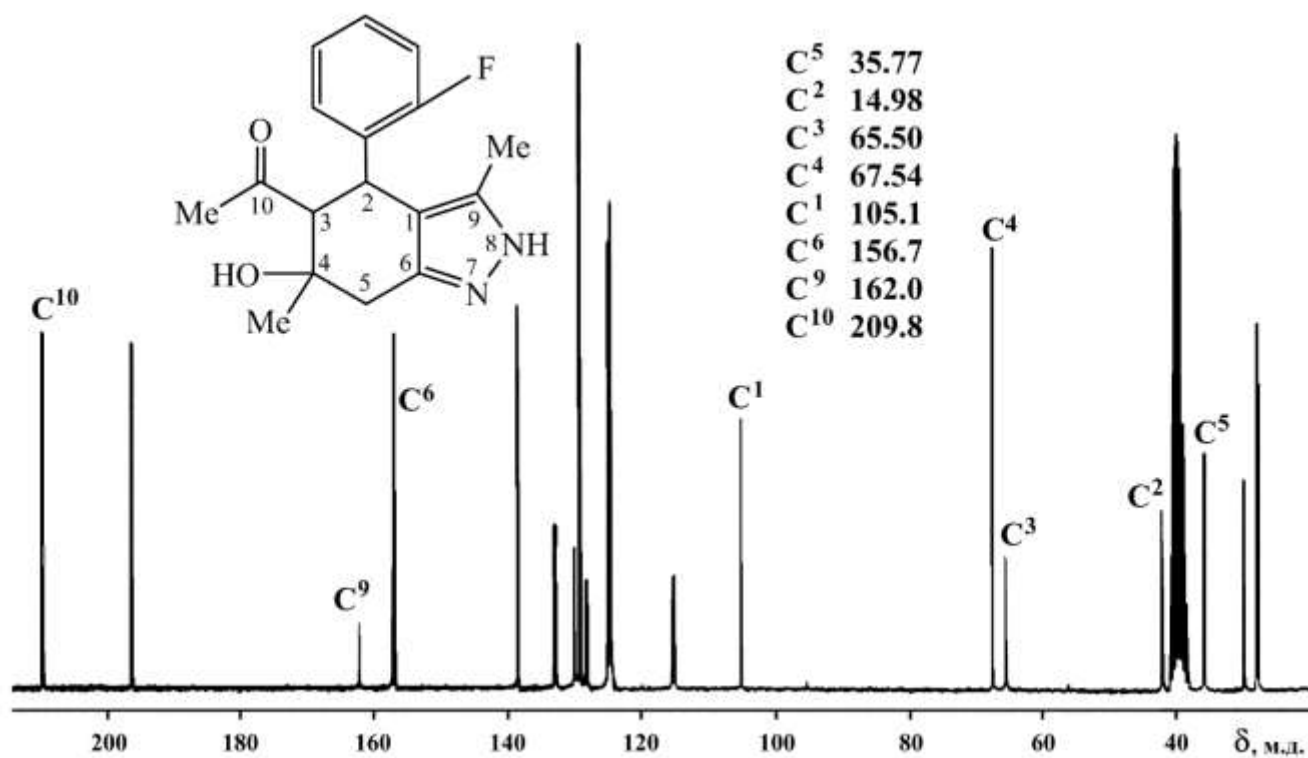


Рис. 4.3.1.3. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C 3-ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-фторфенил)-7-аза-8-азабицикло-[4.3.0]-нонадиена-6,9 (**138**) (Bruker MSL-400, DMSO-d<sub>6</sub>)

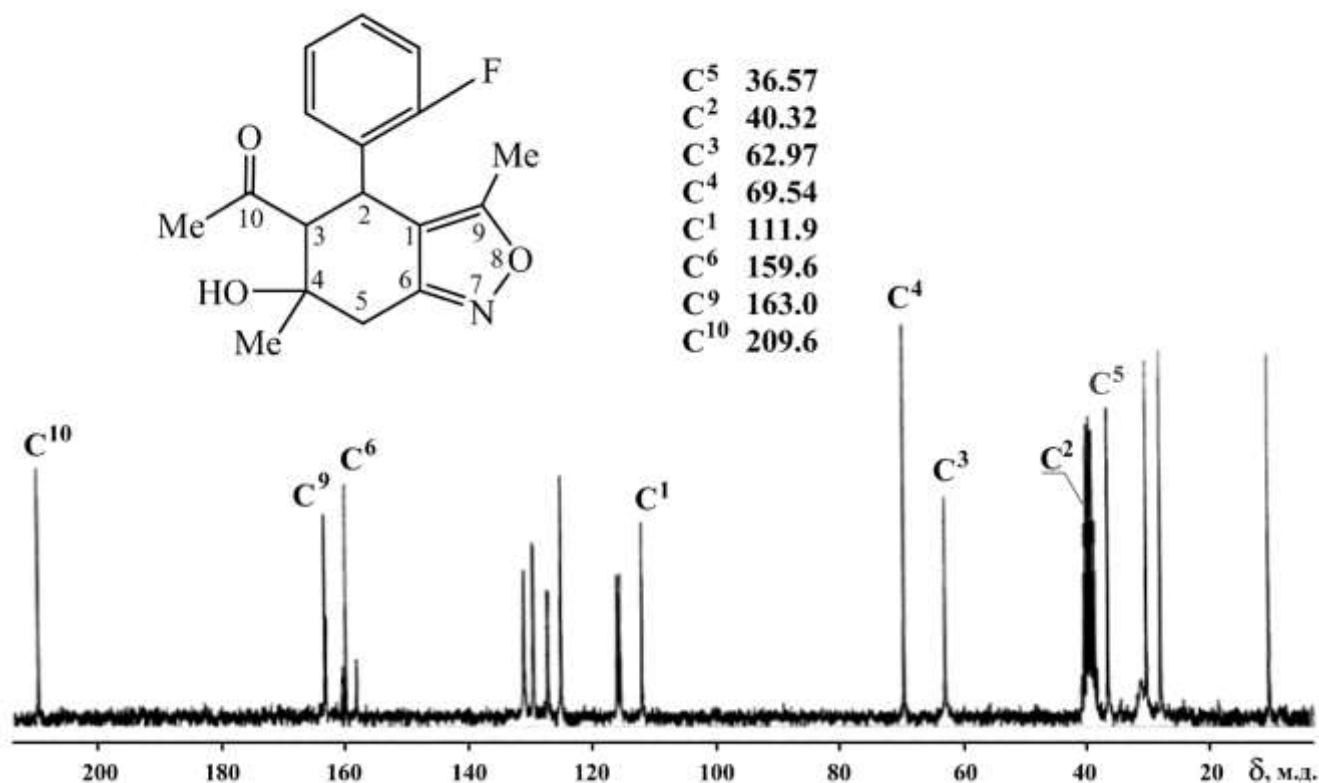
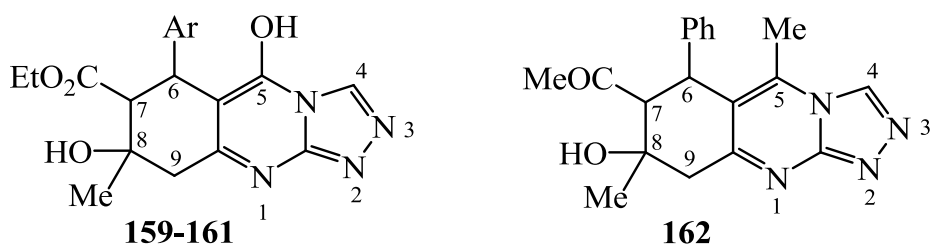


Рис. 4.3.1.4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  3-ацетил-4-гидрокси-4,9-диметил-2-(2-фторфенил)-7-окса-8-азабicyclo-[4.3.0]-нонадиена-6,9 (**129**) (Bruker MSL-400, DMSO- $d_6$ ).

### 5. Этил 6-Ar-5,8-дигидрокси-8-метил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилаты (**159-161**) и 6-Ar-7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин (**162**)



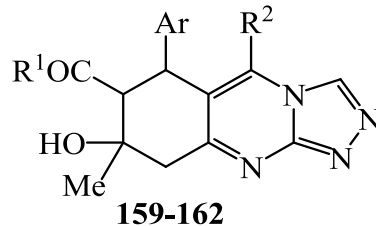
Ar = Ph (**159**, **162**), 4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**160**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**161**)

#### 5.1. ИК спектры

ИК спектры тетрагидротриазолохиназолинов **159-162** (табл. 5.1.1) содержат полосы валентных колебаний гидроксильных групп (3476-3156  $\text{cm}^{-1}$ ) одной карбонильной группы (1733-1703  $\text{cm}^{-1}$ ), триазольного фрагмента (1643-1509  $\text{cm}^{-1}$ ).

Таблица 5.1.1

ИК спектры этил 6-Ar-5,8-дигидрокси-8-метил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилатов 169-161 и 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолина 162



Соединение	Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	ν, см <sup>-1</sup>					Фрагмент триазола
				C=O	ОН <sup>трет.</sup>	ОН <sup>енол.</sup>	СН <sup>Ar</sup>	СН	
159	Ph	OEt	OH	1733	3405	3161	3069-3008	2982-2820	1643 1590 1511
160	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	OH	1730	3476	3165	3071-3000	2970-2841	1643 1591 1509
161	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	OH	1732	3432	3156	3057-3040	2984-2839	1640 1580 1524
162	Ph	Me	Me	1703	3295	—	3112-3005	2977-2936	1524 1514

### 5.1.1. Примеры ИК спектров

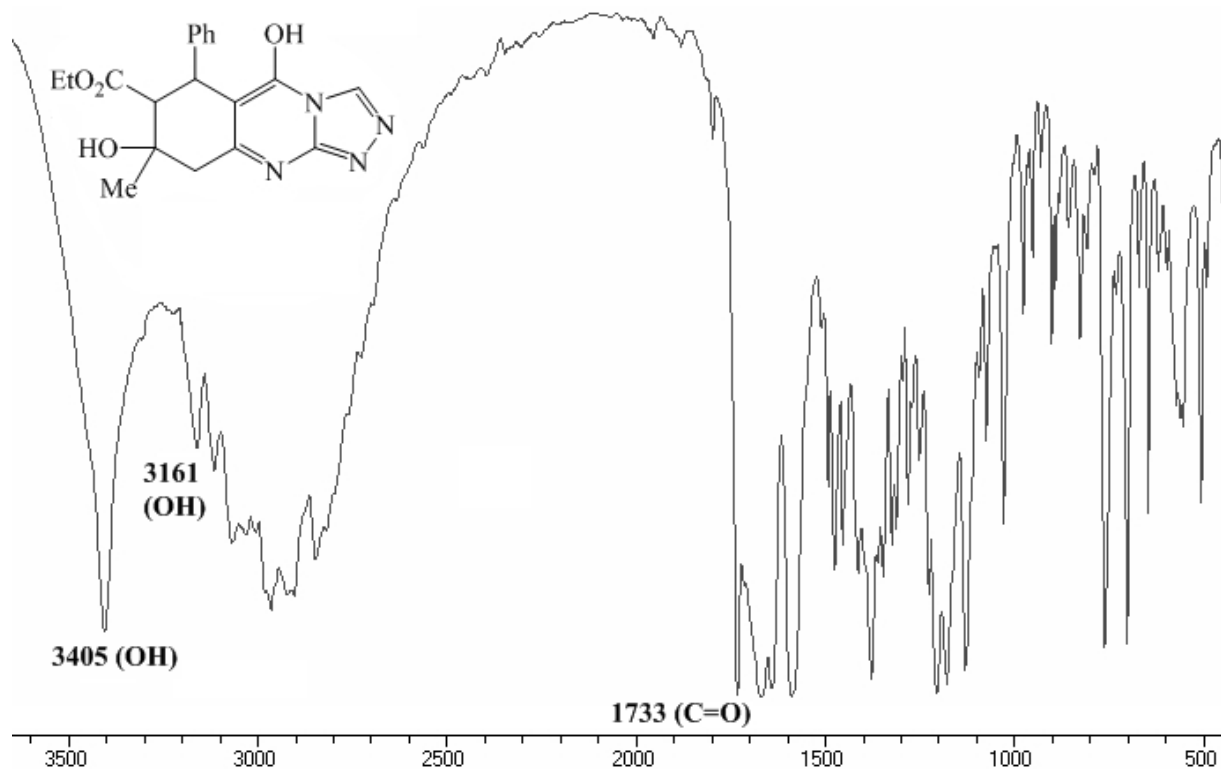


Рис. 5.1.1.1. ИК спектр этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата (159) (ФСМ-1201; таблетка КВг).

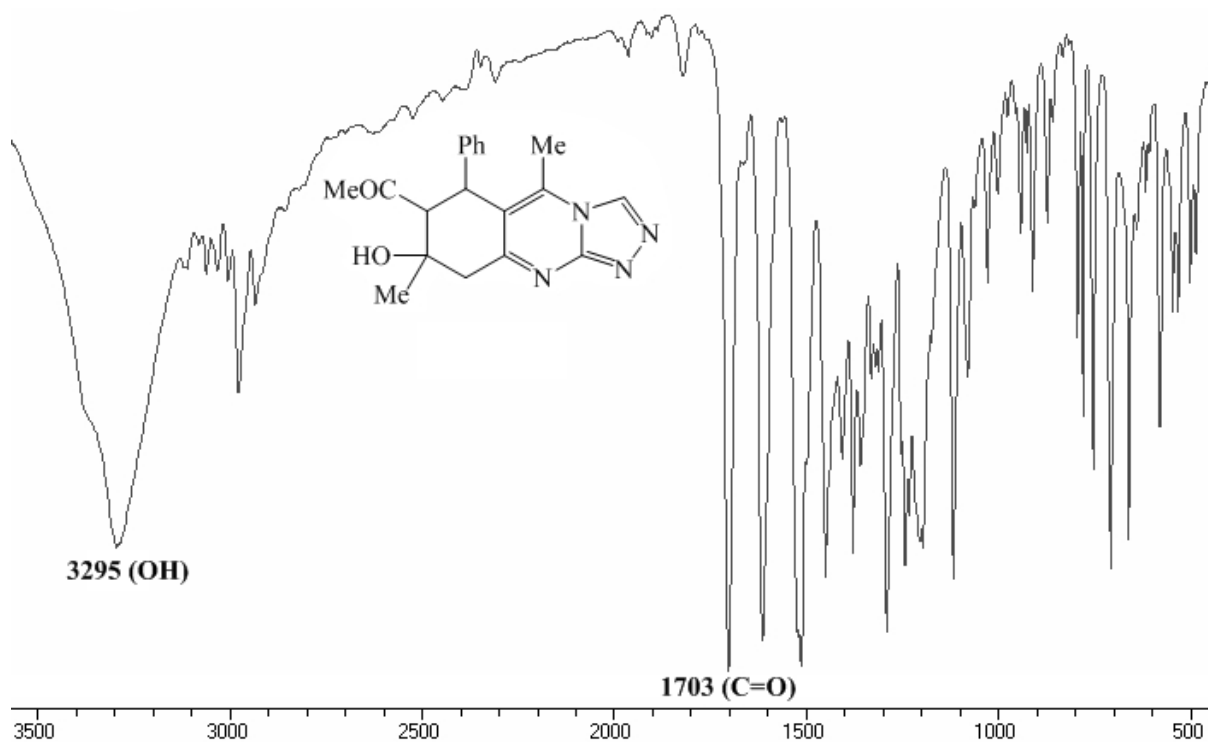


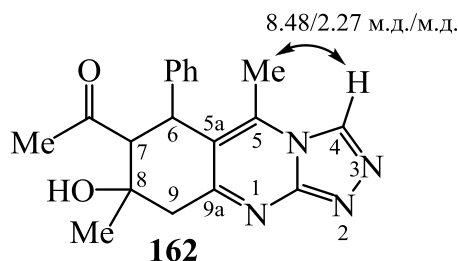
Рис. 5.1.1.2. ИК спектр 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]-хиназолина (**162**) (ФСМ-1201; таблетка KBr).

## 5.2. ЯМР спектры

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры триазолохиназолинов **159-162** (табл. 5.2.1) содержат дублеты вицинальных протонов  $\text{H}^6$  (4.28-4.75 м.д.) и  $\text{H}^7$  (2.68-3.05 м.д.) с КССВ 10-11 Гц, геминальных протонов  $\text{H}^{9a}$  (3.21-3.39 м.д.) и  $\text{H}^{9e}$  (2.60-2.94 м.д.) с КССВ 17-18 Гц; сигналы протонов третичной гидроксильной группы  $\text{HO-C}^8$  (3.74-4.95 м.д.) и енольного протона (13.1-13.3 м.д., соед. **159-161**), этоксильного либо ацетильного заместителя.

Отнесение сигналов в протонных спектрах сделано на основании данных спектров COSY (табл. 5.2.2), в которых отмечаются кросс-пики взаимодействующих вицинальных ( $\text{H}^6/\text{H}^7$ ,  $\text{CH}_3^{\text{OEt}}/\text{CH}_2^{\text{OEt}}$ ) и геминальных ( $\text{H}^{9a}/\text{H}^{9e}$ ) протонов.

Линейное строение триазолохиназолинов и положения атомов азота в триазольном фрагменте установлены по данным NOESY спектра (соед. **162**, табл. 5.2.3). Спектр содержит кросс-пик, отражающий взаимодействие метильной группы при  $\text{C}^5$  с протоном триазольного фрагмента  $\text{H}^4$  (2.27/8.48 м.д./м.д.). Это взаимодействие может реализоваться только в случае линейной структуры, содержащей СН-протон в четвертом положении, то есть в случае тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолина:



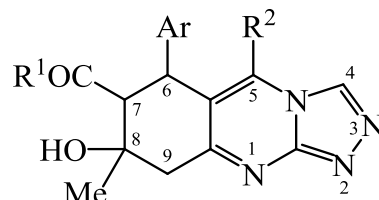
Локализовать сигнал протонов  $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}^5$  позволил NOESY спектр, где помимо указанного кросс-пика эта группа проявляется взаимодействием с протоном  $\text{H}^6$  (2.27/4.75 м.д.) и *o*-протонами фенильного радикала (2.27/7.10 м.д./м.д.).

Для соединения **159** спектр NOESY не столь характерен, поскольку протон гидроксильной группы при  $\text{C}^5$  проявляется лишь кросс-пиком, характеризующим взаимодействие обменного типа с протоном  $\underline{\text{H}}\text{O}-\text{C}^8$  (13.1/4.81 м.д./м.д.), по-видимому, вследствие подвижности. Однако общий вид ЯМР спектров **159-161** аналогичен спектрам соединения **162**, что позволяет приписать им строение тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]-хиназолинкарбоксилатов.

Кросс-пики  $\text{C}^4/\text{H}^4$ ,  $\text{C}^6/\text{H}^6$ ,  $\text{C}^7/\text{H}^7$ ,  $\text{C}^9/\text{H}^{9a}$ ,  $\text{C}^9/\text{H}^{9e}$  в спектрах HSQC триазолохиназолинов **159, 162** (табл. 5.2.5) позволили однозначно отнести сигналы в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах (табл. 5.2.4). В спектрах присутствуют сигналы атомов углерода карбонильной группы (172-210 м.д.);  $\text{sp}^3$ -гибридных атомов алицикла  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^9$  (41.6-42.8, 59.0-66.3, 68.6-69.3, 42.1-49.1 м.д.) и заместителей – метильных групп  $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}^8$  и  $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}^5$  (соед. **162**) (27.9-28.0 и 15.5 м.д.), сложноэфирного (14.5, 60.3 м.д., соед. **159**), ацетильного (31.9 м.д., соед. **162**) фрагментов; циклических  $\text{sp}^2$ -гибридных атомов углерода  $\text{C}^{1a}$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^{5a}$ ,  $\text{C}^{9a}$ , (146-147, 152-156, 150-164, 108-121, 153-155 м.д.); атомов углерода фенильного радикала (126-145 м.д.). Положение сигнала атома  $\text{C}^5$  (150 м.д.) в спектре соединения **159** свидетельствует о его существовании в енольной форме.

Таблица 5.2.1

Химические сдвиги протонов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах этил 6-*Ar*-5,8-дигидрокси-8-метил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло [3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилатов 159-161 и 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло [3,4-*b*]хиназолина 162 (DMSO- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д. (J, Гц))



159-162

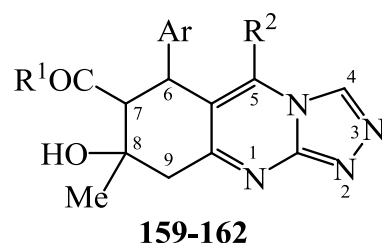
Соединение	Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\underline{\text{HO-C}}^8$ (с)	H <sup>4</sup> (с)	H <sup>6</sup> (д)	H <sup>7</sup> (д)	H <sup>9e</sup> (д)	H <sup>9a</sup> (д)	Другие сигналы
159	Ph	OEt	OH	4.81	8.10	4.28 (J <sub>6,7</sub> 10 Гц)	2.68 (J <sub>6,7</sub> 11 Гц)	2.60 (J <sub>9a,9e</sub> 17 Гц)	3.21 (J <sub>9a,9e</sub> 17 Гц)	1.02 (т, CH <sub>3</sub> <sup>OEt</sup> , J 7.0 Гц); 1.24 (с, H <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> ), 3.88-4.03 (м, CH <sub>2</sub> <sup>OEt</sup> ); 7.09-7.18 (H <sup>Ph</sup> , м); 13.1 (уш.с., HO-C <sup>5</sup> )
160*	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	OH	3.74	8.01	4.37 (J <sub>6,7</sub> 10 Гц)	2.73 (J <sub>6,7</sub> 10 Гц)	2.87 (J <sub>9a,9e</sub> 17 Гц)	3.21 (J <sub>9a,9e</sub> 17 Гц)	1.10 (т, CH <sub>3</sub> <sup>OEt</sup> , J 7.2 Гц); 1.41 (с, H <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> ), 3.76 (с, OMe); 4.11 (кв.д, CH <sub>2</sub> <sup>OEt</sup> , J <sub>1</sub> 7.1 Гц, J <sub>2</sub> 2.3 Гц); 6.80 (H <sup>Ar</sup> , д, J 8.4 Гц); 7.07 (H <sup>Ar</sup> , д, J 8.4 Гц)
161	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	OH	4.95	8.13	4.41 (J <sub>6,7</sub> 10 Гц)	2.80 (J <sub>6,7</sub> 11 Гц)	2.63 (J <sub>9a,9e</sub> 17 Гц)	3.30 (J <sub>9a,9e</sub> 17 Гц)	0.99 (т, CH <sub>3</sub> <sup>OEt</sup> , J=7.0 Гц); 1.27 (с, H <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> ), 3.89-4.02 (м, CH <sub>2</sub> <sup>OEt</sup> ); 7.50 (H <sup>Ar</sup> , т, J=8.0 Гц); 7.62 (H <sup>Ar</sup> , д, J=7.2 Гц); 7.96 (H <sup>Ar</sup> , с); 8.01 (H <sup>Ar</sup> , д, J 8.0 Гц); 13.3 (уш.с., HO-C <sup>5</sup> )
162	Ph	Me	Me	4.89	8.48	4.75 (J <sub>6,7</sub> 10 Гц)	3.05 (J <sub>6,7</sub> 10 Гц)	2.94 (J <sub>9a,9e</sub> 17 Гц)	3.39 (J <sub>9a,9e</sub> 18 Гц)	1.27 (с, H <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> ), 2.10 (с, CH <sub>3</sub> <sup>Ac</sup> ); 2.23 (с, H <sub>3</sub> C-C <sup>5</sup> ); 7.08-7.26 (H <sup>Ar</sup> , м)

\* CDCl<sub>3</sub>



Таблица 5.2.2

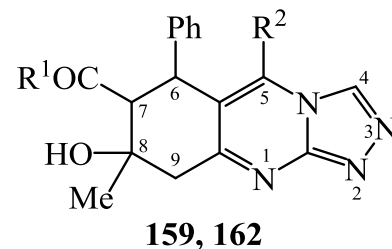
Основные кросс-пики в COSY спектрах этил 6-*Ar*-5,8-дигидрокси-8-метил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилатов 159-161 и 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолина 162 (DMSO-*d*<sub>6</sub>)



Соединение	Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Кросс-пики (м.д./м.д.)			
				H <sup>7</sup> /H <sup>6</sup>	H <sup>9e</sup> /H <sup>9a</sup>	CH <sup>Ar</sup>	другие
<b>159</b>	Ph	OEt	OH	2.68/4.28	2.60/3.21	7.15/7.15	1.02/3.95 (CH <sub>3</sub> <sup>Et</sup> /CH <sub>2</sub> <sup>Et</sup> ) 4.81/4.81 (OH-C <sup>8</sup> ) 8.10/8.10 (H <sup>4</sup> )
<b>160</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	OH	2.73/4.37	2.87/3.21	6.80/7.07	1.10/4.11 (CH <sub>3</sub> <sup>Et</sup> /CH <sub>2</sub> <sup>Et</sup> ) 8.01/8.01 (H <sup>4</sup> )
<b>161</b>	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OEt	OH	2.80/4.41	2.63/3.30	7.50/7.62 7.50/8.01 7.96/7.96	0.99/3.96 (CH <sub>3</sub> <sup>Et</sup> /CH <sub>2</sub> <sup>Et</sup> ) 4.95/4.95 (OH-C <sup>8</sup> ) 8.13/8.13 (H <sup>4</sup> ) 13.3/13.3 (OH-C <sup>5</sup> )
<b>162</b>	Ph	Me	Me	3.05/4.75	2.94/3.39	7.10/7.25 7.18/7.18	4.89/4.89 (OH-C <sup>8</sup> ) 8.48/8.48 (H <sup>4</sup> )

## Основные кросс-пики в NOESY спектрах

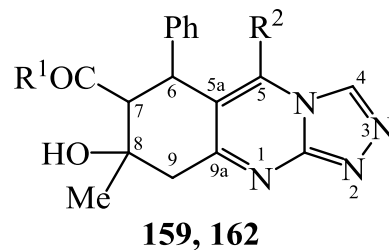
этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата **159**  
и 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетра-гидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолина **162** (DMSO-*d*<sub>6</sub>)



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Кросс-пики протонов, разделенных 4 и более σ-связями (м.д./м.д.)							
			<u>H</u> <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> /H <sup>7</sup>	<u>H</u> <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> /H <sup>9a</sup>	<u>H</u> <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> /H <sup>9e</sup>	<u>H</u> <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup> /OH	H <sup>9e</sup> /OH	H <sup>9a</sup> /H <sup>7</sup>	R <sup>2</sup> /H <sup>4</sup>	другие
<b>159</b>	OEt	OH	1.24/2.68	1.24/3.21	1.24/2.60	1.24/4.81	2.60/4.81	3.05/3.21	–	2.68/7.10 (H <sup>7</sup> /H <sup>Ph</sup> ) 4.28/7.10 (H <sup>6</sup> /H <sup>Ph</sup> )
<b>162</b>	Me	Me	1.27/3.05	1.27/3.39	1.27/2.94	1.27/4.89	2.94/4.89	3.05/3.39	2.23/8.48 (CH <sub>3</sub> -C <sup>5</sup> /H <sup>4</sup> )	1.27/2.10 (CH <sub>3</sub> -C <sup>8</sup> /CH <sub>3</sub> <sup>Ac</sup> ); 2.10/3.05 (CH <sub>3</sub> <sup>Ac</sup> /H <sup>7</sup> ); 2.10/4.75 (CH <sub>3</sub> <sup>Ac</sup> /H <sup>6</sup> ); 2.10/7.10 (CH <sub>3</sub> <sup>Ac</sup> /H <sup>Ph</sup> ); 2.23/4.75 (CH <sub>3</sub> -C <sup>5</sup> /H <sup>6</sup> ); 2.23/7.10 (CH <sub>3</sub> -C <sup>8</sup> /H <sup>Ph</sup> ); 3.05/7.10 (H <sup>7</sup> /H <sup>Ph</sup> ); 4.75/7.10 (H <sup>6</sup> /H <sup>Ph</sup> )

Таблица 5.2.4

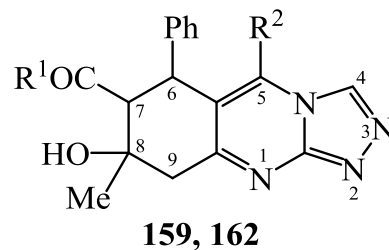
Химические сдвиги атомов углерода в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах  
 этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата **159**  
 и 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]тризоло[3,4-*b*]хиназолина **162** (DMSO- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д.)



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	<u>C</u> H <sub>3</sub> -C <sup>8</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C <sup>1a</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>5a</sup>	C <sup>9a</sup>	<u>C</u> =O	C <sup>Ar</sup>
<b>159</b>	OEt	OH	41.5	59.0	68.6	42.1	27.9	14.5 (CH <sub>3</sub> <sup>OEt</sup> ) 60.3 (CH <sub>2</sub> <sup>OEt</sup> )	—	147	152	150	108	155	172	126 128 129 144
<b>162</b>	Me	Me	42.8	66.3	69.3	49.1	28.0	31.9 (CH <sub>3</sub> <sup>Ac</sup> )	15.5 ( <u>C</u> H <sub>3</sub> -C <sup>5</sup> )	146	156	164	121	153	210	127 129 130 145

## Кросс-пики в HSQC спектрах

этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата **159**  
и 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]-триазоло[3,4-*b*]хиназолина **162** (м.д./м.д.)



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C <sup>6</sup> /H <sup>6</sup>	C <sup>7</sup> /H <sup>7</sup>	C <sup>9</sup> /H <sup>9e</sup>	C <sup>9</sup> /H <sup>9a</sup>	C <sup>4</sup> /H <sup>4</sup>	H <sub>3</sub> C-C <sup>8</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C <sup>Ar</sup> /H <sup>Ar</sup>
<b>159</b>	OEt	OH	41.5/4.28	59.0/2.68	42.1/2.60	42.1/3.21	155/8.10	27.9/1.24	14.5/1.02 (CH <sub>3</sub> <sup>OEt</sup> ) 60.3/3.90 (CH <sub>2</sub> <sup>OEt</sup> )	–	126/7.08 128/7.08 129/7.18
<b>162</b>	Me	Me	42.8/4.75	66.3/3.05	49.1/2.94	49.1/3.39	156/8.48	28.0/1.27	31.9/2.10 (H <sub>3</sub> C <sup>Ac</sup> )	15.5/2.23 (H <sub>3</sub> C-C <sup>5</sup> )	127/7.18 129/7.10 130/7.23

## 5.2.1. Примеры ЯМР спектров

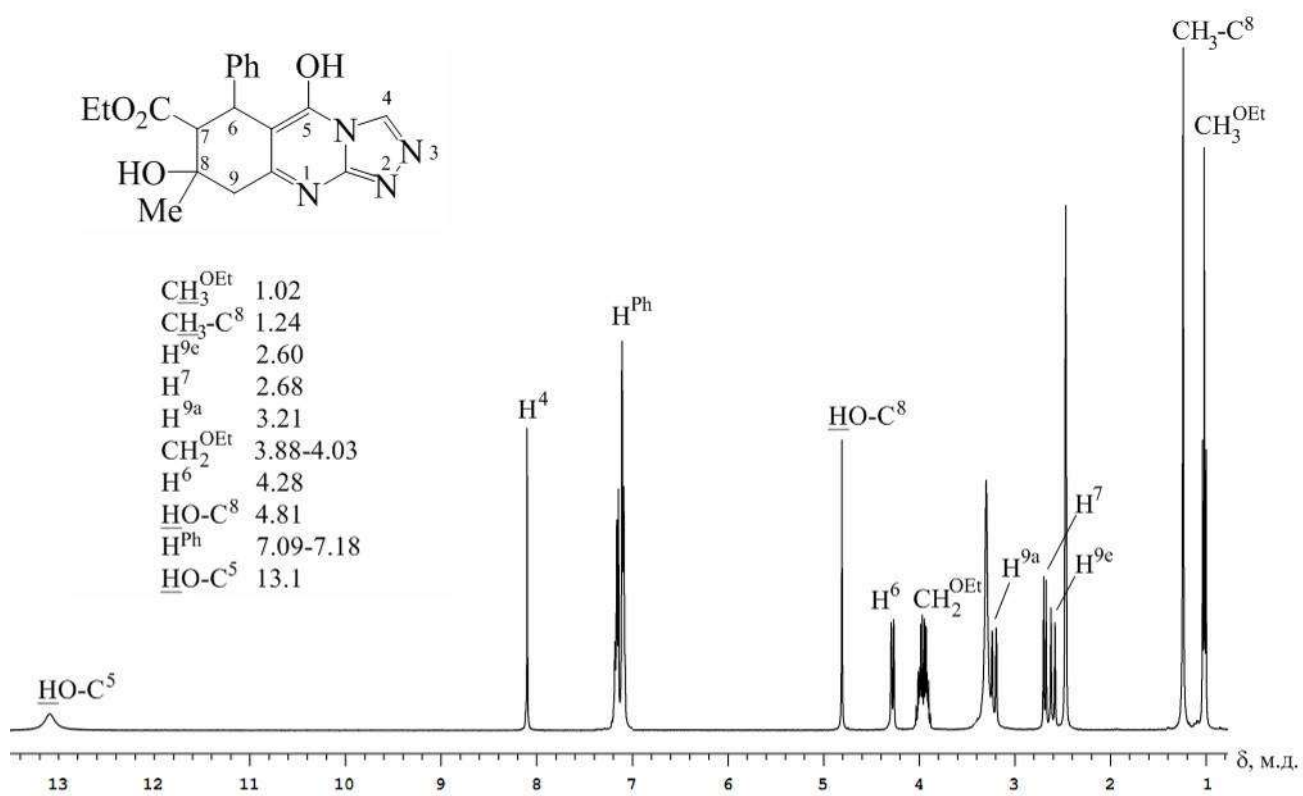


Рис. 5.2.1.1. ЯМР <sup>1</sup>H спектр этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата (**159**) (Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>).

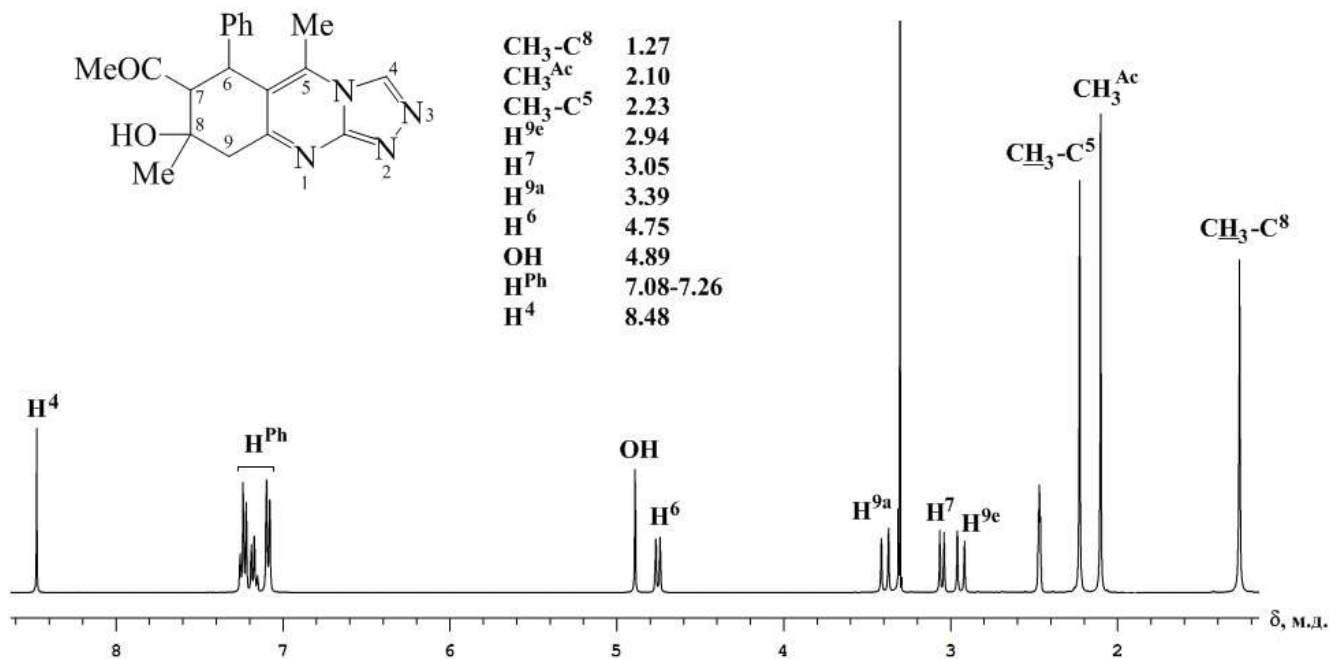


Рис. 5.2.1.2. ЯМР <sup>1</sup>H спектр 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хинолина (**162**) (Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>).

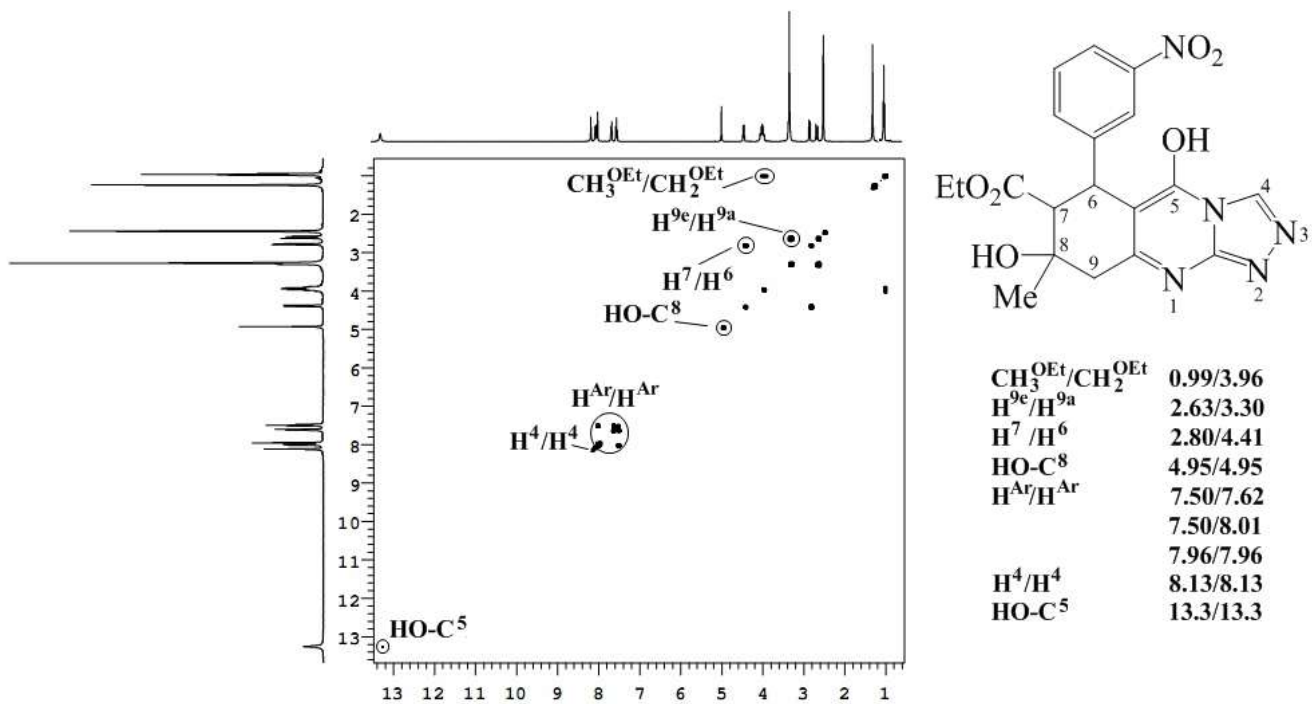


Рис. 5.2.1.3. COSY спектр этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-(3-нитрофенил)-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]три-азоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата (**161**) (Varian 400, DMSO- $d_6$ ).

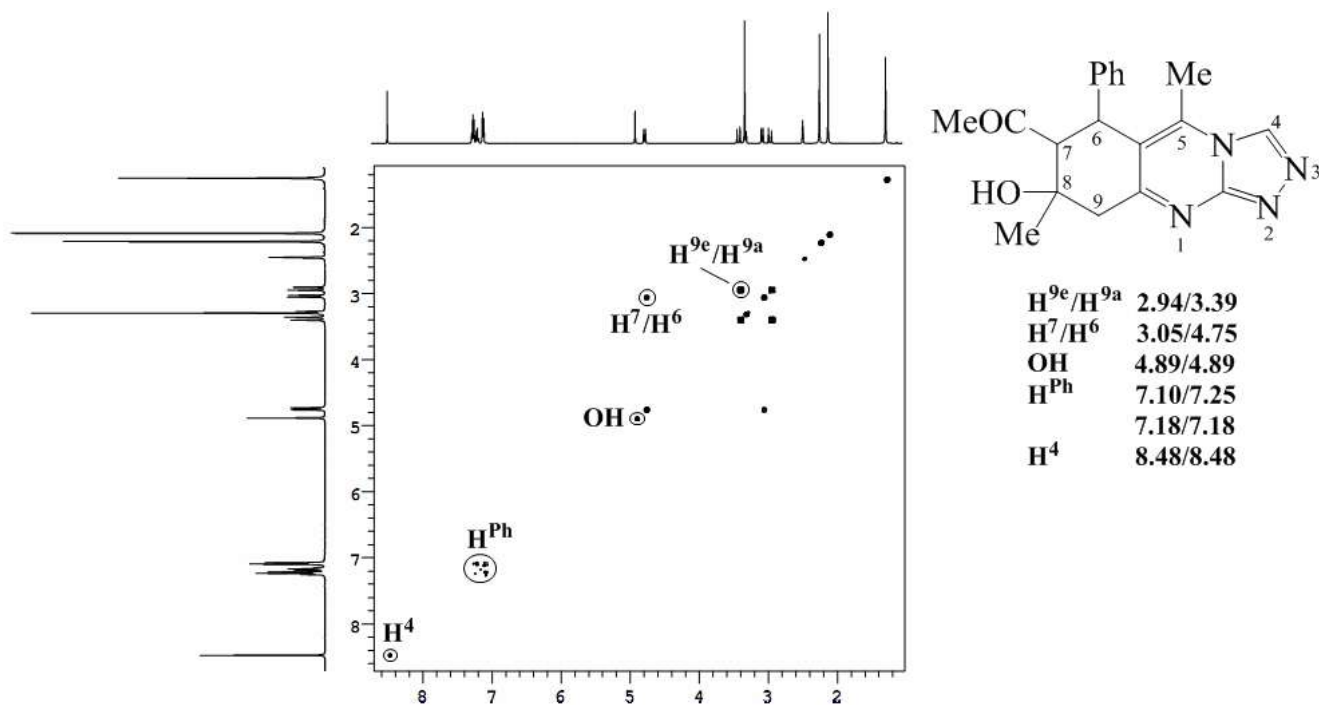


Рис. 5.2.1.4. COSY спектр 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-(3-нитрофенил)-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]-триазоло[3,4-*b*]хиназолина (**162**) (Varian 400, DMSO- $d_6$ ).

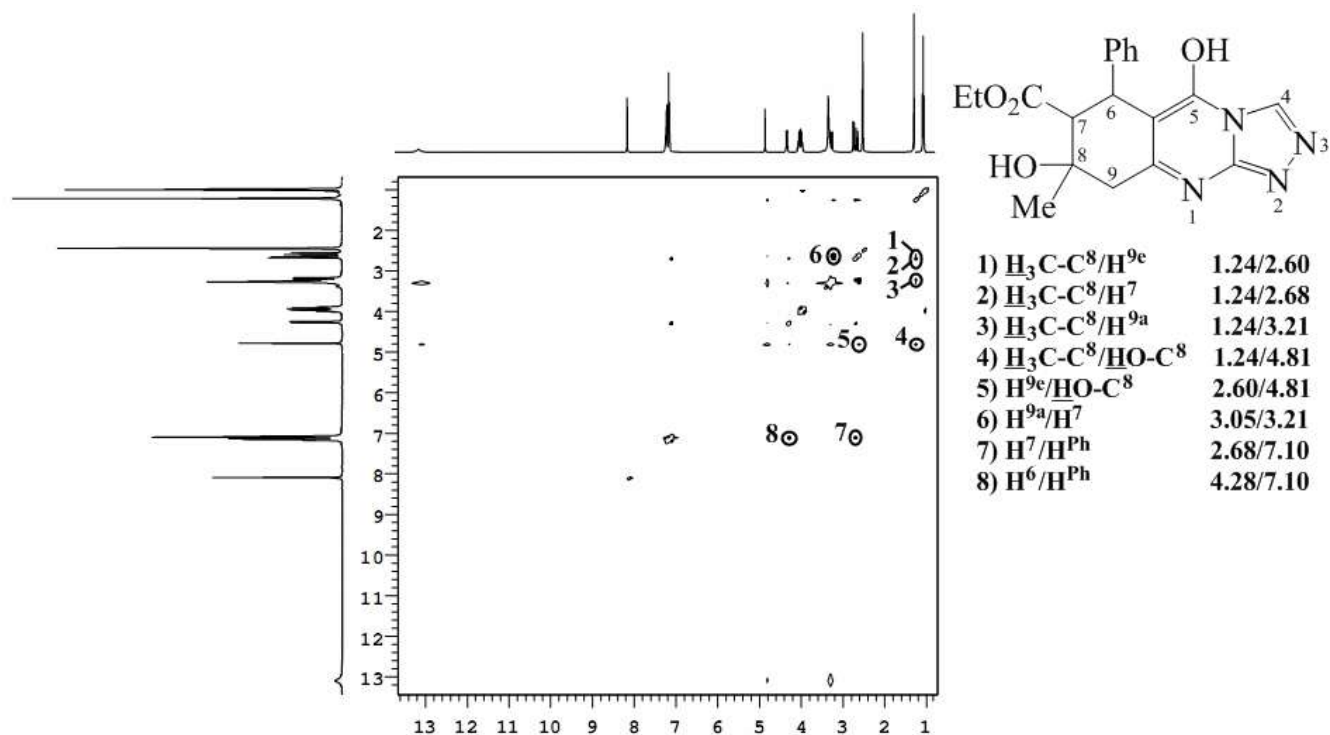


Рис. 5.2.1.5. NOESY спектр этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата (**159**) (Varian 400,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

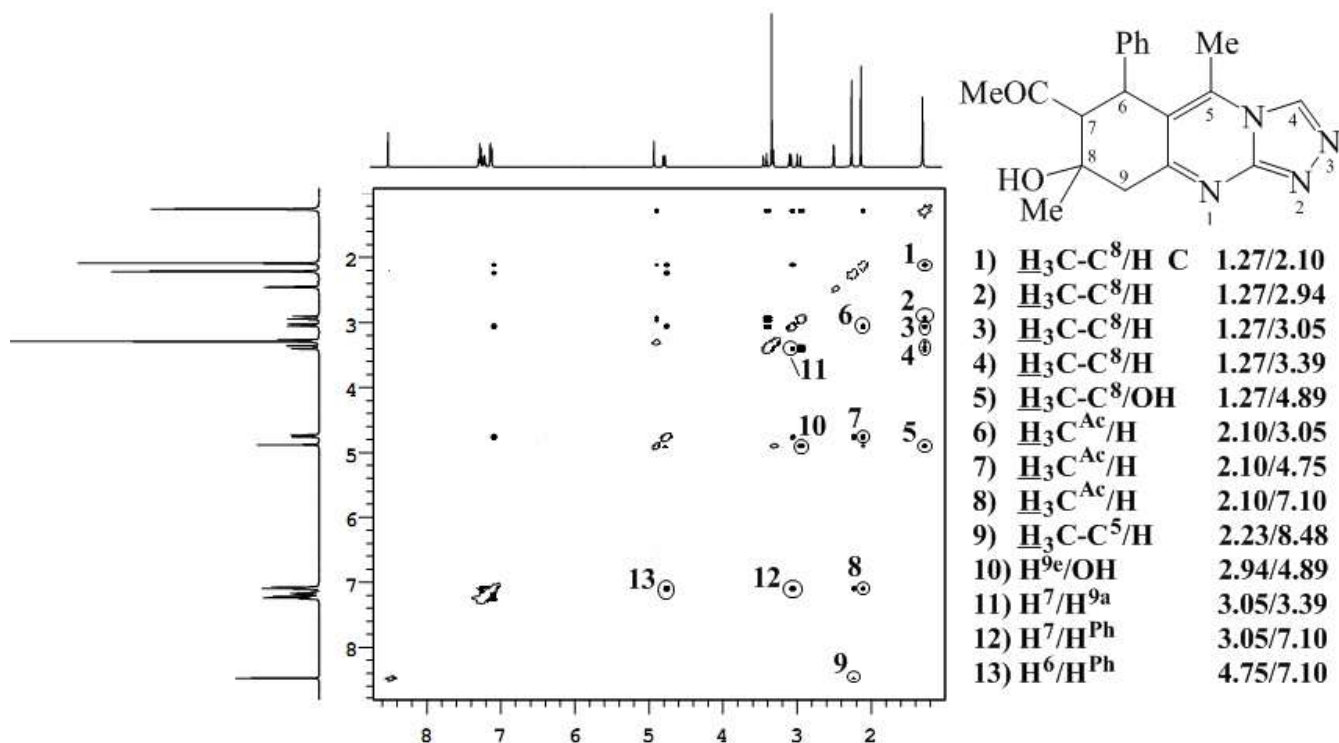


Рис. 5.2.1.6. NOESY спектр 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хиназолина (**162**) (Varian 400,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

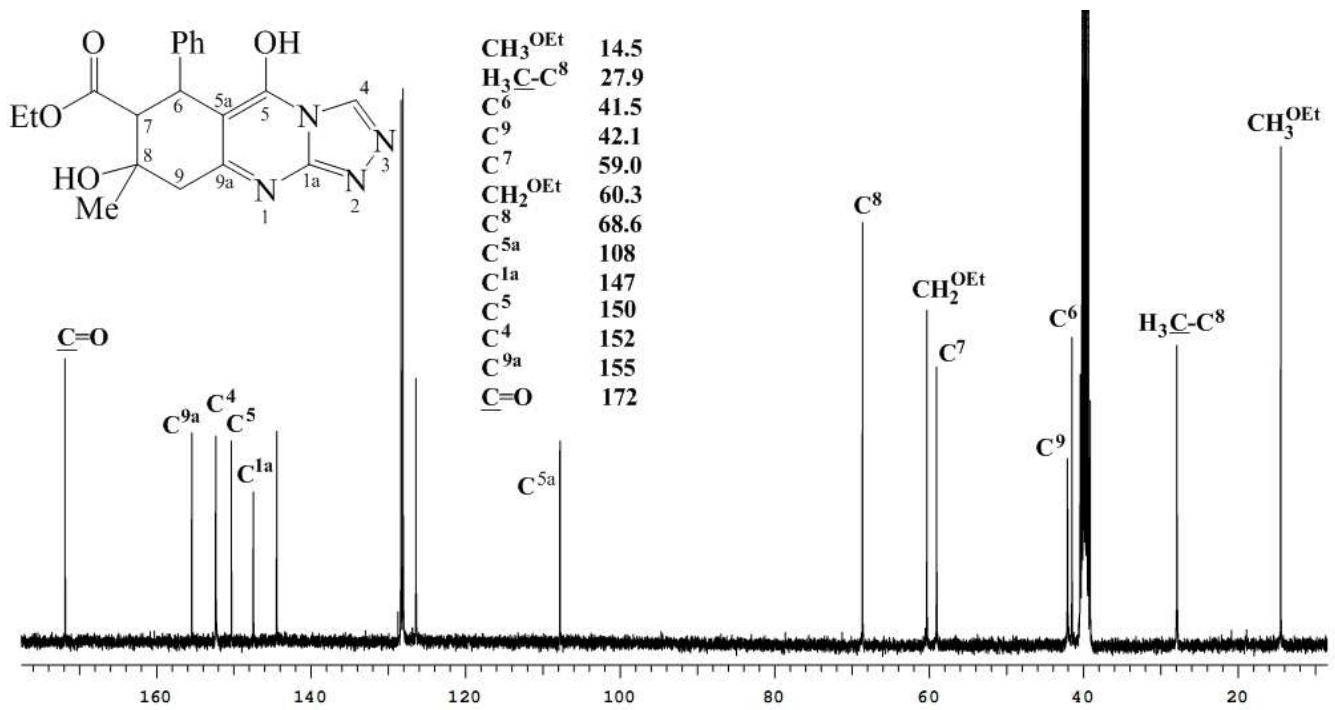


Рис. 5.2.1.7. ЯМР <sup>13</sup>C спектр этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата (**159**) (Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>).

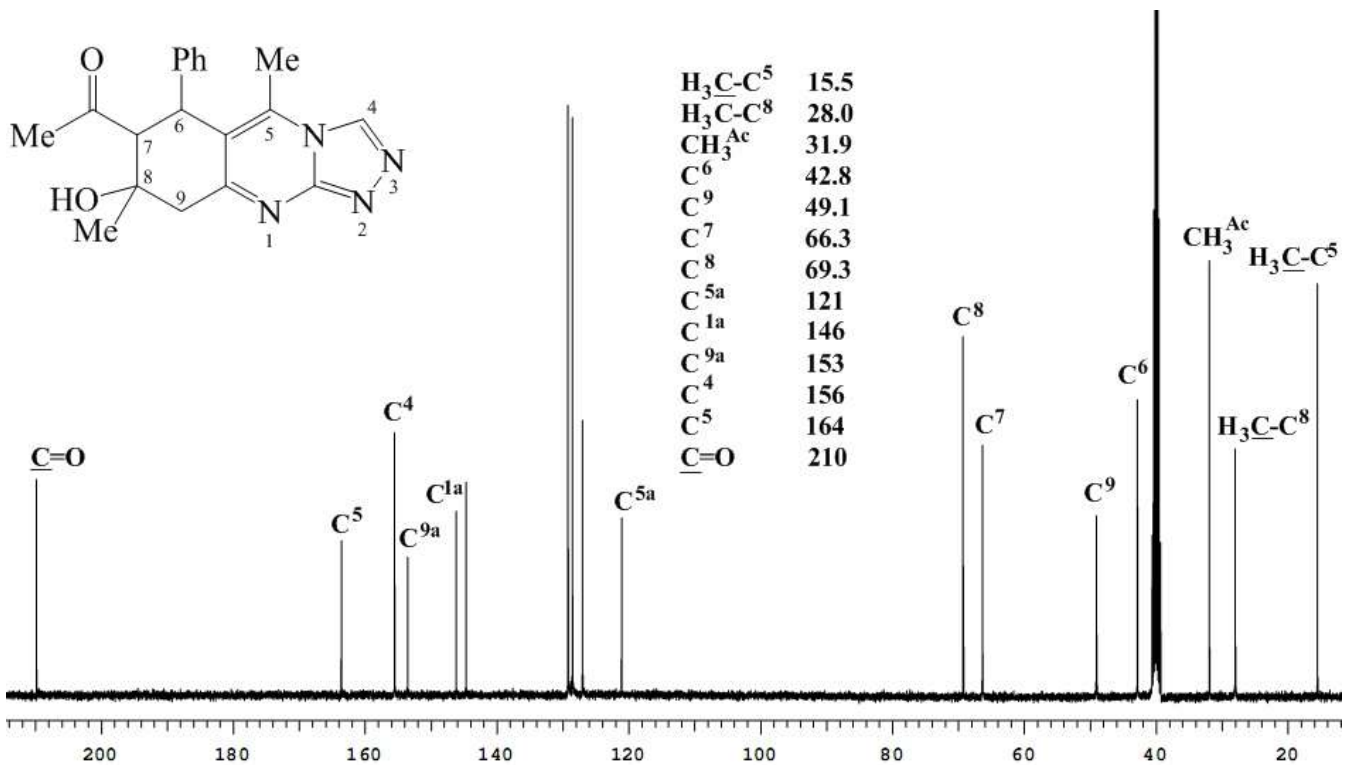


Рис. 5.2.1.8. ЯМР <sup>13</sup>C спектр 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хиназолина (**162**) (Varian 400, DMSO-d<sub>6</sub>).



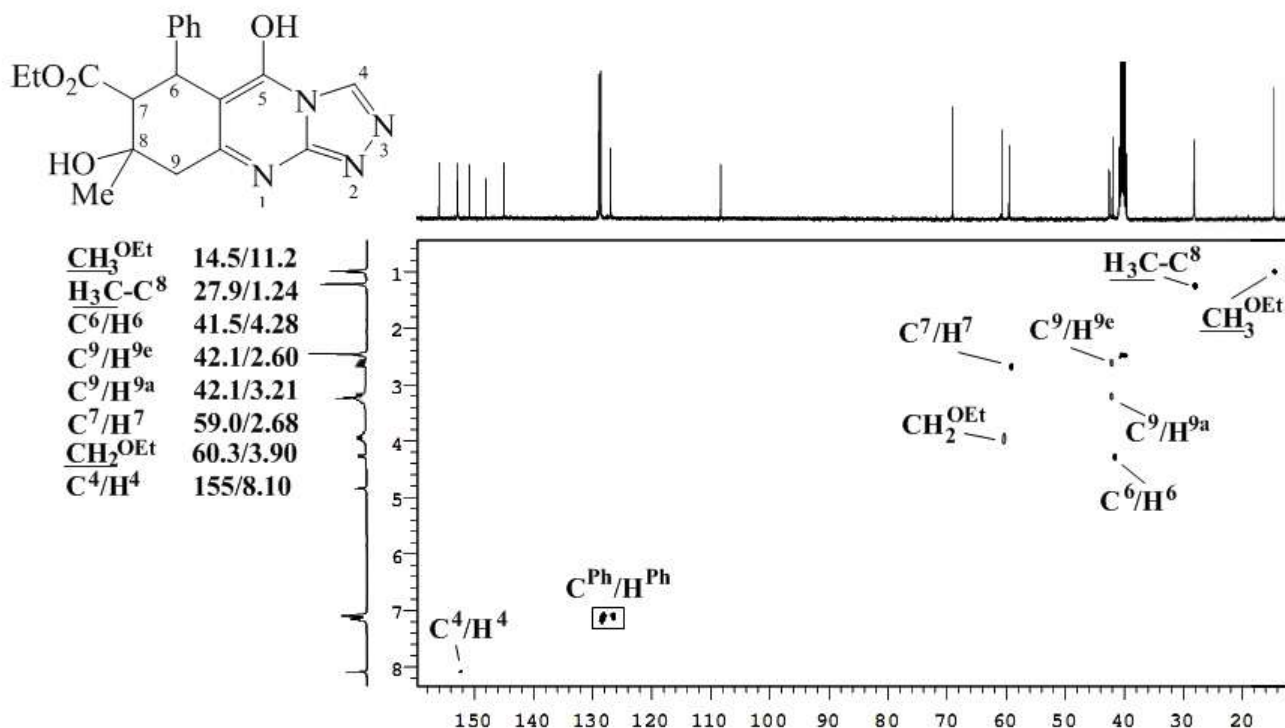


Рис. 5.2.1.9. HSQC спектр этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата (**159**) (Varian 400, DMSO- $d_6$ ).

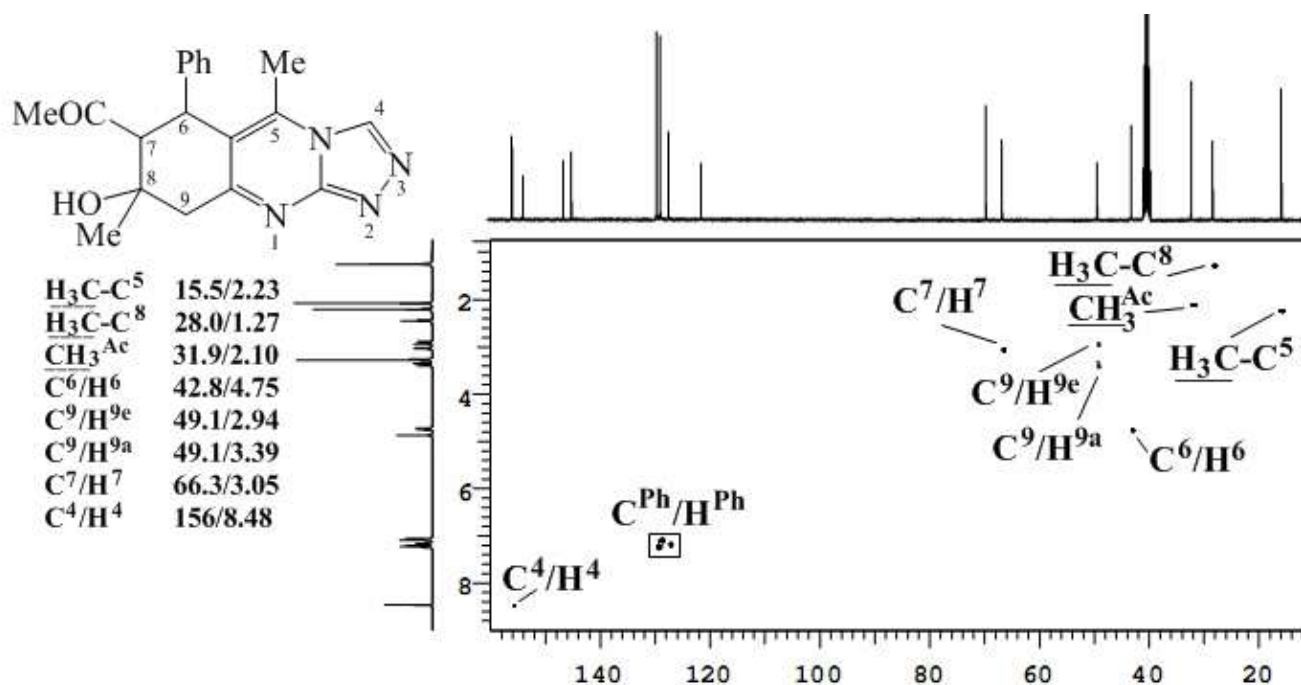


Рис. 5.2.1.10. HSQC спектр 7-ацетил-8-гидрокси-5,8-диметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло-[3,4-*b*]хиназолина (**162**) (Varian 400, DMSO- $d_6$ ).

## Литература

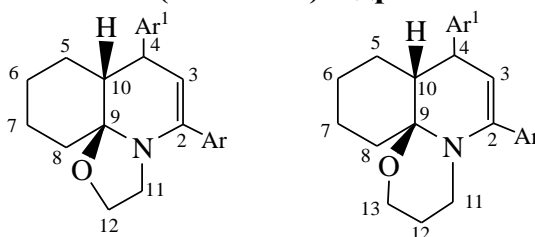
1. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений: учеб. пособие для химических вузов. М.: Высшая школа. 1984. 50 с.
2. Мхитарян А. В. Енаминодикетоны. IV. УФ спектры 3-амино-2-ацетилциклогексен-2-онов-1 // Арм. хим. журн. 1981. Т. 34, №2. С. 98-102.
3. Ostercamp D. L. Vinylogous Imides. II. Ultraviolet Spectra and the Application of Woodward's Rules // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35, №5. P. 1632-1641.
4. Кривенько А. П., Сорокин В. В. Синтезы и реакции 3R-2,4-диацетил-(диэтоксикарбонил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанов и родственных веществ (обзор) // ЖОрХ. 1999. Т. 35, вып. 8. С. 357-397.
5. Сорокин В. В., Рамазанов А. К., Кривенько А. П. Синтез  $\beta$ -циклокетолов ряда 3-(o-R-арил)-2,4-диацетил(диалкоксикарбонил)-5-гидрокси-5-метил-циклогексанона // Изв. Высш. уч. зав. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45, вып. 6. С. 129-132.
6. Кривенько А. П., Сорокин В. В. Замещенные циклогексанолонны: учеб. пособие. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1999. 56 с.
7. Внутримолекулярная водородная связь в ряду замещенных циклогексанолонов и их азотсодержащих производных / Кривенько А. П., Голиков А. Г., Григорьев А. В., Сорокин В. В. // ЖОрХ. 2000. Т. 36, вып. 8. С. 1152-1155.
8. Ариламинырование 2,4-диацетил(диэтоксикарбонил)-5-гидрокси-5-метил-3-фенил-(2-фурил)-циклогексанонов / Сорокин В. В., Кузьмин М. В., Смирнова Н. С., Кожевникова Н. И., Кривенько А. П. // ЖОрХ. 1994. Т. 30, вып. 4. С. 528-530.
9. Синтез замещенных циклогексенил-, циклогексаденилариламинов / Сорокин В. В., Григорьев А. В., Рамазанов А. К., Кривенько А. П. // ЖОрХ. 2000. Т. 36, вып. 6. С. 815-818.
10. Ароматизация полизамещенных циклогексенил (диенил)ариламинов / Сорокин В. В., Григорьев А. В., Ковалев К. В., Кривенько А. П. // ЖОХ. 2001. Т. 71, вып. 10. С. 1686-1688.
11. Гидрометил(фенил)аминирование 5-гидрокси-5-ментил-3-фенил-2,4-диэтоксикарбонилциклогексанона / Кривенько А. П., Сорокин В. В., Голиков А. Г., Григорьев А. В. // ЖОХ. 1999. Т. 69, вып. 9. С. 1581-1582.
12. Синтез 5-ацетил(этоксикарбонил)-6-гидрокси-6-метил-3R-4R-индазолов / Сорокин В. В., Григорьев А. В., Рамазанов А. К., Сорокин В. В., Григорьев А. В., Рамазанов А. К., Кривенько А. П. // ХГС. 1999. №6. С. 757-759.
13. Реакции замещенных циклогексанолоннов с алициклическими и жирноароматическими аминами / Григорьева Э. А., Кривенько А. П., Сорокин В. В., Рамазанов А. К., Иноземцева О. А. // Изв. Высш. уч. зав. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47, вып. 4. С. 108-111.

# Глава 4. Спектры ЯМР и стереостроение оксазоло(оксазино)гидрохинолинов и N-оксиалкилпергидрохинолинов

## Оглавление

1. Оксазоло(оксазино)гидрохинолины (1 – 7) .....	179
1.1. Спектры ЯМР $^1\text{H}$ и ЯМР $^{13}\text{C}$ .....	179
1.1.1. Примеры ЯМР-спектров .....	184
2. N-Оксиалкилпергидрохинолины .....	186
2.1. Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$ .....	186
2.1.1. Примеры ЯМР спектров .....	188
Литература .....	189

## 1. Оксазоло(оксазино)гидрохинолины



**цис-1 – цис-3**

**цис-4 – цис-7**

**1, 4** Ar = Ar<sup>1</sup>=Ph; **2, 5** Ar = Ph, Ar<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)-4; **3, 6** Ar = Ph, Ar<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4;  
**7** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4, Ar<sup>1</sup> = Ph

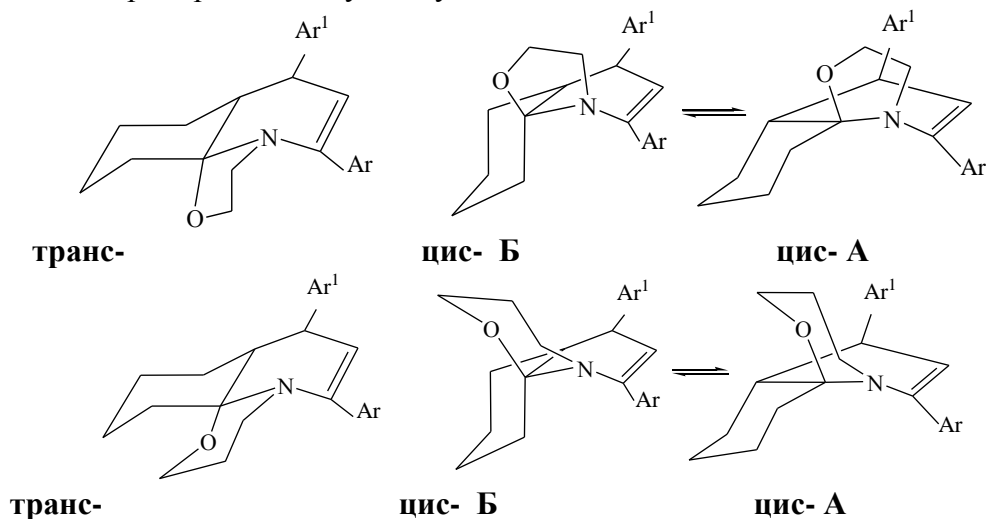
### 1.1. Спектры ЯМР $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 1) соединений **цис-1 – цис-7** (табл. 1) обнаруживается сигнал винильного протона H<sup>3</sup> гидропиридинового цикла (4,81 – 4,95 м.д.) в виде характерного дублета, обусловленного спин-спиновым взаимодействием с протоном H<sup>4</sup>. Величина КССВ 1,9 и 2,4 Гц для соединений **цис-1 – цис-3** и **цис-4 – цис-7** соответствует двугранному углу между связями C<sup>3</sup>-H и C<sup>4</sup>-H равному 66° и 62°. Исходя из значений валентных углов тетраэдрического атома углерода C<sup>4</sup>, можно сделать вывод, что связь C<sup>4</sup>-C<sup>ipso</sup> образует с плоскостью гидропиридинового кольца угол 43°28' и 47°28' для соединений **цис-1 – цис-3** и **цис-4 – цис-7**. Таким образом арильный заместитель при четвертом атоме углерода занимает псевдоэкваториальное положение.

Протон H<sup>4</sup> проявляется в виде двойного дублета при 3,8 – 4,0 м.д. (соед. **цис-1 – цис-7**) и перекрывается с мультиплетом CH<sub>2</sub>-O (3,5 м.д.), который образуется в результате магнитной неэквивалентности указанных протонов и протонов соседней группы CH<sub>2</sub>-N оксазольного цикла (**цис-1 – цис-3**) или CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N оксазинового цикла (соед. **цис-4 – цис-7**), которые также магнитно неэквивалентны в результате конформационной жесткости циклов и поглощают при 2,8 – 3,2 м.д. (мультиплет).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 2) смеси изомеров **цис-3** и **транс-3** (рис. 1) отмечается два дублета с одинаковой константой КССВ (2,4 Гц) в области поглощения винильных протонов  $\text{H}^3$  гидропиридинового цикла (4,90 и 5,30 м.д.), что свидетельствует о наличии двух изомеров.

Оксазоло- и оксазиногидрохинолины существуют в виде трех изомерных форм - одной *транс*- и двух *цис*- (**А** и **Б**), которые различаются положением связи  $\text{C}^9\text{-O}$  и  $\text{C}^{10}\text{-H}$  по отношению к гидропиридиновому циклу:



Формы **А** и **Б** являются конформерами.

На примере оксазологидрохинолинов **цис-3**, **транс-3** (рис. 2), используя off-резонанс и данные [1] наиболее сильнополюный сигнал (19,82 м.д., т), приписан атому  $\text{C}^6$ , что обусловлено  $\gamma$ -эффектом аксиально расположенной связи  $\text{C}^{10}\text{-C}^4$ , которая вызывает также экранирование (- 3,4 м.д. по сравнению с другим изомером) атома углерода  $\text{C}^8$  (31,58 м.д., т), по сравнению с *транс*-пергидрохинолином (34,00 м.д.) [2]. Атом углерода  $\text{C}^9$ , соединенный с двумя электроотрицательными атомами кислорода и азота, сильно дезэкранирован и проявляется в виде слабополюного сигнала (93,32 м.д.). Атом  $\text{C}_4$  резонирует при 41,94 м.д. (д), что практически совпадает с сигналом атома  $\text{C}^4$  в 1-метил-4-фенилпиперидине (42,00 м.д.) [3]. Аксиальное расположение связи  $\text{C}^9\text{-O}$  по отношению к циклогексановому кольцу экранирует атомы углерода  $\text{C}^5$  и  $\text{C}^7$  циклогексанового кольца (по сравнению с атомом  $\text{C}_5$  в *цис*-пергидрохинолине 31,66 м.д. [4, 5]), резонирующие в виде триплета (23,49 м.д.) Сопряжение этиленовой связи  $\text{C}^2 = \text{C}^3$  с электронной парой атома азота приводит к дезэкранированию атома углерода  $\text{C}^2$  и экранированию атома  $\text{C}^3$  (144,7 и 110,68 м.д. соответственно). Таким образом, оксазологидрохинолину **7** была приписана *цис*-конфигурация - **Б** (**цис-3**), поскольку в конформации **А** связь  $\text{C}^{10}\text{-C}^4$  расположена экваториально к циклогексановому циклу и не может вызвать экранирования атомов углерода  $\text{C}^8$  и  $\text{C}^6$ . В пользу конформации **Б** свидетельствует также сигнал атома  $\text{C}^{10}$  (41,46 м.д., д), в *транс*-изомере этот атом проявляется при 47,34 м.д.(д), поскольку связь  $\text{C}^{10}\text{-C}^4$  в последнем экваториальна по отношению к циклогексановому кольцу и дезэкранирует атом  $\text{C}^{10}$ .

Группа сигналов с меньшей относительной интенсивностью (на рисунке спектра помечены звездочками) относится к *транс*-изомеру (**транс-3**), существующему в единственной конформации. Наиболее сильнополюный сигнал для *транс*-изомера (22,84 м.д.), соответствует атому углерода  $\text{C}^7$ , экранированному по сравнению с *транс*-пергидрохинолином (25,60 м.д. [2]), за счет аксиального влияния связи  $\text{C}^9\text{-O}$ , которая также экранирует атом  $\text{C}^5$  (25,35 м.д.) и не оказывает существенного влияния на атом  $\text{C}^4$  (41,18 м.д.) гидропиридинового кольца.

Отсутствие  $\gamma$ -гош эффекта по отношению к атому  $\text{C}^8$  (34,87 м.д. д.) явилось одним из критериев *транс*-сочленения карбо- и азотсодержащего циклов. Сопряжение этиленовой  $\text{C}=\text{C}$  связи с электронной парой атома азота дезэкранирует атом углерода  $\text{C}^2$  и экранирует  $\text{C}^3$

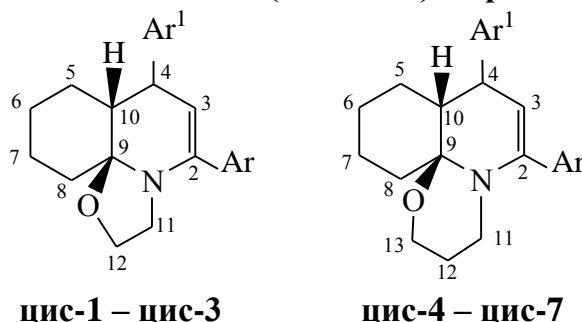
(137,25 и 112,81 м.д.); аксиальное расположение связи C<sup>9</sup>-O к плоскости гидропиридинового цикла экранирует атом C<sup>2</sup> по сравнению с цис-изомером, в котором сигнал указанного атома углерода проявляется при 144,70 м.д.

Таким образом в спектре ЯМР <sup>1</sup>H оксазологидрохинолинов **цис-3**, **транс-3** содержится два дублета с одинаковой КССВ при 4.90 и 5.30 м.д. Равенство КССВ свидетельствует об одинаковой ориентации заместителя при атоме C<sub>4</sub>.

На рис. 3 приведен спектр ЯМР <sup>13</sup>C оксазологидрохинолина **цис-1**, на рис. 4 – оксазиногидрохинолина **цис-6**.

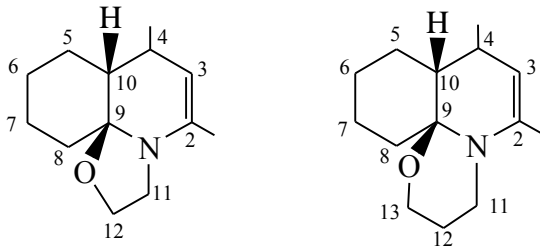
**Таблица 1.**

**Спектры ЯМР <sup>1</sup>H цис-оксазоло(оксазино)гидрохинолинов (CDCl<sub>3</sub>)**



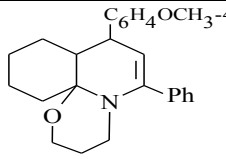
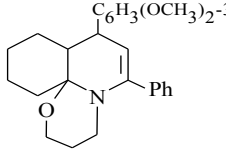
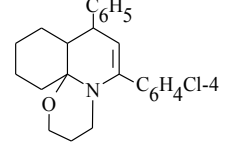
Соединение	Ar	Ar'	Химический сдвиг, δ м.д., мультиплетность, (J, Гц)				
			H-3 (д)	H-4 (д.д.)	CH <sub>2</sub> -O (2H, м)	CH <sub>2</sub> -N (2H, м)	Другие сигналы
<b>цис-1</b>	Ph	Ph	4,95 (2,4)	4,00 (2,4; 5,27)	3,54	2,94	10H (2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,29-7,59 8H (5,6,7,8-CH <sub>2</sub> ) 1,25-1,91
<b>цис-2</b>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )- 4	4,92 д, (2,4)	3,94 (2,4; 5,6)	3,56	2,88	5H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,51-7,16; 3H (OCH <sub>3</sub> ) 3,76; 4H (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) 7,2 д,д (7,8; 34,0); 8H (5,6,7,8-CH <sub>2</sub> ) 1,36-1,86
<b>цис-3</b>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 3,4	4,93 (2,4)	3,96 (2,4; 5,8)	3,52	2,91	6H (2OCH <sub>3</sub> ) 3,85; 8H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> и C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) 7,25- 7,52; 8H (5,6,7,8-CH <sub>2</sub> ) 1,20-1,76
<b>цис-4</b>	Ph	Ph	4,84 (2,0)	3,80 (2,0; 14)	3,48	3,16	10H (2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,04-7,64; 8H (5,6,7,8-CH <sub>2</sub> ) 0,80- 2,04
<b>цис-5</b>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )- 4	4,83 (1,9)	3,95 (1,9; 14)	3,47	3,18	5H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,48-7,21; 3H (OCH <sub>3</sub> ) 3,80; 4H (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) 7,3 д,д (7,9; 34,1); 8H (5,6,7,8-CH <sub>2</sub> ) 1,32-1,96
<b>цис-6</b>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 3,4	4,90 (1,9)	3,85 (1,8; 13,5)	3,46	3,16	6H (2OCH <sub>3</sub> ) 3,85; 8H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> и C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) 7,32- 7,61; 8H (5,6,7,8-CH <sub>2</sub> ) 1,28-1,83
<b>цис-7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl- 4	Ph	4,83 (1,9)	3,80 (1,9; 13,0)	3,48	3,18	9H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> и C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) 7,19- 7,30; 8H (5,6,7,8-CH <sub>2</sub> ) 1,15-1,61

Таблица 2.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  оксазоло(оксазино)гидрохинолинов ( $\text{CDCl}_3$ ) 1 – 7

Соединение	Химические сдвиги ядер $^{13}\text{C}$ , □ м.д.												Прочие
	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$	$\text{C}^6$	$\text{C}^7$	$\text{C}^8$	$\text{C}^9$	$\text{C}^{10}$	$\text{C}^{11}$	$\text{C}^{12}$	$\text{C}^{13}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
 <b>цис-1</b>	138.67	107.09	41.59	23.15	20.54	23.15	31.28	92.93	41.59	49.53	63.66	-	-
 <b>цис-2 (транс-2)</b>	142.19 (137.05)	108.05 (112.50)	41.30 (40.62)	23.71 (25.00)	20.07 (26.56)	23.60 (22.50)	31.83 (35.75)	92.50 (93.75)	42.28 (47.19)	50.09 (49.38)	64.14 (61.56)	-	$\text{OCH}_3$ 54.69 (54.69)
 <b>цис-3 (транс-3)</b>	144.70 (137.25)	110.68 (112.81)	41.94 (41.18)	23.49 (25.35)	19.82 (26.94)	23.49 (22.84)	31.58 (34.87)	93.31 (94.64)	41.46 (47.34)	49.84 (49.68)	64.08 (62.08)	-	2 $\text{OCH}_3$ 55.74 55.70 (те же)
 <b>цис-4</b>	145.36	110.70	40.94	25.57	21.31	25.24	29.71	84.60	41.72	48.34	23.47	59.44	-

Продолжение табл. 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
 <p><b>цис-5 (транс-5)</b></p>	143.14	110.44	41.03	25.84 (24.18)	21.48	25.42	29.61 (38.44)	84.22	41.03 (48.36)	49.36	23.71 (23.56)	59.85 (60.14)	OCH <sub>3</sub> 55.2
 <p><b>цис-6</b></p>	143.96	110.78	41.05	25.73	21.44	25.38	29.53	84.34	41.45	48.51	23.62	59.54	2 OCH <sub>3</sub> 55.59
 <p><b>цис-7</b></p>	142.91	109.74	41.23	26.66	21.70	26.04	30.38	83.39	41.23	48.05	24.18	59.21	

### 1.1.1. Примеры ЯМР-спектров

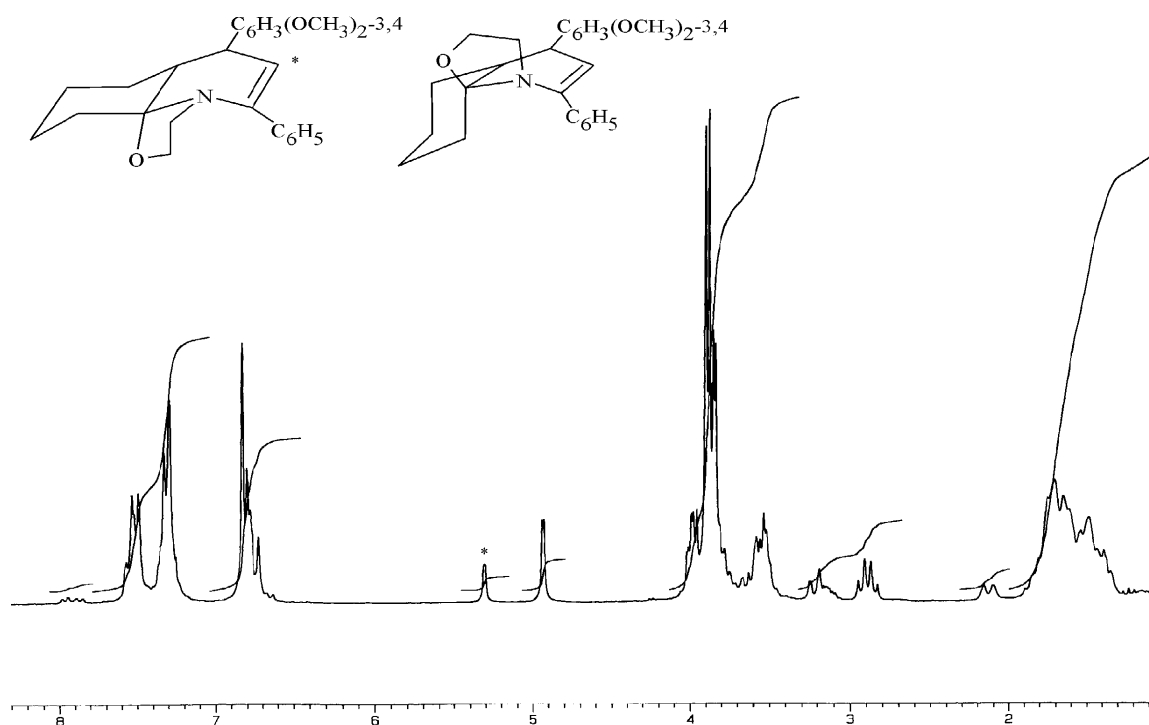


Рис. 1. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр смеси 5-фенил-7-(3,4-диметоксифенил)-2,3,7,7а,8,9,10,11-октагидрооксазоло [2,3-*j*] хинолинов **цис-3**, **транс-3** (соотношение = 2 : 1) (Bruker DPX-200,  $\text{CDCl}_3$ ).

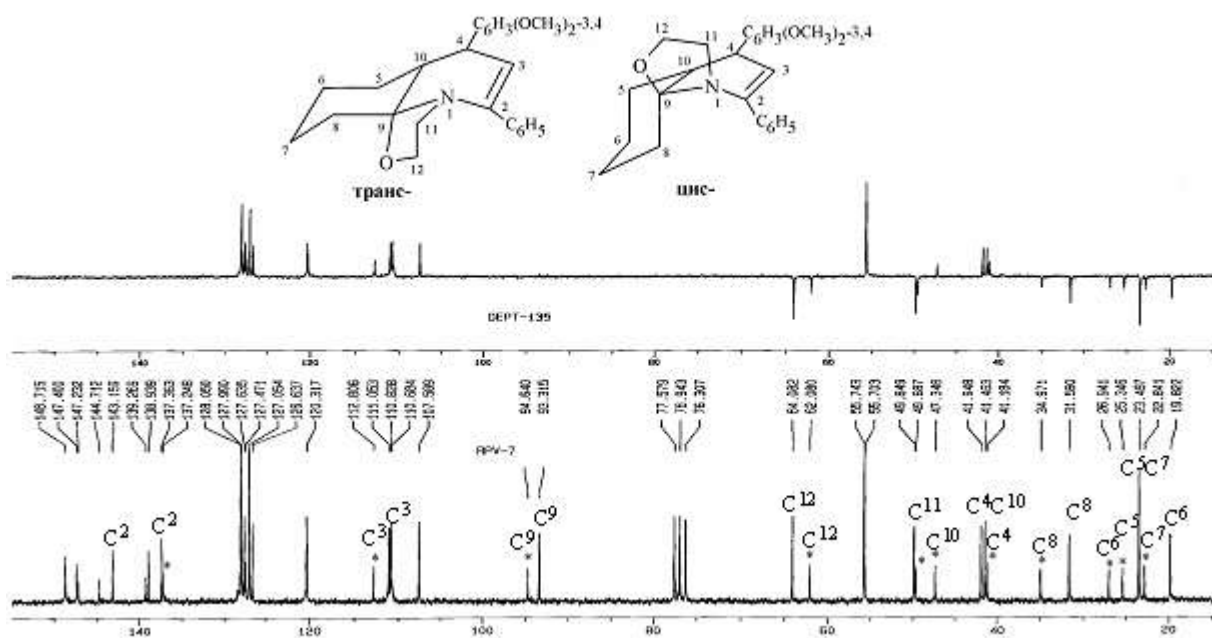


Рис. 2. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр смеси 5-фенил-7-(3,4-диметоксифенил)-2,3,7,7а,8,9,10,11-октагидрооксазоло [2,3-*j*] хинолинов **цис-7**, **транс-7** (сигналы транс изомера **транс-7** отмечены звездочками) (Bruker DPX-200,  $\text{CDCl}_3$ ).



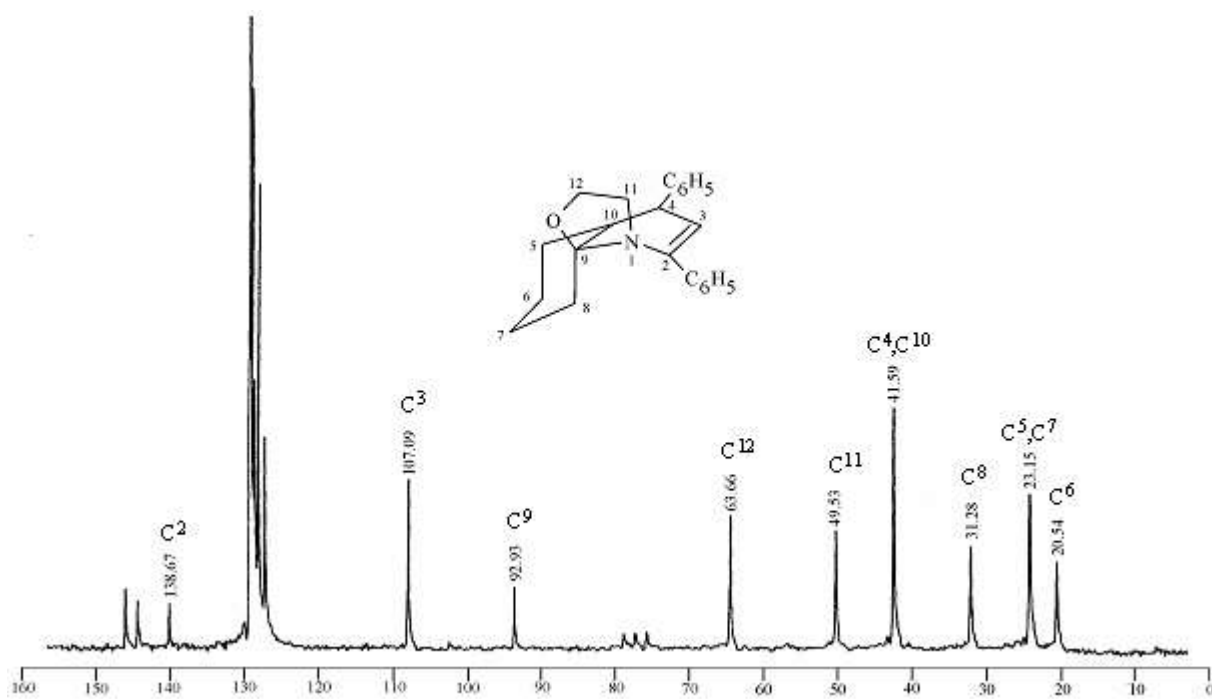


Рис. 3. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C 5,7 - дифенил - 2,3,7,7а,8,9,10,11 - октагидрооксазоло[2,3-*j*]хинолина (**цис-1**) (Varian FT-80, CDCl<sub>3</sub>).

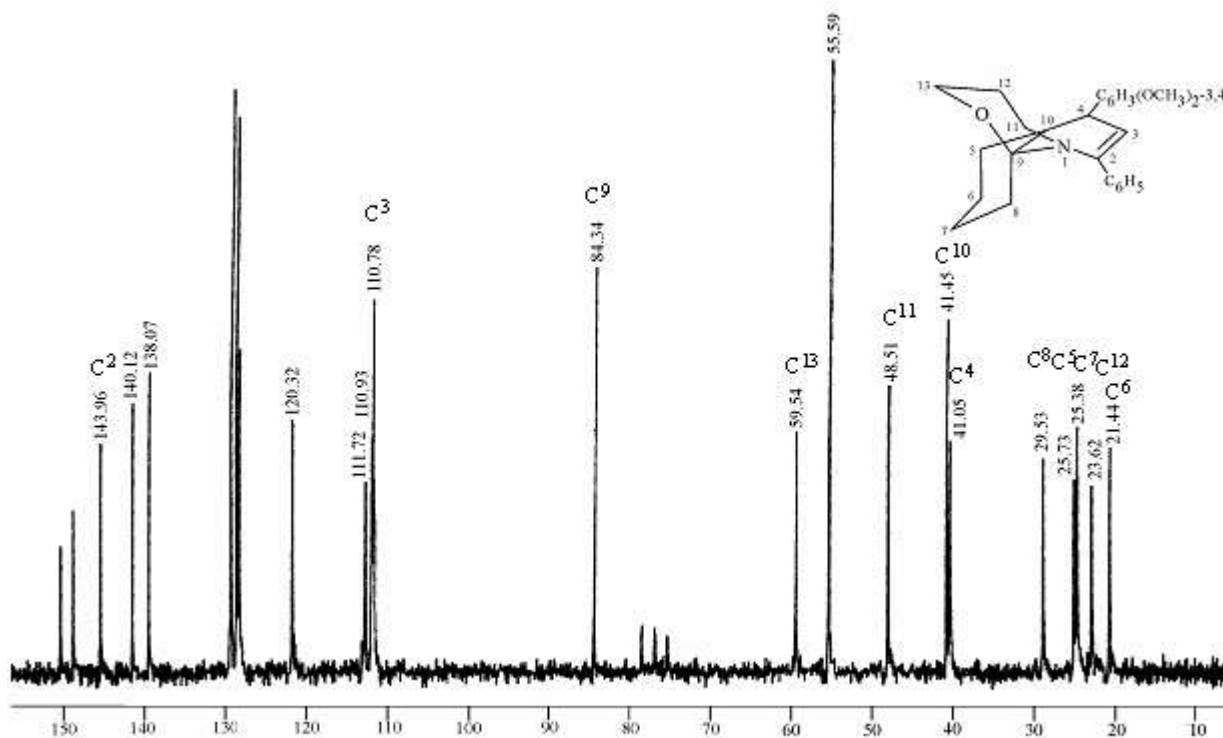
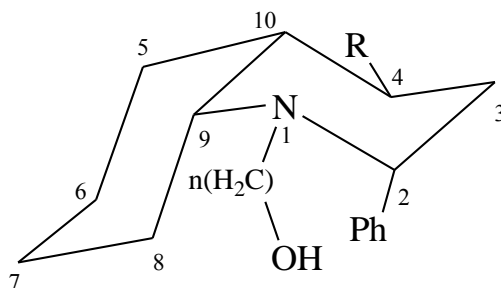


Рис. 4. ЯМР <sup>13</sup>C спектр 8-(3,4-диметоксифенил)-6-фенил-3,4,8,8а,9,10,11,12-октагидрооксазино [2,3-*j*]хинолина (**цис-6**). (Varian FT-80, CDCl<sub>3</sub>).

## 2. N-Оксиалкилпергидрохинолины



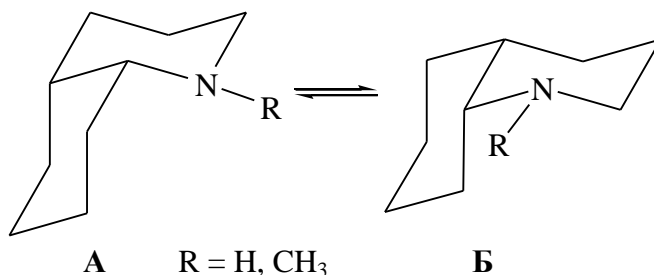
$n = 2$ :  $R = C_6H_5$  (**8**);  $R = C_6H_4(OCH_3)-4$  (**9**);  $n = 3$ :  $R = C_6H_5$  (**10**)

### 2.1. Спектры ЯМР $^{13}C$

Спектры ЯМР  $^{13}C$  (табл. 3) N-(2-оксиэтил)-2,4-дифенилпергидрохинолина **8** и N-(2-оксиэтил)-2-фенил-4-(4-метоксифенил)-пергидрохинолина **9** (рис. 5) содержат число сигналов соответствующее числу углеродных атомов в их молекулах. На основании off-резонанса установлено поглощение третичных атомов углерода  $C^2$ ,  $C^4$ ,  $C^9$  и  $C^{10}$  (51,03; 33,71; 47,13 и 46,07 м.д. для соед. **8** и 53,26; 35,96; 46,98 и 46,30 м.д. для соед. **9**). Интерпретация сигналов в высоких полях позволила определить тип сочленения циклов. Критерием сочленения карбо- и гетероциклов в N-замещенных пергидрохинолинах является сильнополюсный сигнал в области меньшей, чем 25 м.д. [4] за счет  $\gamma$ -гош эффекта аксиального заместителя. В спектрах соединения **8** имеется сигнал при 19,50 м.д. и соединения **9** при 19,57 м.д., что свидетельствует о *цис*-сочленении колец.

В спектре ЯМР  $^{13}C$  соединения **10** (рис. 6) наблюдается 12 сигналов алифатических атомов углерода, что подтверждает строение циклов аналогичное соединениям **8** и **9**.

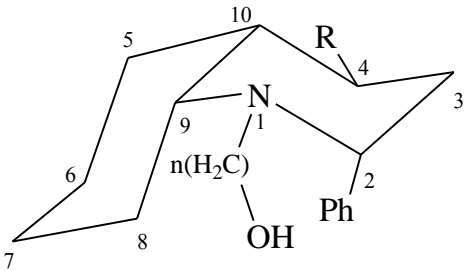
Конформационно подвижный *цис*-декагидрохинолин существует в виде двух конформаций - **A** и **B**, причем конформация **A** значительно преобладает (**A** : **B** = 9 : 1). Метилирование по атому азота смещает конформационное равновесие, и соотношение конформеров изменяется (**A** : **B** = 7 : 3) [5 – 10]:



Особенностью 1,2,4-замещенных декагидрохинолинов **8** – **10**, содержащих N-оксиалкильный заместитель является их стабилизация в конформации **B**. Сигналы атомов углерода  $C^2$ ,  $C^4$  и  $C^9$  свидетельствуют об аксиальной ориентации связи  $C^8-C^9$ , заместителя при атоме  $C^2$  и экваториальном расположении заместителя при атоме  $C^4$  по отношению к пиперидиновому циклу.

Таблица 3.

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C N-оксиалкилпергидрохинолинов 8 – 10



Соединение	Химические сдвиги ядер <sup>13</sup> C, δ м.д.											Другие сигналы
	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>1'</sup>	C <sup>2'</sup>	
<p><b>8</b></p>	51,03	33,61	33,71	28,67	19,50	26,07	24,17	47,13	46,07	49,39	61,10	-
<p><b>9</b></p>	53,26	33,80	35,96	28,72	19,57	26,09	24,82	46,98	46,30	48,46	61,05	OCH <sub>3</sub> - 54,89
<p><b>10</b></p>	53,63	33,79	35,96	28,21	19,84	26,35	25,11	47,43	46,19	48,38	63,86	C <sub>13</sub> -31,31

### 1.1.1. Примеры ЯМР-спектров

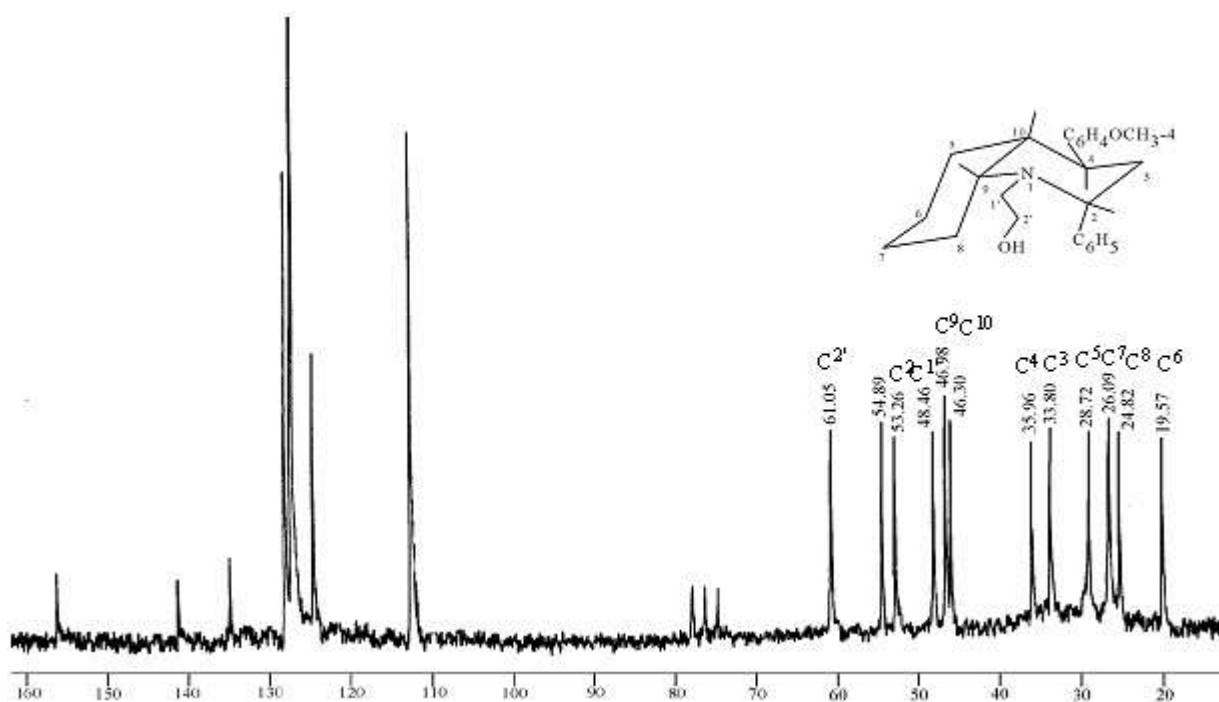


Рис. 5. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  N-(2-оксиэтил)-2-фенил-4-(4-метоксифенил)-пергидрохиолина (**9**) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ ).

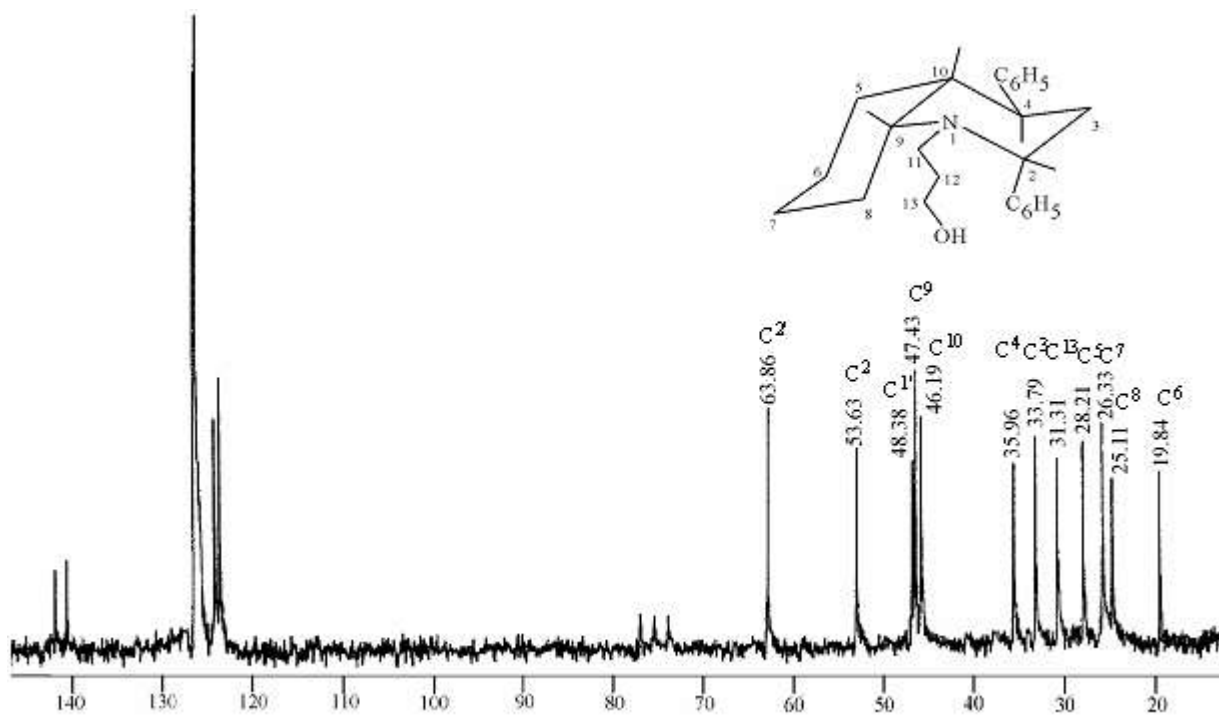


Рис. 6. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  N-(3-оксипропил)-2,4-дифенилпергидрохиолина (**10**) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ ).

## Литература

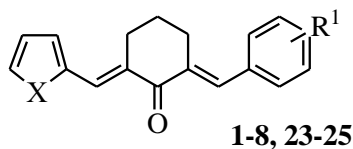
1. Голиков А.Г., Решетов П.В., Кривенько А.П., Сафонова А.А. Синтез и антихолинэстеразная активность N-оксиалкилзамещенных пиридиновых, гидрохинолиновых солей и их изомеров // Хим.-фарм. Журнал – 2005. – Т. 39. – № 9. – С. 23 – 25.
2. Ernest L. Eliel, Friedrich W. Vierhapper. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Saturated Heterocycles. IV. trans-Decahydroquinolines. // J. Org. Chem.- 1976.- Vol. 41, №2.- P. 199 - 208.
3. Jones A.J., Casy A.F., Mc Erlane K.M. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance: the Stereochemistry of 1,2- and 1,3-Dimethyl-4-phenylpiperidine Derivatives. // Can. J. Chem.- 1973.- Vol. 51.- P.1782 - 1789.
4. Friedrich W. Vierhapper, Ernest L. Eliel. Conformational Analysis. 33. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Saturated Heterocycles. 5. cis-Decahydroquinolines // J. Org. Chem.- 1977.- Vol. 42, №1.- P. 51 - 62.
5. Friedrich W. Vierhapper, Ernest L. Eliel. Conformational Analysis. 38. 8-tert-Butyl-trans-decahydroquinolines: C and H Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectra. The N - H Conformational Equilibrium. // J. Org. Chem.- 1979.-Vol. 44, №7.- P. 1081 - 1087.
6. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.- С. 363-365.
7. Booth H., Bostok A.H. Proton magnetic resonance studies of cyclic compounds. Part VIII. Conformation of cis- and trans-decahydroquinolines and their acyl derivatives // J. Chem. Soc.- Perkin 2.- 1972.- № 5.- P. 615-621.
8. Booth H., Griffiths D.V. Effect of N-alkylation on the position of conformational equilibrium in cis-decahydroquinoline // Chem. Comm.- 1973.- № 18.- P. 666-667.
9. Booth H., Griffiths D.V. Conformational equilibria in N-alkyl-cis-decahydroquinolines // J. Chem. Soc.- Perkin II.- 1975.- P. 111-115.
10. Гришина Г.В., Потапов В.М. Стереохимия декагидрохинолина и декагидрохинолона-4 // Химия гетероцикл. соедин.- 1987.- №5.- С.579-599.

А.П. Кривенько, Ю.А. Фомина, И.Э. Варшаломидзе  
**Глава 5. Спектральные характеристики  
диеноновых производных циклогексана,  
гексагидроиндазолов и триазолохиназолинов**

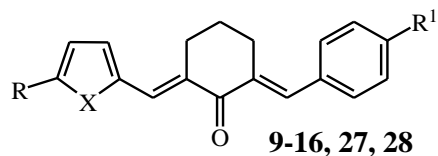
**Оглавление**

1. Кросс-сопряженные диеноновые производные циклогексана. 2-Арилметилен-6-гетарилметиленциклогексаноны ( <b>1-29</b> ) .....	191
1.1. ИК спектры.....	191
1.1.1. Примеры ИК спектров .....	194
1.2. Спектры ЯМР <sup>1</sup> H .....	195
1.2.1. Примеры ЯМР <sup>1</sup> H спектров .....	199
1.3. Рентгеноструктурный анализ циклогексадиенонов .....	200
2. NH-Гексагидроиндазолы ( <b>30-57</b> ), N-фенилгексагидроиндазолы ( <b>58-75</b> ), N-ацетилгексагидроиндазолы ( <b>76, 77</b> ) и N-малеинилгексагидроиндазолы ( <b>78-82</b> ) .....	202
2.1. ИК спектры.....	203
2.1.1. Примеры ИК спектров .....	208
2.2. Спектры ЯМР <sup>1</sup> H.....	209
2.2.1. Примеры ЯМР <sup>1</sup> H спектров .....	220
2.3. Спектры ЯМР <sup>13</sup> C.....	225
2.3.1. Примеры ЯМР <sup>13</sup> C спектров .....	226
2.4. Рентгеноструктурный анализ гексагидроиндазолов .....	227
3. Изомерные гексагидротриазолохиназолины <b>83-91</b> .....	228
3.1. Спектры ЯМР <sup>1</sup> H.....	228
3.1.1. Примеры ЯМР <sup>1</sup> H спектров .....	230
3.2. Спектры ЯМР <sup>13</sup> C.....	232
3.2.1. Примеры ЯМР <sup>13</sup> C спектров .....	232
Литература.....	233

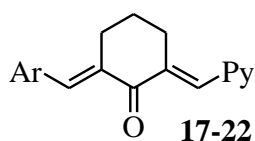
**1. Кросс-сопряженные диеноновые производные циклогексана.  
2-Арилметилен-6-гетарилметиленциклогексаноны (1-29) [1-5]**



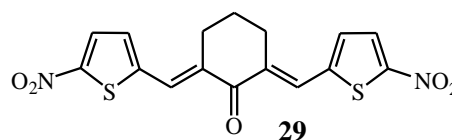
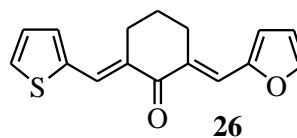
**X = O:** R<sup>1</sup> = H (1), 4-OMe (2), 4-NMe<sub>2</sub> (3), 4-Br (4), 4-NO<sub>2</sub> (5), 3-NO<sub>2</sub> (6), 2-Cl (7), 2-F (8);  
**X = S:** R<sup>1</sup> = 3-NO<sub>2</sub> (23), 2-Cl (24), 2-F (25)



**X = O, R = Me:** R<sup>1</sup> = H (9), 4-OMe (10), 4-NMe<sub>2</sub> (11), 4-Br (12), 3-NO<sub>2</sub> (13), 2-Cl (14);  
**R = NO<sub>2</sub>:** R<sup>1</sup> = H (15), 4-OMe (16);  
**X=S, R = NO<sub>2</sub>:** R<sup>1</sup> = H (27), 4-OMe (28)



**Ar = Ph:** Py = 2-Py (17), 3-Py (18);  
**Ar = Fu:** Py = 2-Py (19), 3-Py (20);  
**Ar = Th:** Py = 2-Py (21), 3-Py (22)



### 1.1. ИК-спектры

В ИК-спектрах полоса валентных колебаний карбонильной группы смещена в область низких частот вследствие сопряжения и проявляется в области 1664-1651 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания связи С=С отмечены в области 1610-1526 см<sup>-1</sup>. Их большая интенсивность по сравнению с поглощением связи С=О является аналитическим признаком S-цис-расположения карбонильной и виниленовой групп [6]. Наличие полос внеплоскостных деформационных колебаний связи С=СН при 968-984 см<sup>-1</sup> свидетельствует о E,E-конфигурации кетонов [3-5], при которой фурильный и арильный заместители находятся с карбонильной группой по разные стороны двойной связи. Полосы колебаний СН<sub>2</sub>-групп находятся при 2916-2961 см<sup>-1</sup> и 2855-2885 см<sup>-1</sup>, СН-связи ароматических колец в области 3082-3024 см<sup>-1</sup>.

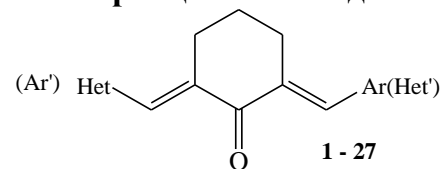
Колебания фрагмента =С-О-С= фуранового и С-S связи тиофенового циклов наблюдаются при 1044-1020 и 721-732 см<sup>-1</sup> соответственно, валентных колебаний пиридиновых колец в области 3082-3005 см<sup>-1</sup>.

Для 5-нитрофурил(тиенил)содержащих и нитроарилсодержащих кетонов характерны колебания нитрогруппы при 1528-1508 см<sup>-1</sup> (νNO<sub>2</sub>as) и 1354-1346 см<sup>-1</sup> (νNO<sub>2</sub>s), а для 6-арилметилен-2-(5-метилфурилметилен)-циклогексанонов – полоса деформационных колебаний метильной группы при 1485-1458 см<sup>-1</sup>.

ИК-спектры диенонов **1-27** приведены в таблице 1.1.1.

Таблица 1.1.1.

## ИК-спектры циклогексадиенонов



Соединение			Характеристические частоты, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$							
№	Ar'(Het)	Ar(Het')	C=O	C=C-Het, C=C-Ar	C=CH (внеплоск.)	=C-O-C= (Fu)	CH(Ar)или CH(Het)	CH <sub>2</sub>	C-S (Th)	Другие колебания
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>1</b>	Fu	Ph	1660	1580, 1568	984	1036	3076, 3056	2956, 2876	-	-
<b>2</b>	Fu	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1656	1596, 1528	982	1030	3070, 3036	2928, 2860	-	1258 (C-O-Me) 1460, 1364 ( $\delta$ Me)
<b>3</b>	Fu	4-NMe <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1652	1570, 1552	980	1028	3062, 3024	2924, 2870	-	1460, 1364 ( $\delta$ Me)
<b>4</b>	Fu	4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1664	1610, 1574	980	1028	3065, 3032	2920, 2868	-	628 (C-Br)
<b>5</b>	Fu	4-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1662	1592, 1573	980	1025	3080, 3052	2926, 2872	-	1510, 1346 (NO <sub>2</sub> )
<b>6</b>	Fu	3-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1656	1584, 1562	974	1020	3082, 3026	2948, 2860	-	1524, 1346 (NO <sub>2</sub> )
<b>7</b>	Fu	2-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1656	1580, 1556	982	1036	3076, 3035	2940, 2870	-	762 (C-Cl)
<b>8</b>	Fu	2-F- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1662	1582, 1570	972	1026	3068, 3036	2932, 2876	-	1105 (C-F)
<b>9</b>	5-Me-Fu	Ph	1655	1602, 1560	977	1036	3053, 3023	2955, 2872	-	1458, 1354 ( $\delta$ Me)
<b>10</b>	5-Me-Fu	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1656	1594, 1530	980	1030	3068, 3030	2916, 2860	-	1252 (C-O-Me) 1462, 1375 ( $\delta$ Me)
<b>11</b>	5-Me-Fu	4-NMe <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1651	1592, 1551	979	1030	3060, 3026	2925, 2855	-	1458, 1388 ( $\delta$ Me)
<b>12</b>	5-Me-Fu	4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1662	1603, 1587	968	1034	3066, 3028	2947, 2868	-	642 (C-Br) 1485, 1371 ( $\delta$ Me)



Продолжение табл. 1.1.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
13	5-Me-Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1656	1588, 1556	972	1044	3068, 3026	2948, 2860	-	1528,1346 (NO <sub>2</sub> ) 1480-1364 (δMe)
14	5-Me-Fu	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1656	1600, 1560	972	1024	3076, 3030	2948, 2862	-	776 (C-Cl) 1468,1370 (δMe)
15	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph	1662	1575, 1554	974	1020	3070, 3056	2952, 2878	-	1508,1348 (NO <sub>2</sub> )
16	5-NO <sub>2</sub> -Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1660	1608, 1566	976	1031	3065, 3026	2961, 2885	-	1510,1354 (NO <sub>2</sub> ) 1260 (C-OMe) 1471,1379 (δMe)
17	Ph	2-Py	1662	1608, 1576	966	-	3067-3007 (Ph+2-Py)	2939, 2864	-	-
18	Ph	3-Py	1663	1608, 1578	970	-	3082-3024 (Ph+3-Py)	2935, 2862	-	-
19	Fu	2-Py	1659	1610, 1583	962	1035	3075-3005 (2-Py)	2935, 2872	-	-
20	Fu	3-Py	1659	1603, 1566	981	1035	3055 (3-Py)	2935, 2868	-	-
21	Th	2-Py	1653	1598, 1582	956	-	3076 (2-Py)	2941, 2872	721	-
22	Th	3-Py	1655	1599, 1559	970	-	3082-3024 (3-Py)	2960, 2857	721	-
23	Th	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1655	1600, 1556	972	-	3157, 3080	2930, 2866	725	1524, 1346 (NO <sub>2</sub> )
24	Th	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1653	1596, 1557	970	-	3108, 3055	2935, 2862	723	770 (C-Cl)
25	Th	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1680	1605, 1573	980	-	3155, 3080	2933, 2865	735	1113 (C-F)
26	Th	Fu	1645	1589, 1543	968	1024	3115, 3075	2938, 2873	722	-
27	5-NO <sub>2</sub> -Th	Ph	1660	1595, 1572	974	-	3115, 3060	2930, 2900	731	1526, 1342 (NO <sub>2</sub> )
28	5-NO <sub>2</sub> -Th	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1655	1595, 1558	960	-	3113, 3043	2957, 2889	732	1521, 1339 (NO <sub>2</sub> ) 1256 (C-OMe)
29	5-NO <sub>2</sub> -Th	5-NO <sub>2</sub> -Th	1662	1589	941	-	3113	2953, 2870	731	1519, 1334 (NO <sub>2</sub> )

### 1.1.1. Примеры ИК спектров

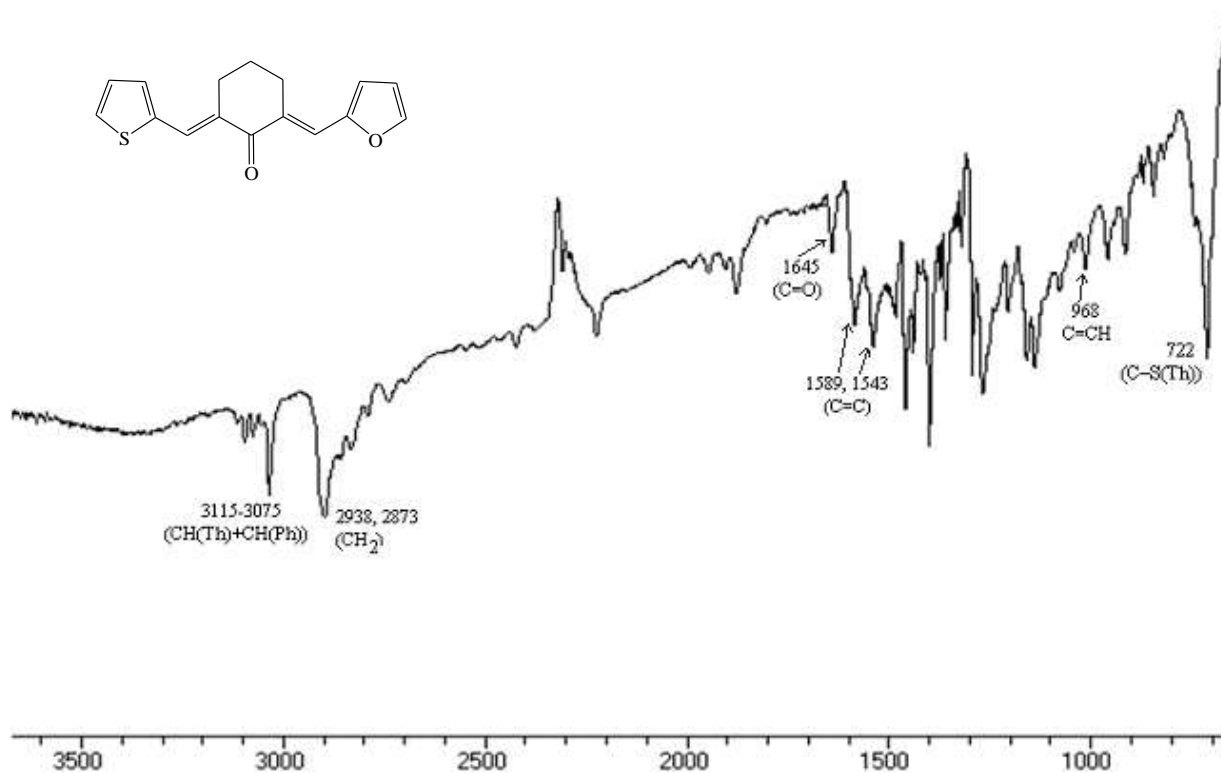


Рис. 1.1.1.1. ИК-спектр 2-тиенилметилен-6-фурилметиленциклогексанона (26)  
(ИК-Фурье-спектрометр ФСМ-1201 (тонкий слой: вазелиновое масло, гексахлорбутadiен))

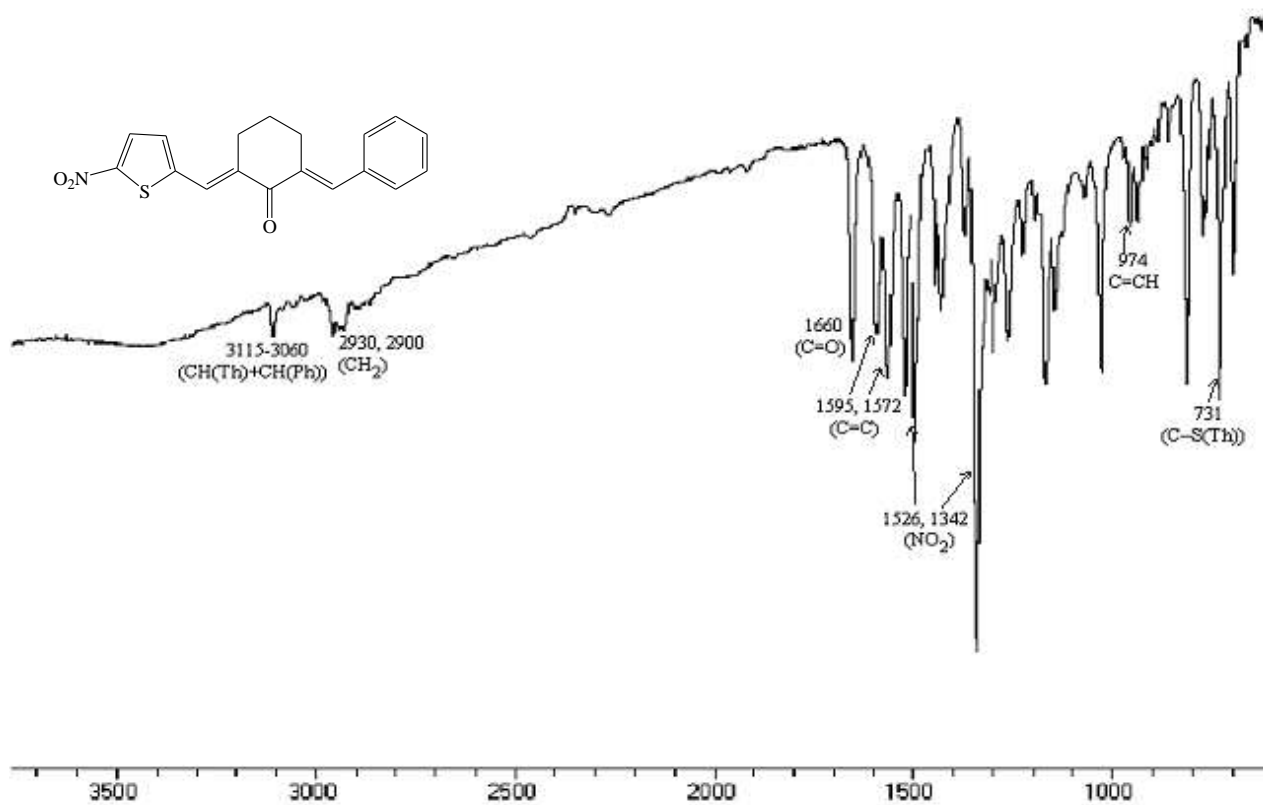


Рис. 1.1.1.2. ИК-спектр 2-(5-нитротиенилметилен)-6-бензилиденциклогексанона (27)  
(ИК-Фурье-спектрометр ФСМ-1201 (тонкий слой: вазелиновое масло, гексахлорбутadiен))

## 1.2. ЯМР <sup>1</sup>H-спектры

Химические сдвиги сигналов лиденых протонов =CH-Ar и =CH-Het в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H близки. Однако можно отметить небольшое смещение сигналов =CH-Ar в сильное поле до 7.36 - 7.58 м.д. при наличии в ароматическом кольце электронодонорных групп 4-OMe и 4-NMe<sub>2</sub> (соединения **2, 3, 10, 11**) по сравнению с сигналом незамещенного в бензольном кольце диенона **1**. Присутствие электроноакцепторных заместителей (4-NO<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 2-Cl, 2-F) в бензольном ядре вызывает смещение сигнала в слабое поле до 7.70 - 7.79 м.д. Наличие донорной 5-метильной группы в фурановом фрагменте обуславливает смещение сигнала =CH-Het в сильное поле до 7.50 - 7.52 м.д. Акцепторная 5-NO<sub>2</sub>-группа смещает данный сигнал в слабopольную область до 7.74 м.д. Сигналы протонов алицикла наблюдаются в сильном поле (1.61-1.96 м.д., 2H при C<sup>4</sup>; 2.30-3.25 м.д. 4H при C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>).

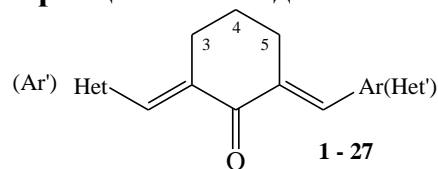
ЯМР<sup>1</sup>H-Спектры диенонов **17-22** содержат сигналы алифатических (1.64-1.92 м.д.), пиридилметиленовых (7.60 - 7.68 м.д.), арилметиленовых (7.74-7.75 м.д.), фурилметиленовых (7.62-7.64 м.д.) протонов. Сигнал Th-CH= тиенилиденсодержащих диенонов **21-29** сильно смещен в слабое поле до 7.95-8.01 м.д..

Для протонов пиридинового цикла наблюдается существенное смещение сигнала в слабое поле (8.48-8.68 м.д.), что объясняется электроноакцепторным влиянием гетероатома. В ряде случаев сигналы протонов пиридинового, бензольного и тиофенового колец накладываются, образуя сложноразделимый мультиплет.

Сигналы винильных протонов, проявляющиеся при 7.38-7.84 м.д. характерны для *E*-изомеров моно- и диенонов, тогда как сигналы протонов *Z*-изомеров сдвинуты в сильное поле (6.5-6.9 м.д.) [7]. Спектральные данные (7.50-8.02 м.д.) свидетельствуют в пользу *E,E*-конфигурации диенонов **1-29**.

ЯМР<sup>1</sup>H-Спектры приведены в таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1.

ЯМР  $^1\text{H}$  – спектры циклогексадиенонов ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.)

Соединение			$\text{H}^4$ (2H,м)	$\text{H}^3, \text{H}^5$ (4H,м)	$=\text{CH}-\text{Ar}(\text{Het}')$ (1H,с) $=\text{CH}-\text{Het}$ (1H,с)	H (Ar) или H (Het')	H (Het) или H (Ar')	Сигналы других протонов
№	Ar' (Het)	Ar (Het')						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>1</b>	Fu	Ph	1.85	2.75-3.00	7.62, 7.68	7.40 (5H,м)	6.55 (1H,м) 6.75 (1H,м)	-
<b>2</b>	Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.85	2.75-3.00	7.58, 7.68	6.90 (2H,м) 7.42 (2H,м)	6.55 (1H,м) 6.70 (1H,м) 7.40 (1H,м)	3.85 (3H,с) Me
<b>3</b>	Fu	4-NMe <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.85	2.75-2.95	7.48, 7.70	6.75 (2H,д) 7.50 (2H,д)	6.55 (1H,м) 6.70 (1H,м) 7.40 (1H,м)	2.98 (6H,с) NMe <sub>2</sub>
<b>4</b>	Fu	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.85	2.75-3.00	7.58, 7.68	7.38 (2H,д) 7.55 (2H,д)	6.55 (1H,м) 6.70 (1H,м) 7.40 (1H,м)	-
<b>5</b>	Fu	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.85	2.75-3.10	7.70*	7.85 (1H,д) 7.70 (1H,м) 8.20 (1H,д) 8.30 (1H,с)	6.60 (1H,м) 6.80 (1H,м) 7.45 (1H,м)	-
<b>7</b>	Fu	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.85	2.75-3.10	7.70*	7.30 (4H,м)	6.60 (1H,м) 6.80 (1H,м) 7.45 (1H,м)	-
<b>8</b>	Fu	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.75	2.30-3.05	7.70*	7.35 (4H,м)	6.60 (1H,м) 6.80 (1H,м) 7.40 (1H,м)	-

Продолжение табл. 1.2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	5-Me-Fu	4-NMe <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.80	2.82-2.90	7.50	6.66 (2H,д) 7.39 (2H,д)	6.07 (1H,м) 6.49 (1H,м)	2.33 (3H,с) Me 2.97 (6H,с) NMe <sub>2</sub>
12	5-Me-Fu	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.74	2.74-3.02	7.64, 7.52	7.49 (2H,д) 7.24 (2H,д)	6.09 (1H,м) 6.53 (1H,м)	2.33 (3H,с) Me
13	5-Me-Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.81	2.79-3.04	7.72, 7.51	7.60-7.73 (2H,м) 8.08 (1H,д) 8.22 (1H,с)	6.11 (1H,м) 6.61 (1H,м)	2.34 (3H,с) Me
14	5-Me-Fu	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.74	2.57-2.96	7.79, 7.50	7.22 (4H,м)	6.05 (1H,м) 6.54 (1H,м)	2.30 (3H,с) Me
15	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph	1.81	2.79-3.16	7.68	7.42 (5H,м)	6.80 (1H,м) 7.42 (1H,м)	
16	5-NO <sub>2</sub> -Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.83	2.82-3.25	7.37, 7.74	6.89 (2H,д) 7.41 (2H,д)	6.75 (1H,д) 7.42 (1H,д)	3.80 (3H,с) Me
17	Ph	2-Py	1.75	2.89, 3.24	7.60, 7.75	7.36-7.39* (2H,м) 7.57 (1H,м) 8.65 (1H,д)	7.36-7.39* (5H,м)	-
18	Ph	3-Py	1.68-1.92	2.82-2.97	7.68, 7.76	7.27-7.66* (2H,м) 8.48 (1H,д) 8.68 (1H,с)	7.27-7.66* (5H,м)	-
19	Fu	2-Py	1.81	2.90, 3.23	7.62, 7.64	7.31-7.77 (3H,м) 8.62 (1H,д)	6.48 (1H,м) 6.64 (1H,м) 7.15 (1H,м)	-
20	Fu	3-Py	1.64-1.92	2.75-3.03	7.64*	7.52 (2H,м) 8.47 (1H,м) 8.63 (1H,с)	6.48 (1H,м) 6.62 (1H,м) 7.26 (1H,м)	-
21	Th	2-Py	1.85	2.87, 3.25	7.95, 7.66	7.05-7.60* (3H,м) 8.65 (1H,д)	7.05-7.60* (3H,м)	-
22	Th	3-Py	1.76-1.90	2.78-2.93	7.96, 7.65	7.09-7.68* (2H,м) 8.48 (1H,д) 8.62 (1H,с)	7.09-7.68* (3H,м)	-

Продолжение табл. 1.2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	Th	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.88-1.94	2.89-2.96	7.79, 8.02	7.41 (1H,м) 7.72 (1H,д) 8.18 (1H,д) 8.28 (1H,с)	7.16 (1H,м) 7.56-7.78 (2H,м)	-
24	Th	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.58-2.01	2.73-3.06	7.98, 8.01	7.14-7.52 (4H,м)	7.52-7.62 (3H, м)	-
25	Th	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.62-1.99	2.88-2.94	7.96, 8.01	7.07-7.24 (4H,м)	7.29-7.51 (3H,м)	-
26	Th	Fu	1.88-1.95	2.89-3.03	7.55, 8.02	6.50 (1H,м) 6.67 (1H,д) 7.36 (1H,д)	7.13 (1H,м) 7.52 (1H,д) 7.55 (1H,уш.с)	-
27	5-NO <sub>2</sub> - Th	Ph	1.83-1.94	2.89-2.95	7.82*	7.34-7.45 (5H,м)	7.24 (1H,д) 7.92 (1H,д)	-
28	5-NO <sub>2</sub> - Th	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.91-1.94	2.90-2.96	7.79, 7.82	6.94 (2H,д) 7.45 (2H,д)	7.24 (1H,д) 7.92 (1H,д)	3.85 (3H,с) Me
29	5-NO <sub>2</sub> - Th	5-NO <sub>2</sub> -Th	2.04-2.09	2.95-2.98	7.83	7.27 (1H,д) 7.93 (1H,д)	7.27 (1H,д) 7.93 (1H,д)	-

### 1.2.1. Примеры ЯМР $^1\text{H}$ спектров

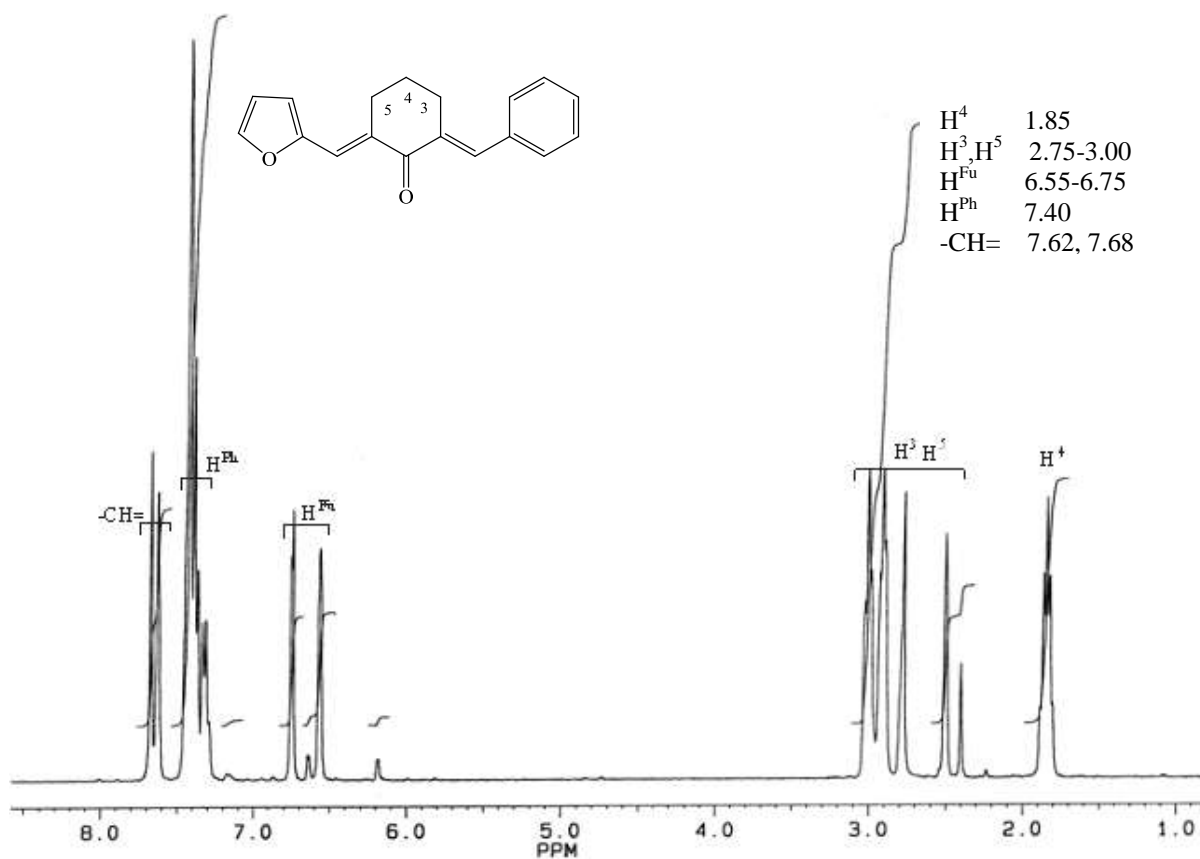


Рис. 1.2.1.1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2-фенилметилен-6-фурилметиленциклогексанона (1) (Bruker AC-300, D<sub>6</sub>-DMCO)

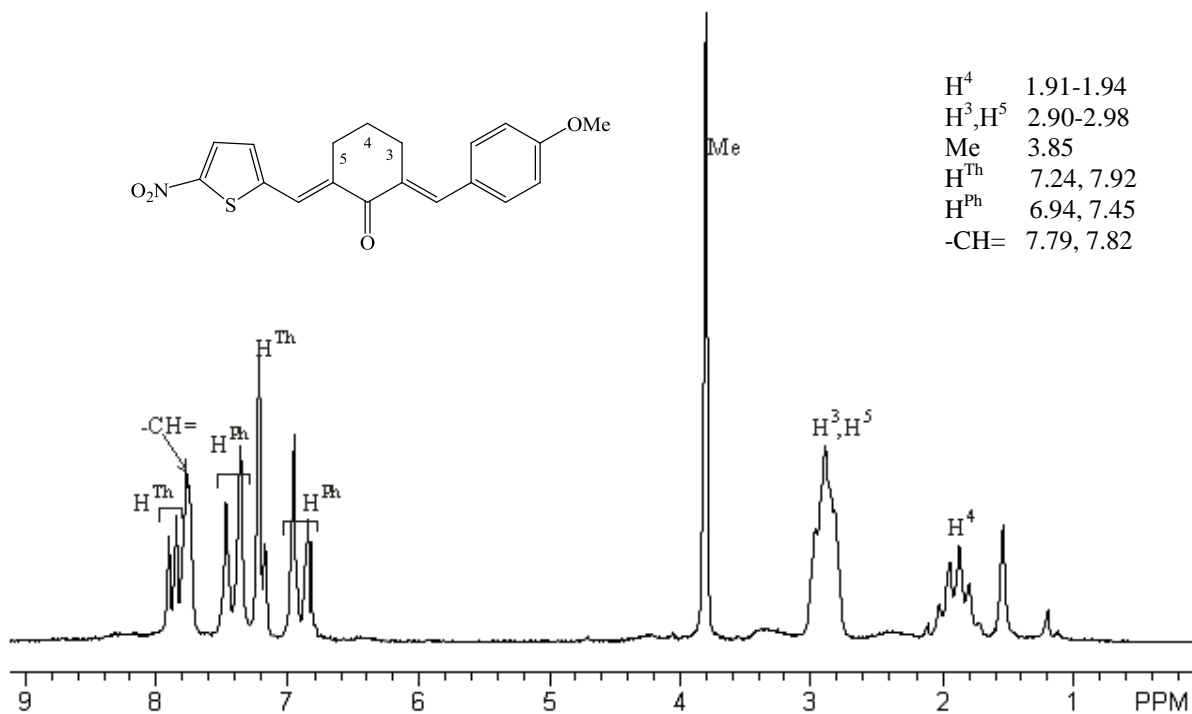


Рис. 1.2.1.2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2-(5-нитротиенилметилен)-6-(4-метоксифенилметилен)циклогексана (28) (Bruker AC-400, CDCl<sub>3</sub>)

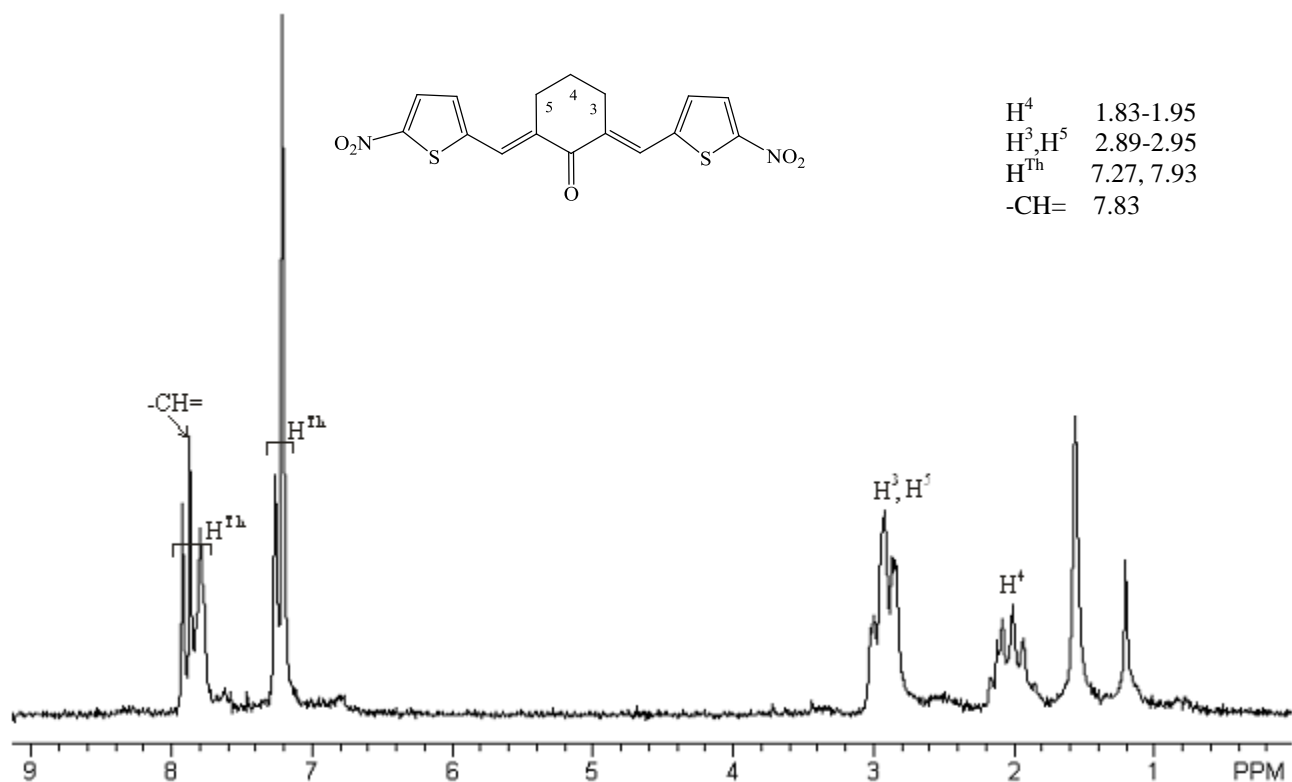


Рис. 1.2.1.3. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H 2,6-бис-(5-нитротиенилметилен)циклогексанона (29)  
(Brucker AC-400, CDCl<sub>3</sub>)

### 1.3. Рентгеноструктурный анализ циклогексадиенонов

Спектральные данные циклогексадиенонов согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Методом РСтА было исследовано несколько представителей ряда несимметричных диенонов, различающихся илиденowymi фрагментами, – 6-бензилиден-2-фурилметиленциклогексанон (рис. 1.3.1.), 2-(2-пиридилметилен)-6-фенилметиленциклогексанон (рис. 1.3.2.) и 2-(2-тиенилметилен)-6-(2-фурилметилен)циклогексанон (рис. 1.3.3.) и выявлены их конформационные особенности.

По данным РСтА (нумерация автономная) [8] установлено, что в молекуле соединения **1** циклогексанный фрагмент неплоский, с выходом атома С(8) на 0,628 Å из среднеквадратичной плоскости С(7)-С(6)-С(11)-С(10)-С(9) при максимальном отклонении от нее у С(10) только на 0.067 Å. Фурановый цикл и бензольное кольцо практически плоские. максимальное отклонение от среднеквадратичных плоскостей достигают соответственно 0.006 Å у О(1) и 0.017 Å у С(18) (рис. 1.3.1.).



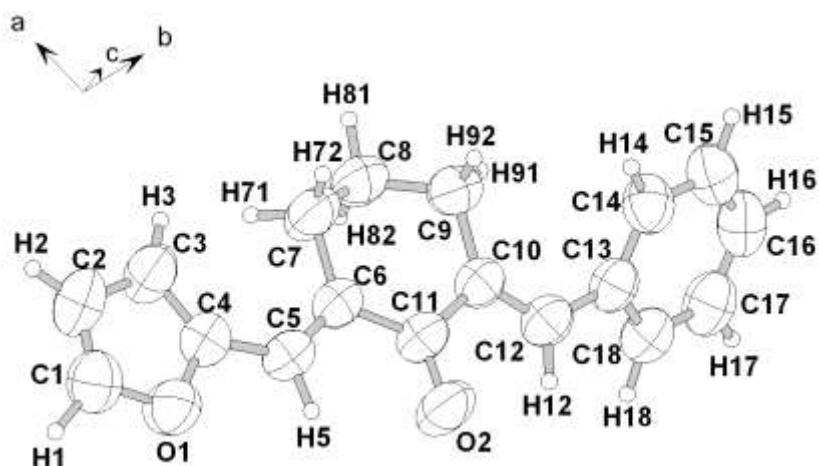


Рис. 1.3.1. Общий вид молекулы 6-фенилметилен-2-фурилметиленциклогексана (1)

Фурилметиленовый заместитель имеет S-цис-конфигурацию и расположен с карбонильной группой в одной плоскости. Длина связи C(4)-C(5) равна 1.444(2) Å, что свидетельствует о сопряжении в системе фурановый цикл-C(5)=C(6). Бензольное кольцо и связь C(10)=C(12) некопланарны (торсионный угол C(10)-C(12)-C(13)-C(14) составляет 36.3(2)°, связь C(12)-C(13) равна 1.466(2) Å, что характеризует неполное сопряжение в фенилметиленовом фрагменте. Фурановый цикл и циклогексановое кольцо практически копланарны (двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями O(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4) и C(7)-C(6)-C(11)-C(10)-C(9) равен 2.8(1)°, что приводит к короткому контакту H<sup>3</sup>...H<sup>71</sup> 2.12(3) Å (удвоенный ван-дер-ваальсов радиус водорода 2.4 Å). Угол 46.34(6)° между ароматическим и циклогексановым ядрами может быть обусловлен снятием стерического напряжения для контактов H(91)...H(14) и H(12)...H(18), соответствующие длины которых – 2.42(3) и 2.46(3) Å – благодаря развороту колец имеют нормальные значения. Аналогичная ситуация наблюдается в структуре 2,6-дифенилметиленциклогексана [9].

По данным РСтА 2-(2-пиридилметилен)-6-фенилметиленциклогексана (17), 2-пиридиновый цикл и связь C(6)-C(14) (нумерация автономная) не лежат в одной плоскости (торсионный угол C(6)-C(14)-C(15)-N(1) равен 21.2°), однако отклонение фенильного заместителя от плоскости C=C-C=O несколько больше (угол C(2)-C(7)-C(8)-C(9) и составляет 28.9°) (рис. 1.3.2.).

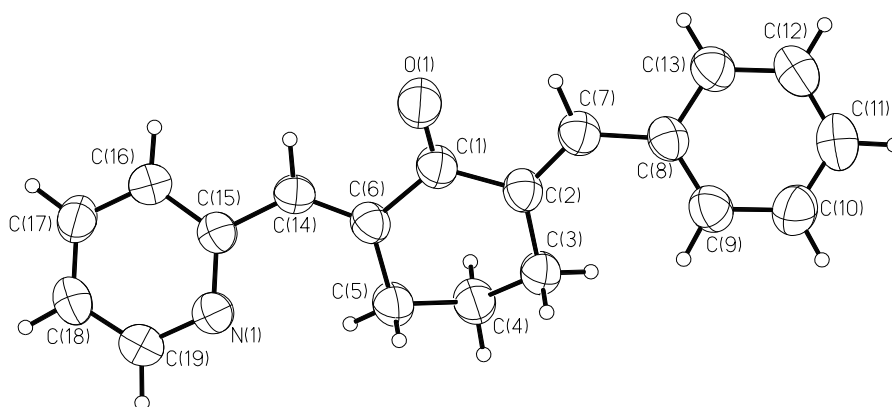


Рис. 1.3.2. Общий вид молекулы 2-(2-пиридилметилен)-6-фенилметиленциклогексана (17).

Молекула 2-(2-тиенилметилен)-6-(2-фурилметилен)циклогексана (26) по данным РСтА построена аналогично 6-фенилметилен-2-фурилметиленциклогексану. Тиенилметиленовый фрагмент также как и фурилметиленовый являются плоскими. Двугранные углы C(2)-C(7)-C(8)-C(9) и C(6)-C(12)-C(13)-O(2) равны соответственно 177.9 и 177.4 (рис. 1.3.3.).

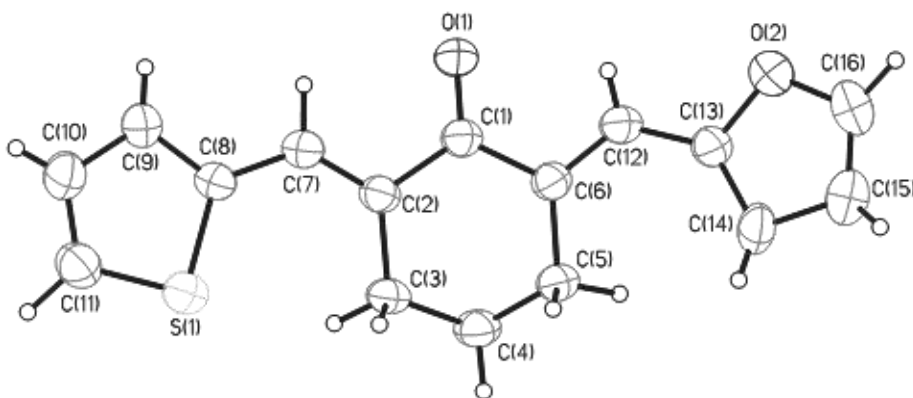
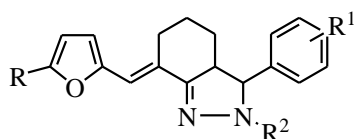


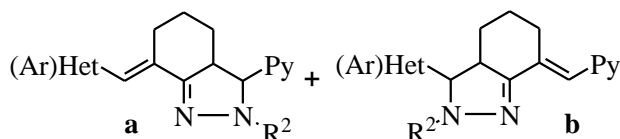
Рис. 1.3.3. Общий вид молекулы 2-(2-тиенилметилен)-6-(2-фурилметилен)циклогексанона (26).

## 2. NH-Гексагидроиндазолы (30-57), N-фенилгексагидроиндазолы (58-75), N-ацетилгексагидроиндазолы (76, 77) и N-малеинилгексагидроиндазолы (78-82) [10-17]



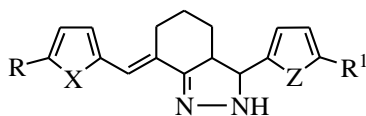
30-39, 40, 41, 58-66

R = H, R<sup>2</sup> = H: R<sup>1</sup> = H (30), 4-OMe (31), 4-NMe<sub>2</sub> (32), 4-Br (33), 4-NO<sub>2</sub> (34), 3-NO<sub>2</sub> (35), 2-Cl (36), 2-F (37);  
 R = Me, R<sup>2</sup> = H: R<sup>1</sup> = H (38), 3-NO<sub>2</sub> (39);  
 R = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H: R<sup>1</sup> = H (40), 4-OMe (42);  
 R = H, R<sup>2</sup> = Ph: R<sup>1</sup> = H (58), 4-OMe (59), 4-Br (60), 3-NO<sub>2</sub> (61), 2-Cl (62), 2-F (63);  
 R = Me, R<sup>2</sup> = Ph: R<sup>1</sup> = H (64), 3-NO<sub>2</sub> (65);  
 R = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Ph: R<sup>1</sup> = H (66)



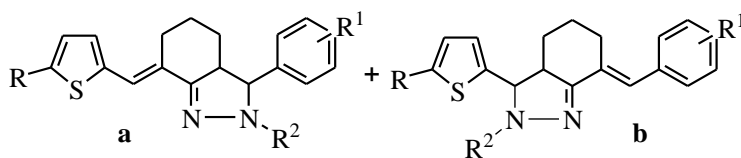
43-48, 67-72

Ar(Het) = Ph, R<sup>2</sup> = H: Py = 2-Py (43), 3-Py (44);  
 Ar(Het) = Th, R<sup>2</sup> = H: Py = 2-Py (45), 3-Py (46);  
 Ar(Het) = Fu, R<sup>2</sup> = H: Py = 2-Py (47), 3-Py (48);  
 Ar(Het) = Ph, R<sup>2</sup> = Ph: Py = 2-Py (67), 3-Py (68);  
 Ar(Het) = Th, R<sup>2</sup> = Ph: Py = 2-Py (69), 3-Py (70);  
 Ar(Het) = Fu, R<sup>2</sup> = Ph: Py = 2-Py (71), 3-Py (72)



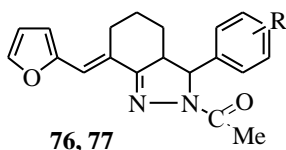
42, 54, 57

X = Z = O, R = R<sup>1</sup> = H (42);  
 X = S, Z = O, R = R<sup>1</sup> = H (54);  
 X = Z = S, R = R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub> (57)



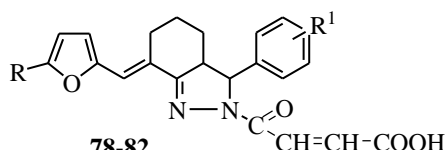
49-53, 55, 56, 73-75

R = H, R<sup>2</sup> = H: R<sup>1</sup> = H (49), 4-OMe (50), 3-NO<sub>2</sub> (51), 2-Cl (52), 2-F (53);  
 R = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H: R<sup>1</sup> = H (55), 4-OMe (56);  
 R = H, R<sup>2</sup> = Ph: R<sup>1</sup> = H (73), 4-OMe (74), 3-NO<sub>2</sub> (75)



76, 77

R = H (76), 3-NO<sub>2</sub> (77)



78-82

R = H: R<sup>1</sup> = H (78), 4-OMe (79), 3-NO<sub>2</sub> (80);  
 R = NO<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = H (81), 4-OMe (82)

## 2.1 ИК-спектры

В ИК-спектрах транс-гексагидроиндазолов **30-56** содержатся полосы валентных колебаний NH группы ( $3352-3235\text{ см}^{-1}$ ), сопряженной системы связей  $C=C-C=N$  ( $1618-1520\text{ см}^{-1}$ ),  $CH_2$ -групп циклогексанового фрагмента ( $2956-2920\text{ см}^{-1}$  ( $\nu CH_{2as}$ ),  $2873-2844\text{ см}^{-1}$  ( $\nu CH_{2s}$ )), колебания ароматического кольца в области  $3082-3020\text{ см}^{-1}$  (соед. **30-41**, **43-44**, **55**, **56**), фуранового ( $1036-1016\text{ см}^{-1}$  ( $=C-O-C=$ )) (соед. **30-42**, **47**, **48**, **54**) и тиюфенового ( $721-715\text{ см}^{-1}$  ( $C-S$ )) (соед. **45**, **46**, **49-57**) циклов.

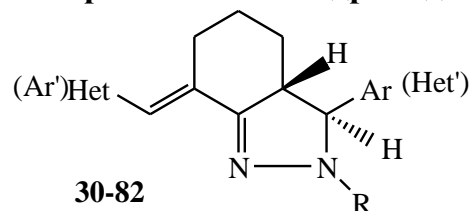
Колебания пиридиновых фрагментов для гексагидроиндазолов **43-48** проявляются в области  $3090-3018\text{ см}^{-1}$  и для соединений **43-44** сливаются с полосами поглощения ароматического кольца. В спектрах соединений **34**, **35**, **40-42**, **55-57** присутствует интенсивная полоса колебаний нитрогруппы ( $1530-1514\text{ см}^{-1}$ ). Вторичная аминогруппа для соединений **30-42**, **47**, **48** проявляется одной узкой полосой при  $3348-3235\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах 2-ацетилгексагидроиндазолов **76-77** содержится интенсивная полоса колебаний амидной  $C=O$  группы в области  $1668-1667\text{ см}^{-1}$ . Для N-малеинилгексагидроиндазолов **78-82** полоса валентных колебаний амидной  $C=O$  группы батохромно смещена в область  $1625-1616\text{ см}^{-1}$  вследствие сопряжения. Колебания карбоксильной группы наблюдаются при  $1718-1709\text{ см}^{-1}$  ( $C=O$ ),  $2297-2264\text{ см}^{-1}$  (ОН-группа).

ИК-спектры гексагидроиндазолов **30-57**, N-фенилгексагидроиндазолов **58-75**, N-ацетилгексагидроиндазолов **76-77** и N-малеинилгексагидроиндазолов **78-82** представлены в таблице 2.1.1.

Таблица 2.1.1.

## ИК-спектры N-R-гексагидроиндазолов




Соединение				Характеристические частоты, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$					
№	Ar'(Het)	Ar(Het')	R	C=C-C=N	CH <sub>2</sub>	CH (Ar), CH (Het)	=C-O-C= (Fu)	NH	Другие колебания
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>30</b>	Fu	Ph	H	1612-1552	2932, 2860	3040, 3028	1020	3344	-
<b>31</b>	Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1612-1558	2944, 2856	3038, 3020	1036	3320	1456 ( $\delta$ Me) 1252 (C-O-Me)
<b>32</b>	Fu	4-NMe <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1614-1520	2920, 2852	3048, 3026	1016	3300	1460 ( $\delta$ Me)
<b>33</b>	Fu	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1594-1548	2928, 2860	3072, 3064	1032	3324	628 (C-Br)
<b>34</b>	Fu	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1598-1544	2940, 2860	3062, 3024	1022	3328	1514, 1342(NO <sub>2</sub> )
<b>35</b>	Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1614-1558	2952-2860	3044, 3024	1036	3328	1528, 1352(NO <sub>2</sub> )
<b>36</b>	Fu	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1572-1556	2940, 2860	3050, 3028	1016	3296	756 (C-Cl)
<b>37</b>	Fu	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1586-1532	2932, 2864	3048, 3030	1016	3272	1106 (C-F)
<b>38</b>	5-Me-Fu	Ph	H	1601-1555	2936, 2858	3084, 3030	1024	3345	1454 ( $\delta$ Me)
<b>39</b>	5-Me-Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1576-1560	2956, 2860	3044, 3026	1028	3324	1480 ( $\delta$ Me) 1528, 1350(NO <sub>2</sub> )
<b>40</b>	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph	H	1620-1550	2928, 2844	3080, 3064	1016	3340	1528, 1354(NO <sub>2</sub> )
<b>41</b>	5-NO <sub>2</sub> -Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1610-1561	2938, 2873	3082, 3060	1034	3333	1500, 1354(NO <sub>2</sub> ) 1257 (C-O-Me) 1474 ( $\delta$ Me)
<b>42</b>	5-NO <sub>2</sub> -Fu	5-NO <sub>2</sub> -Fu	H	1592-1536	2952, 2876	-	1036	3348	1532, 1500(NO <sub>2</sub> )
<b>43a,</b> <b>43b</b>	Ph (2-Py)	2-Py (Ph)	H	1591-1568	2920, 2856	3084-3026 (Ph+2-Py)	-	3308, 3250	-

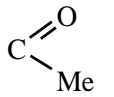
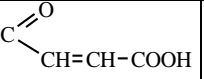
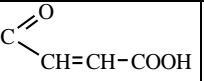
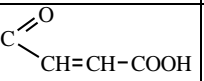
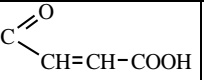
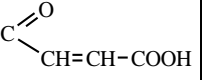
Продолжение табл. 2.1.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>44a,</b> <b>44b</b>	Ph (3-Py)	3-Py (Ph)	H	1618-1560	2918, 2855	3084-3028 (Ph+3-Py)	-	3254, 3302	-
<b>45a,</b> <b>45b</b>	Th (2-Py)	2-Py (Th)	H	1616-1566	2936, 2858	3066,3050 CH(Py)	-	3308, 3250	721 (C-S)
<b>46a,</b> <b>46b</b>	Th (3-Py)	3-Py (Th)	H	1616-1571	2918, 2855	3082, 3071 (3-Py)	-	3308*	715 (C-S)
<b>47</b>	Fu	2-Py	H	1614-1568	2926, 2866	3059, 3018 (2-Py)	1026	3235	-
<b>48</b>	Fu	3-Py	H	1618-1551	2928, 2868	3053, 3034 (3-Py)	1032	3266	-
<b>49a,</b> <b>49b</b>	Th (Ph)	Ph (Th)	H	1616-1600	2940, 2854	3103-3026 (Th+Ph)	-	3314*	748-698 (C-S)
<b>50a,</b> <b>50b</b>	Th (4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (Th)	H	1616-1586	2937, 2851	3105-3004 (Th+Ph)	-	3310*	721-700 (C-S) 1466 (δMe) 1250 (O-Me)
<b>51a,</b> <b>51b</b>	Th (3-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (Th)	H	1612-1583	2942, 2860	3107-3065 (Th+Ph)	-	3269*	738-701 (C-S) 1530, 1346 (NO <sub>2</sub> )
<b>52a,</b> <b>52b</b>	Th	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1616-1596	2940, 2855	3105-3022 (Th+Ph)	-	3340	721-700 (C-S)
<b>53a,</b> <b>53b</b>	Th	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1618-1588	2934, 2862	3116-3018 (Th+Ph)	-	3352	725-700 (C-S)
<b>54a,</b> <b>54b</b>	Th (Fu)	Fu (Th)	H	1618-1560	2939, 2864	3113-3067 (Th+Fu)	1036	3342, 3277	758-721 (C-S)
<b>55a,</b> <b>55b</b>	5-NO <sub>2</sub> -Th (Ph)	Ph (5-NO <sub>2</sub> -Th)	H	1616-1576	2935, 2866	3114-3028 (Th+Ph)	-	3342, 3264	731-702 (C-S) 1539, 1328 (NO <sub>2</sub> )
<b>56a,</b> <b>56b</b>	5-NO <sub>2</sub> -Th (4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (5-NO <sub>2</sub> -Th)	H	1614-1580	2933, 2866	3103-3000 (Th+Ph)	-	3350*	732-706 (C-S) 1516, 1342 (NO <sub>2</sub> ) 1253 (C-O-Me) 1481 (δMe)
<b>57</b>	5-NO <sub>2</sub> -Th	5-NO <sub>2</sub> -Th	H	1618-1535	2939, 2868	3100	-	3336*	731-711 (C-S) 1535, 1331 (NO <sub>2</sub> )

Продолжение табл. 2.1.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
58	Fu	Ph	Ph	1598-1518	2940, 2864	3080, 3052	1028	-	-
59	Fu	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1598-1550	2932, 2860	3032, 3024	1032	-	1466 (δMe) 1250 (O-Me)
60	Fu	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1594-1516	2940, 2860	3036, 3028	1032	-	628 (C-Br)
61	Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1598-1544	2940, 2864	3084, 3026	1036	-	1528, 1352 (NO <sub>2</sub> )
62	Fu	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1596-1526	2936, 2864	3072, 3045	1032	-	732 (C-Cl)
63	Fu	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1596-1536	2936, 2860	3052, 3036	1020	-	1116 (C-F)
64	5-Me-Fu	Ph	Ph	1596-1524	2936, 2850	3060, 3040	1032	-	1482 (δCH <sub>3</sub> )
65	5-Me-Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1596-1544	2936, 2864	3084, 3056	1036	-	1460 (δCH <sub>3</sub> ) 1530, 1352 (NO <sub>2</sub> )
66	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph	Ph	1596-1522	2945, 2875	3082, 3060	1016	-	1524, 1350 (NO <sub>2</sub> )
67a, 67b	Ph (2-Py)	2-Py (Ph)	Ph	1592-1561	2924, 2858	3090-3020 (2-Py+Ph)	-	-	-
68a, 68b	Ph (3-Py)	3-Py (Ph)	Ph	1597-1541	2925, 2855	3080-3027 (3-Py+Ph)	-	-	-
69a, 69b	Th (3-Py)	3-Py (Ph)	Ph	1610-1575	2939, 2857	3094-3030 (3-Py+Ph)	-	-	748 (C-S)
70	Th	2-Py	Ph	1610-1564	2924, 2857	3065-3019 (2-Py+Ph)	-	-	754 (C-S)
71	Fu	2-Py	Ph	1597-1541	2925, 2855	3080-3027 (2-Py+Ph)	1020	-	-
72	Fu	3-Py	Ph	1596-1542	2930, 2856	3090-3028 (3-Py+Ph)	1024	-	-
73	Th	Ph	Ph	1602-1558	2939, 2866	3080-3028 (Th+Ph)	-	-	-
74	Th	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1595-1558	2943, 2854	3065-3022 (Th+Ph)	-	-	1460 (δMe) 1253 (O-Me)
75	Th	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	1597-1558	29360, 2860	3097-3028 (Th+Ph)	-	-	1508, 1340 (NO <sub>2</sub> )
76	Fu	Ph		1629-1552	2958, 2878	3059, 3036	1018	-	1668 (C=O (амидI)) 1445 (δMe)

Продолжение табл. 2.1.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
77	Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1603-1547	2941, 2860	3097, 3028	1035	-	1667 (C=O (амидI)) 1496,1349 (NO <sub>2</sub> ) 1451 (δMe)
78	Fu	Ph		1572-1535	2926, 2868	3063, 3038	1026	-	1625 (C=O (амидI)) 1718 (C=Окисл.) 2266 (ОНсв)
79	Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1579-1539	2933, 2863	3057, 3021	1029	-	1624 (C=O (амидI)) 1713 (C=Окисл.) 2226 (ОНсв.) 1454 (δMe) 1254 (OMe)
80	Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1581-1560	2945, 2859	3086, 3072	1028	-	1622 (C=O (амидI)) 1709 (C=Окисл.) 2266 (ОНсв.) 1498,1358 (NO <sub>2</sub> )
81	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph		1570-1553	2942, 2864	3065, 3027	1030	-	1616 (C=O (амидI)) 1713 (C=Окисл.) 2297 (ОНсв.) 1498,1358 (NO <sub>2</sub> )
82	5-NO <sub>2</sub> -Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1570-1552	2951, 2870	3037, 3021	1032	-	1616 (C=O (амидI)) 1710 (C=Окисл.) 2264 (ОНсв.) 1500,1361 (NO <sub>2</sub> ) 1470 (δMe) 1253 (OMe)

\*-полоса уширена

## 2.1.1. Примеры ИК спектров

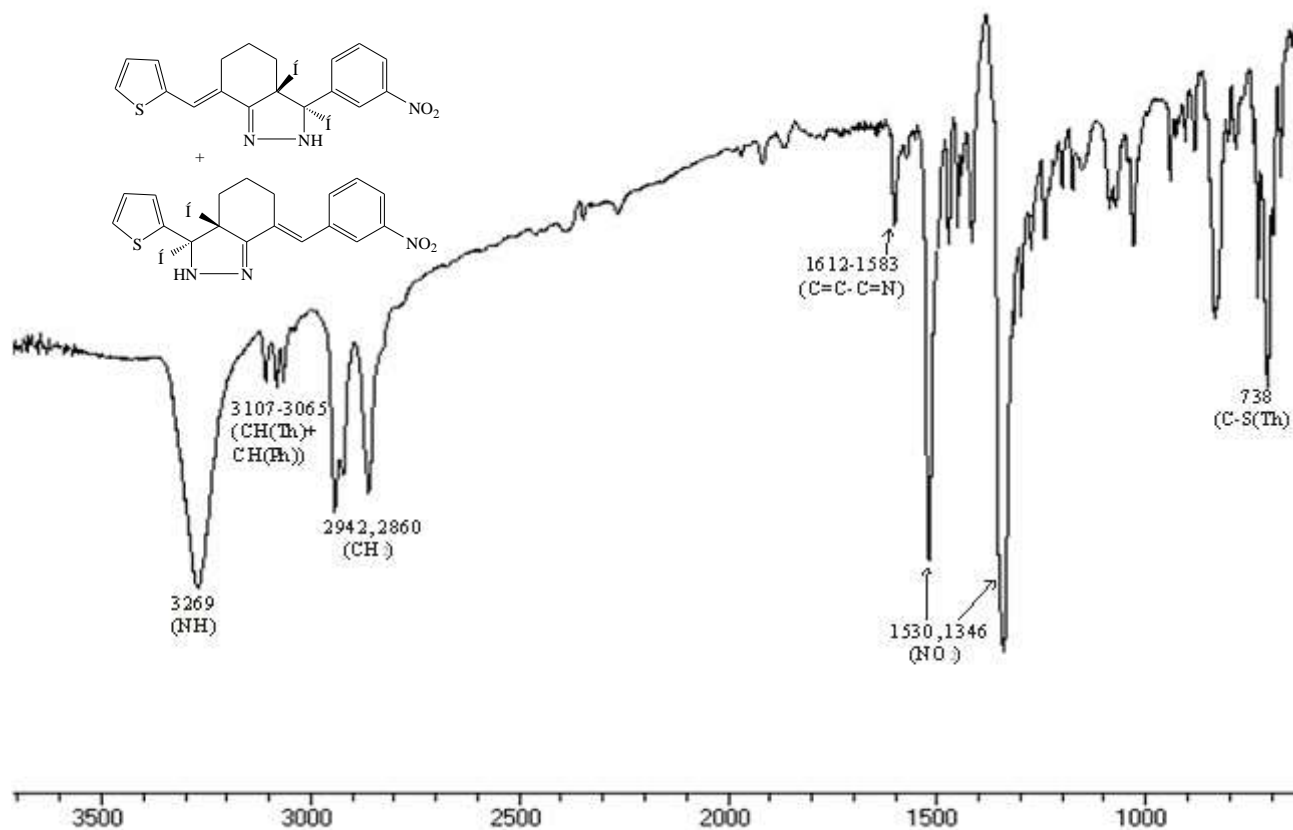


Рис. 2.1.1.1. ИК-спектр 3-(3-нитрофенил)-7-тиенилметилен-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (51) (ИК-Фурье-спектрометр ФСМ-1201 (тонкий слой: вазелиновое масло, гексахлорбутадиеи))

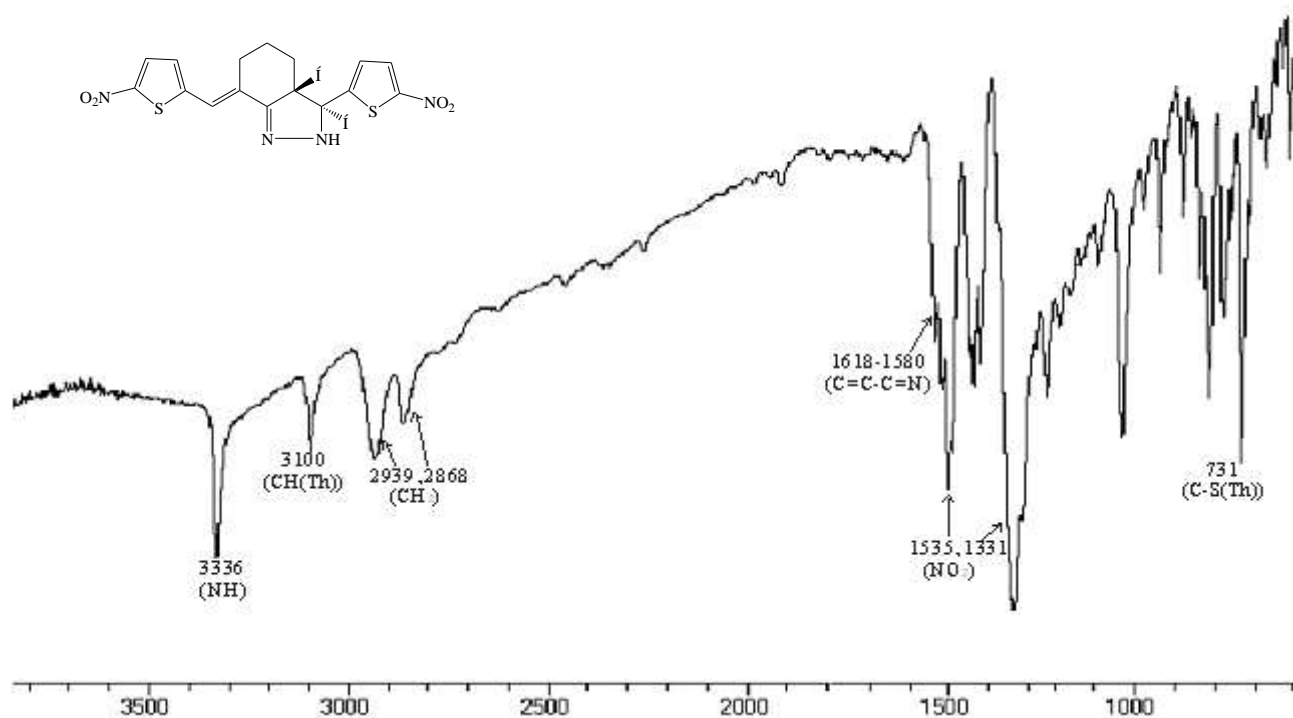


Рис. 2.1.1.2. ИК-спектр 3-(5-нитротиенил)-7-(5-нитротиенилметилен)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (57) (ИК-Фурье-спектрометр ФСМ-1201 (тонкий слой: вазелиновое масло, гексахлорбутадиеи))



## 2.2 ЯМР $^1\text{H}$ -спектры

ЯМР $^1\text{H}$ -спектры NH-гексагидроиндазолов **30-56** содержат сигналы протонов  $\text{CH}_2$ -групп циклогексанового кольца в области 1.34-3.08 м.д. в виде мультиплетов, NH-группы (5.80-7.32 м.д.) в виде уширенного сигнала, винильных (6.33-7.60 м.д.) и ароматических колец (6.34-8.30 м.д.).

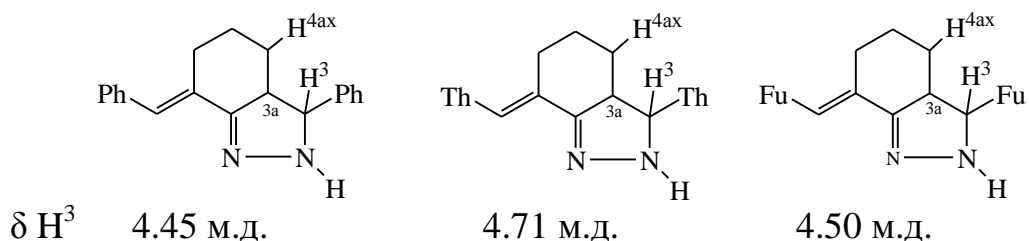
В спектрах пиридилсодержащих гексагидроиндазолов **43-48** сигналы винильных протонов наблюдаются в области 6.48-7.60 м.д. в виде одного (соед. **47-48**) или двух (соед. **43-46**) синглетов, а также  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов пиридиновых колец, бензольного (соед. **43, 44**), тиюфенового (соед. **45, 46, 50-57**) и фуранового (**47 48**) циклов в области 6.46-8.64 м.д.

Положение химического сдвига протона  $\text{H}^3$  существенно зависит от типа заместителя в ароматическом кольце. Электронодонорные группы (4-OMe, 4-NMe $_2$ ) вызывают его смещение в сильное поле (4.30-4.35 м.д.), а электроноакцепторные (3-NO $_2$ , 4-NO $_2$ , 2-Cl, 2-F) в слабое поле (4.54-5.10 м.д.) по сравнению с аналогичным сигналом незамещенного в бензольном кольце гексагидроиндазола **30** (4.44 м.д.).

В спектрах гексагидроиндазолов **40-42**, содержащих 5-нитрофурановый фрагмент сигналы протонов фуранового кольца смещены в слабое поле (7.31-7.63 и 6.83-6.88 м.д.), что связано с дезэкранирующим влиянием нитрогруппы. Винильный протон проявляется при 6.92-6.94 м.д. в виде синглета. Для 3-(5-нитрофурил)-7-(5-нитрофурилметил)-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазола **42** сигналы протонов  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3a}$  наблюдаются при 4.58 и 3.18 м.д. соответственно.

Ключевыми являются сигналы метиновых протонов  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^{3a}$  пиразолинового фрагмента, а также протон  $\text{H}^{4a}$ . Для региоизомерных смесей **43-46a,b** и **49-56a,b** сигнал протона  $\text{H}^3$  проявляется в виде двух дублетов различной интенсивности. Положение сигналов протонов  $\text{H}^3$  (4.28-5.00 м.д.),  $\text{H}^{3a}$  (2.73-2.80 м.д.),  $\text{H}^{4ax}$  (1.41-1.52 м.д.) свидетельствует о транс расположении атомов  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^{3a}$  [18].

Отнесение региоизомеров к **a** или **b** формам сделано на основании сравнительного анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  этих соединений и аналогично построенных систем, содержащих только тиенильные (3-(2-тиенил)-7-(2-тиенилметил)-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазол), либо фенильные (3-фенил-7-фенилметил-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазол) фрагменты:



Согласно данным работ [18-20], для спектрального отнесения гексагидроиндазолов к *цис*- или *транс*-формам требуется анализ трех параметров: химических сдвигов протонов  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^{3a}$  и значения вицинальной КССВ  $J_{3,3a}$ . Наименее информативно оказалось значение КССВ этих протонов, поскольку для *цис*- и *транс*-изомеров значения различаются незначительно (например, 10.8 и 10.5 Гц [20]). Более надежны отнесения, сделанные на основании различия в химических сдвигах протонов  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3a}$ , которые в значительной степени определяются

магнитной анизотропией арильной группы при  $C^3$ . В *транс*-изомерах протон  $H^3$  находится в квазиаксиальном, а в *цис*-изомерах в квазиэкваториальном положениях. Для соединений, содержащих подобный дигидропиразольный цикл [20] было отмечено, что сигналы протонов  $H^3$  и  $H^{3a}$  *транс*-изомера сдвинуты относительно сигналов *цис*-изомера в сильное поле на 0.5-0.7 м.д. В случае *цис*-изомеров значения химических сдвигов протонов  $H^3$  и  $H^{3a}$  находятся в области 5.4-5.6 м.д. и 3.2-3.5 м.д. соответственно; для *транс*-изомеров сигналы  $H^3$  лежат в области 4.5-4.9 м.д., а  $H^{3a}$  в области 2.8-3.1 м.д. [20].

Анализ спектра двойного резонанса (COSY Н-Н) гексагидроиндазолов **49 а,б** позволил полностью расшифровать циклоалифатическую часть спектра и интерпретировать сигналы, соответствующие протонам циклогексанового кольца (рис. 2.2.1.13.). Отмечены кросс-пики взаимодействующих вицинальных ( $H^3/H^{3a}$  4.49/2.80 м.д.,  $H^{3a}/H^{4ax}$  2.80/1.45 м.д.) и геминальных ( $H^{4ax}/H^{4e}$  1.43/2.03 м.д.) протонов.

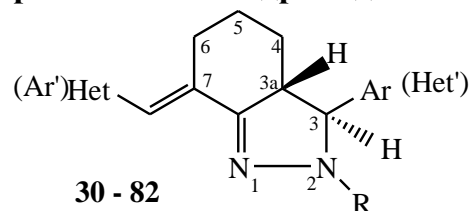
В спектрах N – ацетилгексагидроиндазолов **76, 77** наряду с сигналами протонов ароматического и фуранового колец (6.56-7.63 м.д.), винильного фрагмента (6.52-6.99 м.д.),  $CH_2$  – групп алицикла, присутствует сигнал метильной группы при 2.24-2.32 м.д. Наличие сигнала протона  $H^{4a}$  в области 1.51-1.54 м.д., а также вицинальных протонов  $H^3, H^{3a}$  при 4.83-4.91 и 3.17-3.34 м.д. соответственно ( $J_{3,3a}=9,5-10$  Гц) свидетельствует о *транс*-конфигурации пиразолинового кольца.

В спектре *цис*-гексагидроиндазола **77** сигналы протонов  $H^3, H^{3a}$  сильно смещены в слабое поле относительно сигналов *транс*-изомера и наблюдаются при 5.64 и 3.80 м.д. соответственно с КССВ  $J_{3,3a}=11,4$  Гц. Сигнал протона  $H^{4a}$  сдвинут на 0.76 м.д. в сильное поле и проявляется при 0.75 м.д. Положение остальных сигналов в спектре практически не меняется.

В спектрах N – малеинилгексагидроиндазолов **78-82** сигналы протонов винильной группы малеинильного заместителя наблюдаются в виде дублетов в областях 6.36-6.42 и 7.32-7,51 м.д. Протон  $H^{4a}$  (1.53-1.84 м.д.) образует сложноразрешимый мультиплет с сигналом протона  $H^{5a}$ . Вицинальные протоны  $H^3, H^{3a}$  наблюдаются в областях 4.95-5.08 и 3.28-3.40 м.д. ( $J_{3,3a}=8,5$  Гц), что свидетельствует об их *транс* – конфигурации.

ЯМР<sup>1</sup>H-спектры NH-гексагидроиндазолов **30-56**, N-фенилгексагидроиндазолов **54-71**, N – ацетилгексагидроиндазолов **76, 77**, N – малеинилгексагидроиндазолов **78-82** приведены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1.

ЯМР  $^1\text{H}$  – спектры N-R-гексагидроиндазолов ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.)

Соединение				$\text{H}^3$ (1H, д) $J_{3,3a}, \Gamma_{\text{Ц}}$	$\text{H}^{3a}$ (1H,с)	=CH- Het (Ar') (1H,с)	$\text{H}^{4ax}$ (1H,м) $\text{H}^{4e}$ (1H,м)	$\text{H}^{5ax}$ (1H,м) $\text{H}^{5e}$ (1H,м)	$\text{H}^{6ax}$ (1H,м) $\text{H}^{6e}$ (1H,м)	H Ar(Het')	H Het(Ar')	Сигналы других протонов
№	Ar'(Het)	Ar(Het')	R									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>транс-30</b>	Fu	Ph	H	4.44 (14.5)	2.92	6.42	1.48 1.94	1.62 2.04	2.14- 2.40 2.75, 3.18	7.30-7.48 (5H,м)	6.42 (1H,м) 6.98 (1H,м) 7.28 (1H,м)	7.26 NH (1H, уш.с)
<b>транс-31</b>	Fu	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.35 (14.5)	2.92	6.33	1.40 1.72- 2.20*	1.53 1.72- 2.20*	2.30- 2.92* 2.30, 3.10	6.80 (2H,д) 7.36 (2H,д)	6.38 (1H,м) 6.82 (1H,м) 7.24 (1H,м)	7.28 NH (1H, уш.с) 3.74 (3H,с) Me
<b>транс-32</b>	Fu	4-NMe <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.30 (14)	2.72	6.36	1.35 1.92	1.48 1.98	2.23 3.09	6.63 (2H,д) 7.26 (2H,д)	6.30 (1H,м) 6.92 (1H,м) 7.16 (1H,м)	5.93 NH (1H, уш.с) 2.85 (3H,с) Me
<b>транс-33</b>	Fu	4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.41 (14.5)	2.93	6.34	1.45 1.89- 2.02*	1.57 1.89- 2.02*	2.23- 2.57 2.64, 3.25	7.37-7.52 (4H,м)	6.38 (1H,м) 6.98 (1H,м) 7.24 (1H,м)	5.80 NH (1H, уш.с)
<b>транс-34</b>	Fu	4-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.54 (14)	2.88	6.32	1.49 1.93	1.61 2.02	2.34- 2.51 2.62, 3.24	7.59 (2H,д) 8.17 (2H,д)	6.34 (1H,м) 6.98 (1H,м) 7.40 (1H,м)	5.95 NH (1H, уш.с)

Продолжение табл. 2.2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс- 35	Fu	3-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.55 (15)	2.95	6.45	1.45- 1.62* 2.02	1.45- 1.62* 2.32	2.70 3.20	7.58-7.86 (2H,м) 8.12 (1H,д) 8.30 (1H,с)	6.45 (1H,м) 6.90 (1H,м) 7.36 (1H,м)	7.30 NH (1H, уш.с)
транс- 36	Fu	2-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	5.10 (14)	2.89	6.47	1.39- 1.66* 1.91- 2.20*	1.39- 1.66* 1.91- 2.20	2.72 3.31	7.24 (3H,м) 7.82 (1H,д)	6.32 (1H,м) 6.96 (1H,м) 7.36 (1H,м)	7.32 NH (1H, уш.с)
транс- 37	Fu	2-F- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.80 (14)	2.95	6.38	1.45 1.75- 2.10*	1.58	2.27 3.18	7.01-7.22 (3H,м) 7.72 (1H,д)	6.37 (1H,м) 6.97 (1H,м) 7.18 (1H,м)	5.95 NH (1H, уш.с)
транс- 38	5-Me- Fu	Ph	H	4.37 (14.5)	2.67	6.36	1.44- 1.55* 1.77- 1.86*	1.44- 1.55* 1.77- 1.86*	2.32 3.17	7.26-7.43 (5H,м)	6.47 (1H,м) 6.87 (1H,м)	5.85 NH (1H, уш.с) 2.44 (3H,с) Me
транс- 39	5-Me- Fu	3-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.52 (14)	2.92	6.35	1.46 1.92- 2.01*	1.58 1.92- 2.01*	2.53 3.22	7.36-7.83 (2H,м) 8.02-8.17 (1H,м) 8.28 (1H,с)	6.30 (1H,д) 6.91 (1H,д)	5.97 NH (1H, уш.с) 2.27 (3H,с) Me
транс- 40	5-NO <sub>2</sub> - Fu	Ph	H	4.46 (14)	2.78	6.94	1.53* 2.02*	1.53* 2.02*	2.65 3.14	7.30-7.41 (4H,м)	6.88 (1H,д) 7.63 (1H,д)	6.93 NH (1H, уш.с)
транс- 41	5-NO <sub>2</sub> - Fu	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.46 (14)	2.92	6.93	1.46 1.93- 2.11*	1.70 1.93- 2.11*	2.45 3.20	6.86 (2H,д) 7.35 (2H,д)	6.87 (1H,д) 7.31 (1H,д)	6.05 NH (1H, уш.с)
транс- 42	5-NO <sub>2</sub> - Fu	5-NO <sub>2</sub> - Fu	H	4.58 (13)	3.17	6.92	1.56- 1.65* 2.03- 2.12*	1.56- 1.65* 2.03- 2.12*	3.10* 3.10*	—	6.83 (1H,д) 7.61 (1H,д)	7.90NH (1H, уш.с)

Продолжение табл. 2.2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс- <b>43a</b>	Ph	2-Py	H	4.65 (13.5)	2.92	7.15	1.44- 1.71* 1.96- 2.02*	1.44- 1.71* 2.14	2.41 3.12	7.20-7.50 (2H,м) 7.60-7.69 (1H,м) 8.51 (1H,д)	7.27 (5H,м)	6.18 NH (1H, уш.с)
транс- <b>43b</b>	2-Py	Ph	H	4.47 (14)	2.92	7.60	1.44- 1.71 1.96- 2.02*	1.44- 1.71* 2.14	2.41 3.12	7.27 (5H,м)	7.20-7.50 (2H,м) 7.60-7.69 (1H,м)	6.18 NH (1H, уш.с)
транс- <b>44a</b>	Ph	3-Py	H	4.52 (13.5)	2.76	7.10	1.37- 1.58* 1.92	1.37- 1.58* 2.00- 2.15	2.38 3.00	7.45 (1H,м) 7.88 (1H,м) 8.52 (1H,д) 8.61 (1H,с)	7.31 (5H,м)	6.02 NH (1H, уш.с)
транс- <b>44b</b>	3-Py	Ph	H	4.50 (13.5)	2.76	7.44	1.37- 1.58* 1.92	1.37- 1.58* 2.00- 2.15	2.38 2.94	7.31 (5H,м)	7.45 (1H,м) 7.88 (1H,м) 8.51 (1H,д) 8.61 (1H,с)	6.02 NH (1H, уш.с)
транс- <b>45a</b>	Th	2-Py	H	4.46 (13.5)	2.93	7.25	1.46- 1.63* 1.98- 2.03	1.46- 1.63* 2.15	2.36 3.13	7.17-7.32 (1H,м) 7.58-7.73 (2H,м) 8.56 (1H,д)	7.02 (1H,м) 7.10 (1H,м) 7.40 (1H,м)	6.10 NH (1H, уш.с)
транс- <b>45b</b>	2-Py	Th	H	4.73 (13.5)	2.93	7.16	1.46- 1.63* 1.98- 2.03	1.46- 1.63* 2.15	2.36 3.13	7.02 (1H,м) 7.10 (1H,м) 7.40 (1H,м)	7.17-7.32 (1H,м) 7.58-7.73 (2H,м) 8.56 (1H,д)	6.10 NH (1H, уш.с)
транс- <b>46a</b>	Th	3-Py	H	4.44 (14)	2.77	7.28	1.52 1.91	1.88 1.98	2.24 3.02	7.43-7.90 (2H,м) 8.52 (1H,д) 8.64 (1H,с)	7.05 (1H,м) 7.10 (1H,м) 7.47 (1H,м)	6.00 NH (1H, уш.с)

Продолжение табл. 2.2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс- 46b	3-Py	Th	H	4.64 (14)	2.77	7.07	1.52 1.98	1.88 1.98	2.24 3.02	7.07 (1H,м) 7.20 (1H,м) 7.60 (1H,м)	7.43-8.16 (2H,м) 8.52 (1H,д) 8.66 (1H,с)	6.00 NH (1H, уш.с)
транс- 47	Fu	2-Py	H	4.62 (14)	2.94	6.49	1.53 1.93	1.85 2.12	2.32 3.13	7.57-7.83 (3H,м) 8.51 (1H,д)	6.46 (1H,м) 6.85 (1H,м) 7.31 (1H,м)	6.20 NH (1H, уш.с)
транс- 48	Fu	3-Py	H	4.55 (14)	2.72	6.48	1.47- 1.57* 1.75- 1.96*	1.47- 1.57* 1.75- 1.96*	2.32 3.13	7.25-7.82 (2H,м) 8.45 (1H,д) 8.51 (1H,д)	6.46 (1H,м) 6.85 (1H,м) 7.31 (1H,м)	6.20 NH (1H, уш.с)
транс- 49a	Th	Ph	H	4,49 (14)	2,80	7,29	1,48-1,53 2,00-2,05	1,56- 1,92 2,09	2,37 3,15	7,21-7,67* (5H,м)	7,05 (1H,м) 7,14 (1H,м) 7,43 (1H,м)	6,00 NH (1H, уш.с)
транс- 49b	Ph	Th	H	4,76 (14)	2,80	7,14	1,48-1,53 2,00-2,05	1,56- 1,92 2,09	2,37 3,15	7,05 (1H,м) 7,14 (1H,м) 7,43 (1H,м)	7,21-7,67* (5H,м)	6,00 NH (1H, уш.с)
транс- 50a	Th	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4,28 (14,4)	2,80	7,29	1,45 1,90	1,86 2,27	2,58 2,96	7,33 (2H,д) 7,20-7,26 (2H,м)	6,91 (1H,м) 7,10 (1H,м) 7,56 (1H,м)	6,00 NH (1H, уш.с) 3,72 Me (3H,с)
транс- 50b	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Th	H	4,60 (14,4)	2,80	6,93	1,45 1,90	1,86 2,27	2,58 2,96	6,91 (1H,м) 7,10 (1H,м) 7,56 (1H,м)	7,33 (2H,д) 7,20-7,26 (2H,м)	6,00 NH (1H, уш.с) 3,72 Me (3H,с)
транс- 52a	Th	2-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	5.08 (14)	2.82	7.36	1.07- 1.59	1.88- 2.33	2.43- 2.92	7.03-7.34* (4H,м)	7.03-7.34* (3H,м)	7.41 NH (1H, уш.с)
транс- 52b	2-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Th	H	4.72 (14)	3.14	6.97	1.07- 1.59	1.88- 2.33	2.43- 2.92	7.03-7.34* (3H,м)	7.03-7.34* (4H,м)	7.41 NH (1H, уш.с)
транс- 53a	Th	2-F- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4.85 (13.6)	2.99	7.62	1.21- 1.64	1.76- 2.15	2.30- 3.07	7.00-7.54* (4H,м)	7.00-7.54* (3H,м)	7.72 NH (1H, уш.с)
транс- 53b	2-F- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Th	H	4.72 (13.6)	3.15	6.64	1.21- 1.64	1.76- 2.15	2.30- 3.07	7.00-7.54* (4H,м)	7.00-7.54* (3H,м)	7.72 NH (1H, уш.с)

Продолжение табл. 2.2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс- <b>54a</b>	Th	Fu	H	4,53 (13,6)	2,82	6,98	1,32 1,96	1,58 2,10	2,34 3,26	7,13 (1H,м) 7,41-7,56* (1H,м) 7,79 (1H,м)	6,31-6,36* (1H,м) 6,46 (1H,м) 7,25 (1H,м)	6,10 NH (1H, с)
транс- <b>54b</b>	Fu	Th	H	4,74 (13,6)	2,73	7,32	1,32 1,96	1,58 2,10	2,34 3,26	6,31-6,36* (1H,м) 6,46 (1H,м) 7,25 (1H,м)	7,13 (1H,м) 7,41-7,56* (1H,м) 7,79 (1H,м)	6,10 NH (1H, с)
транс- <b>55a</b>	5-NO <sub>2</sub> - Th	Ph	H	4,54 (14,8)	2,81	7,44	1,52-1,57 2,06-2,09	1,52-1,57 2,06-2,09	2,39 3,06	7,45 (2H,д) 7,26-7,34* (4H,м)	6,99 (1H,д) 7,85 (1H,д)	6,20 NH (1H, уш.с)
транс- <b>55b</b>	Ph	5-NO <sub>2</sub> - Th	H	4,95 (14,8)	2,81	7,31	1,52-1,57 2,06-2,09	1,52-1,57 2,06-2,09	2,39 3,06	6,99 (1H,д) 7,85 (1H,д)	7,45 (2H,д) 7,26-7,34* (4H,м)	6,20 NH (1H, уш.с)
транс- <b>56a</b>	5-NO <sub>2</sub> - Th	4-ОМе- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4,48 (13,2)	2,80	7,36	1,51- 1,54 1,93	1,51- 1,54 2,05	2,37 3,06	6,99 (2H,д) 7,36-7,38 (2H,м)	6,89 (1H,д) 7,84 (1H,д)	6,10 NH (1H, уш.с) 3,77 Me(3H,с)
транс- <b>56b</b>	4-ОМе- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5-NO <sub>2</sub> - Th	H	4,88 (13,2)	2,80	7,36	1,51- 1,54 1,93	1,51- 1,54 2,05	2,37 3,06	6,89 (1H,д) 7,84 (1H,д)	6,99 (2H,д) 7,36-7,38 (2H,м)	6,10 NH (1H, уш.с) 3,77 Me (3H,с)
транс- <b>57</b>	5-NO <sub>2</sub> - Th	5-NO <sub>2</sub> - Th	H	5,05 (10,4)	2,87	7,80	1,54- 1,66 1,76- 2,42*	1,54- 1,66 1,76- 2,42*	1,76- 2,42* 3,17	7,71-7,85* (2H,м)	6,80-7,00* (2H,м)	6,30 NH (1H, уш.с)
транс- <b>58</b>	Fu	Ph	Ph	4.62 (13)	2.93	6.48	1.58 2.00	1.72 2.17	2.42 3.22	6.92-7.10 (5H,м) 7.28-7.40 (5H,м)	6.46 (1H,м) 6.74 (1H,м) 7.50 (1H,м)	-
транс- <b>59</b>	Fu	4-ОМе- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	4.52 (13)	2.80	6.48	1.53- 1.68* 2.00	1.53- 1.68 2.15	2.40 3.24	6.88 (2H,д) 7.32 (2H,д) 6.92-7.10 (5H,м)	6.45 (1H,м) 6.72 (1H,м) 7.50 (1H,м)	3.80 (3H,с) Me

Продолжение табл. 2.2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс- 60	Fu	4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	4.60 (13)	2.95	6.47	1.54 2.00	1.69 2.13	2.42 3.22	6.95 (2H,д) 7.45 (2H,д) 7.00-7.10 (5H,м)	6.45 (1H,м) 6.72 (1H,м) 7.50 (1H,м)	-
транс- 61	Fu	3-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	4.85 (13)	2.95	6.48	1.58 2.04	1.77 2.20	2.45 3.24	6.95-7.14 (5H,м) 7.62-7.85 (2H,м) 8.17 (1H,д) 8.28 (1H,с)	6.46 (1H,м) 6.76 (1H,м) 7.52 (1H,м)	-
транс- 62	Fu	2-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	5.20 (13)	3.00	6.47	1.60 2.00	1.78 2.40*	2.40* 3.22	7.00-7.18 (5H,м) 7.28 (3H,м) 7.45 (1H,д)	6.45 (1H,м) 6.72 (1H,м) 7.50 (1H,м)	-
транс- 63	Fu	2-F- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	4.87 (13)	2.94	6.45	1.51 2.08	1.60 2.32*	2.32* 3.18	7.00 (9H,м)	6.36 (1H,м) 7.00 (1H,м) 7.40 (1H,м)	-
транс- 64	5-Me- Fu	Ph	Ph	4.53 (12.5) 4.55 (12.5)	2.96	6.39	1.46- 1.70* 1.81- 1.96	1.46- 1.70* 2.07- 2.17	2.23- 2.58 3.22	6.77-7.36 (10H,м)	6.04 (1H,м) 6.27 (1H,м)	2.32 (3H,с) Me
транс- 65	5-Me- Fu	3-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	4.61 (12.5) 4.63 (12.5)	2.73- 3.02	6.39	1.50- 1.73* 1.88- 1.98	1.50- 1.73* 2.07- 2.17	2.25- 2.56 3.25	6.79-7.79 (7H,м) 8.08 (1H,м) 8.23 (1H,с)	6.02 (1H,м) 6.28 (1H,м)	2.30 (3H,с) Me
транс- 66	5-NO <sub>2</sub> - Fu	Ph	Ph	4.76 (12)	2.99	6.98	1.58- 1.75* 2.01- 2.18*	1.58- 1.75* 2.01- 2.18*	2.50 3.19	6.89-7.10 (5H,м) 7.39 (5H,м)	6.79 (1H,м) 7.64 (1H,м)	-






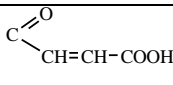
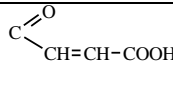
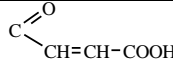
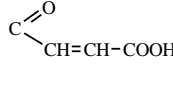
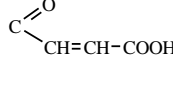
Продолжение табл. 2.2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс- 67a	Ph	2-Py	Ph	4.75 (12)	2.74	7.16	1.48 1.87	1.73 1.87	2.45 3.13	6.89-7.45* (2H,м) 7.75 (1H,м) 8.58 (1H,д)	6.89-7.45* (10H,м)	-
транс- 67b	(2-Py)	(Ph)	Ph	4.68 (12.5)	2.74	7.52	1.48 1.87	1.73 1.87	2.45 2.97	6.82-7.45* (10H,м)	6.89-7.45* (2H,м) 7.75 (1H,м) 8.58 (1H,м)	-
транс- 68a	Ph	3-Py	Ph	4.77 (12)	2.91	7.15	1.45 1.93	1.73 2.13	2.40 3.26	6.82-7.40* (1H,м) 7.83 (1H,д) 8.53 (1H,д) 8.65 (1H,с)	6.82-7.40* (10H,м)	-
транс- 68b	(3-Py)	(Ph)	Ph	4.67 (11.5)	2.91	7.45	1.45 1.93	1.73 2.13	2.48 3.26	6.82-7.40* (1H,д)	6.82-7.40* (1H,м) 7.83 (1H,д) 8.46 (1H,д) 8.60 (1H,с) Ph+3-Py	-
транс- 69a	Th	3-Py	Ph	4.77 (13)	2.98	7.10	1.53 2.02	1.73 2.15	2.36 3.07	6.91-7.51 (6H,м) 7.85 (1H,д) 8.54 (1H,д) 8.66 (1H,с) Ph+3-Py	7.08 (1H,м) 7.21 (1H,м) 7.50 (1H,м)	-
транс- 69b	(3-Py)	(Th)	Ph	4.96 (12.5)	2.98	7.50	1.53 2.02	1.73 2.15	2.36 3.07	7.08 (1H,м) 7.21 (1H,м) 7.45 (1H,м)	6.91-7.51 (6H,м) 7.85 (1H,д) 8.54 (1H,д) 8.56 (1H,м) Ph+3-Py	-

Продолжение табл. 2.2.1.

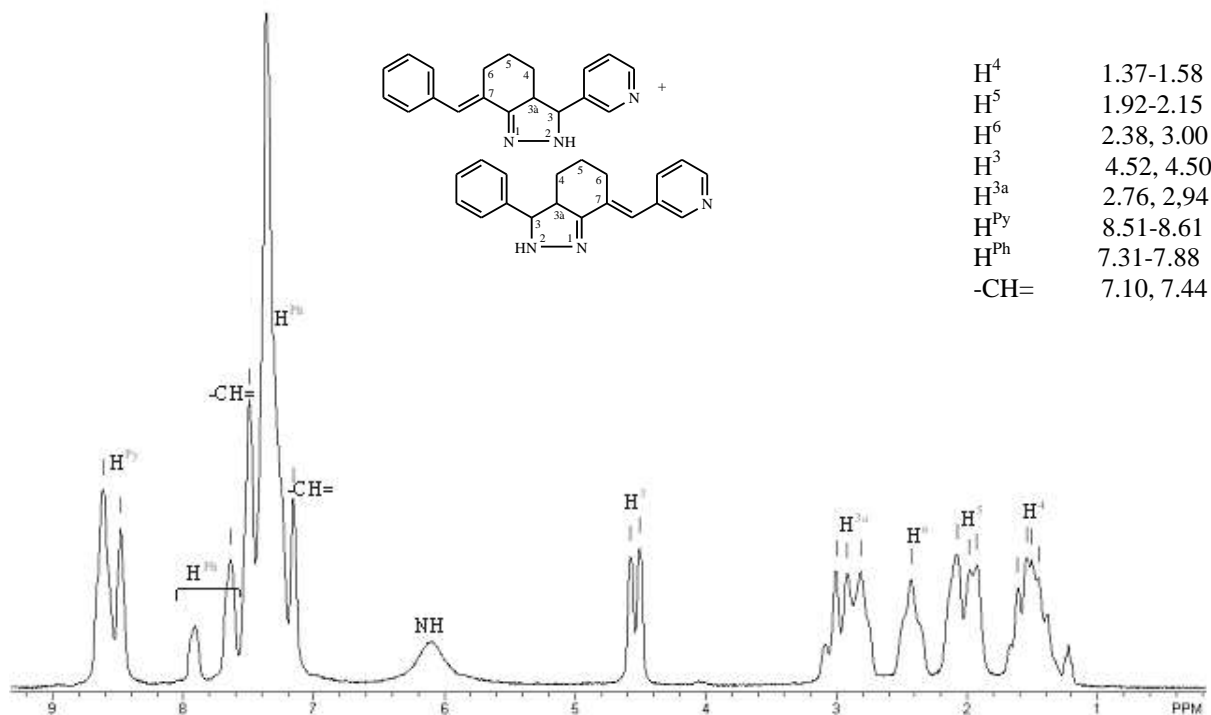
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс-70	Th	2-Py	Ph	4.79 (12)	3.09	7.10	1.55 2.01	1.74 2.21	2.36 3.04- 3.12	6.88-7.47 (7H,м) 7.83 (1H,м) 8.58 (1H,д) Ph+2-Py	7.07 (1H,м) 7.21 (1H,м) 7.50 (1H,м)	-
транс-71	Fu	2-Py	Ph	4.78 (11.5)	3.07	6.51	1.53 1.97	1.72 2.20	2.38 3.17	6.98-7.60 (7H,м) 7.81 (1H,м) 8.56 (1H,м) Ph+2Py	6.51 (1H,м) 6.87 (1H,м) 7.45 (1H,м)	-
транс-72	Fu	3-Py	Ph	4.75 (12.5)	2.94	6.51	1.51 1.97	1.70 2.13	2.38 3.17	7.01-7.60 (6H,м) 7.81 (1H,д) 8.52 (1H,д) 8.64 (1H,с)	6.51 (1H,м) 6.91 (1H,м) 7.40 (1H,м)	-
транс-73	Th	Ph	Ph	4,67 (12)	2,91	7,43	1,50 1,91- 2,10	1,65 2,33	2,48 3,00	6,92-7,12 (5H,м) 7,30-7,39 (5H,м)	6,75 (1H,м) 7,10 (1H,д) 7,62 (1H,д)	-
транс-74	Th	4-OMe- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	4,60 (12,8)	2,88	7,42	1,50 1,91- 1,98	1,63 2,32	2,48 2,99	6,92-7,33* (9H,м)	6,75 (1H,м) 7,11 (1H,д) 7,61 (1H,д)	3,73 Me (3H,с)
транс-75	Th	3-NO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	4,94 (12)	2,87	7,44	1,51 1,93- 2,06	1,71- 1,81 2,36	2,48 3,01	6,94 (1H,д) 7,96 (1H,д) 8,15-8,28 (2H,м) 7,12-7,94 (5H,м)	6,78 (1H,м) 7,13 (1H,м) 7,73 (1H,м)	-

Продолжение табл. 2.2.1.

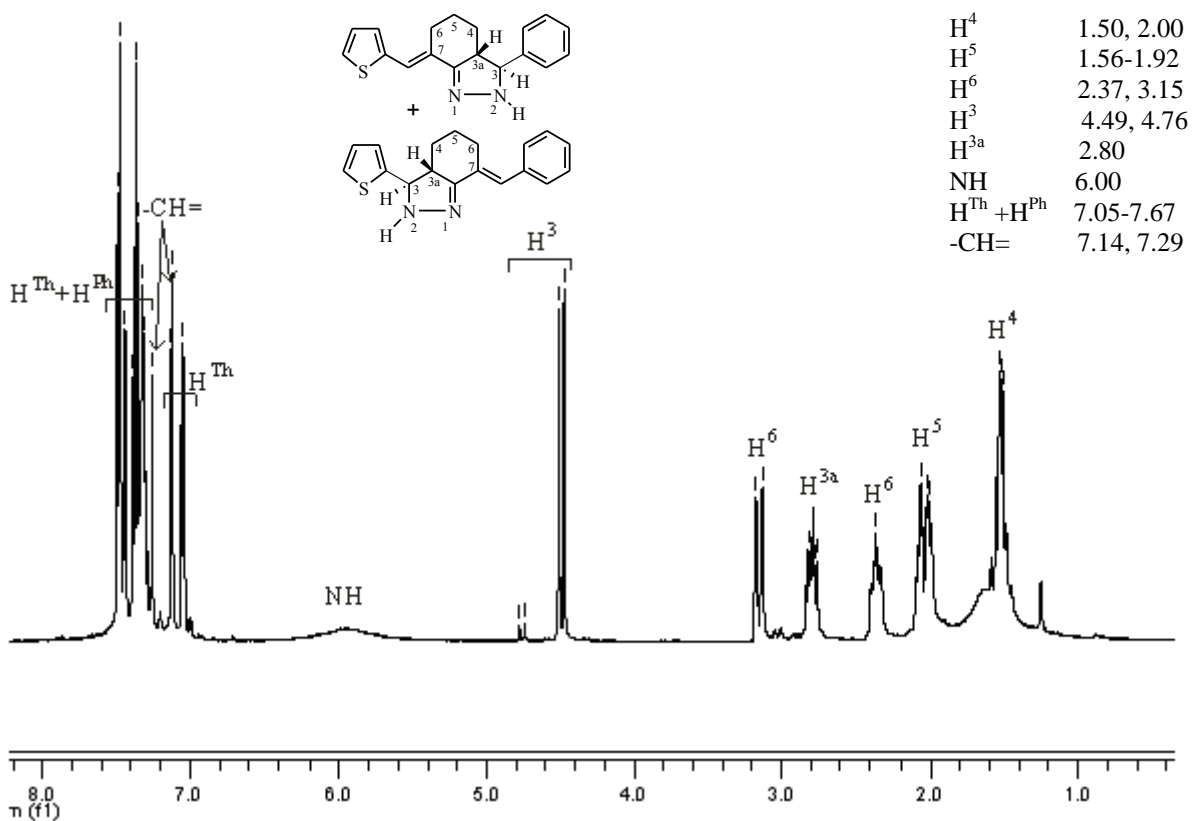
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
транс-76	Fu	Ph		4.83 (9.5)	2.86	6.92	1.54 1.94	1.69 2.16	2.38 3.17	7.18-7.32 (5H,м)	6.56 (1H,м) 6.52 (1H,м) 7.63 (1H,м)	2.24 (3H,с) Me
транс-77	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph		4.91 (10)	3.06	6.99	1.51- 1.75* 1.87- 2.19*	1.51- 1.75* 1.87- 2.19*	2.47- 2.59 3.34	7.25-7.31 (5H,м)	6.57 (1H,д) 7.35 (1H,д)	2.32 (3H,с) Me
цис-77	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph		5.64 (11.4)	3.05	7.00	0.75 1.57	1.76- 2.17* 1.76- 2.17*	1.76- 2.17* 3.80	7.25-7.31 (5H,м)	6.56 (1H,д) 7.36 (1H,д)	2.39 (3H,с) Me
транс-78	Fu	Ph		5.00 (8.5)	3.12	6.50	1.59- 1.79* 1.91- 2.11	1.59- 1.79* 2.20- 2.33	2.44- 2.59 3.28	7.27-7.38 (5H,м)	6.50 (1H,м) 7.08 (1H,м) 7.48 (1H,м)	6.39 (1H,д)-CH <sub>a</sub> = 7.51 (1H,д)-CH <sub>b</sub> =
транс-79	Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		4.95 (8.5)	3.08	6.48	1.55- 1.79* 1.86- 2.35*	1.55- 1.79* 1.86- 2.35*	2.43- 2.64 3.31	6.86 (2H,д) 7.16 (2H,д)	6.46 (1H,м) 7.07 (1H,м) 7.48 (1H,м)	3.78 (3H,с) Me 6.36 (1H,д)-CH <sub>a</sub> = 7.48 (1H,д)-CH <sub>b</sub> =
транс-80	Fu	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		5.08 (8.5)	3.18	6.49	1.59- 1.83* 1.92- 2.08	1.59- 1.83* 2.13- 2.29	2.42- 2.64 3.34	7.40-7.60 (3H,м) 8.10 (1H,с)	6.52 (1H,м) 7.10 (1H,м) 7.49 (1H,м)	6.40 (1H,д)-CH <sub>a</sub> = 7.32 (1H,д)-CH <sub>b</sub> =
транс-81	5-NO <sub>2</sub> -Fu	Ph		5.04 (8.5)	3.12	7.03	1.58- 1.84* 1.93- 2.40*	1.58- 1.84* 1.93- 2.40*	2.52- 2.64 3.40	7.25-7.36 (5H,м)	6.64 (1H,д) 7.33 (1H,д)	6.42 (1H,д)-CH <sub>a</sub> = 7.44 (1H,д)-CH <sub>b</sub> =
транс-82	5-NO <sub>2</sub> -Fu	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		4.99 (8.5)	3.18	7.01	1.53- 1.80* 1.93- 2.37*	1.53- 1.80* 1.93- 2.37*	2.64 3.41	6.85 (2H,д) 7.27 (2H,д)	6.65 (1H,д) 7.38 (1H,д)	3.76 (3H,с)OMe 6.40 (1H,д)-CH <sub>a</sub> = 7.46 (1H,д)-CH <sub>b</sub> =

\* сигналы накладываются, образуя сложноразделимый мультиплет

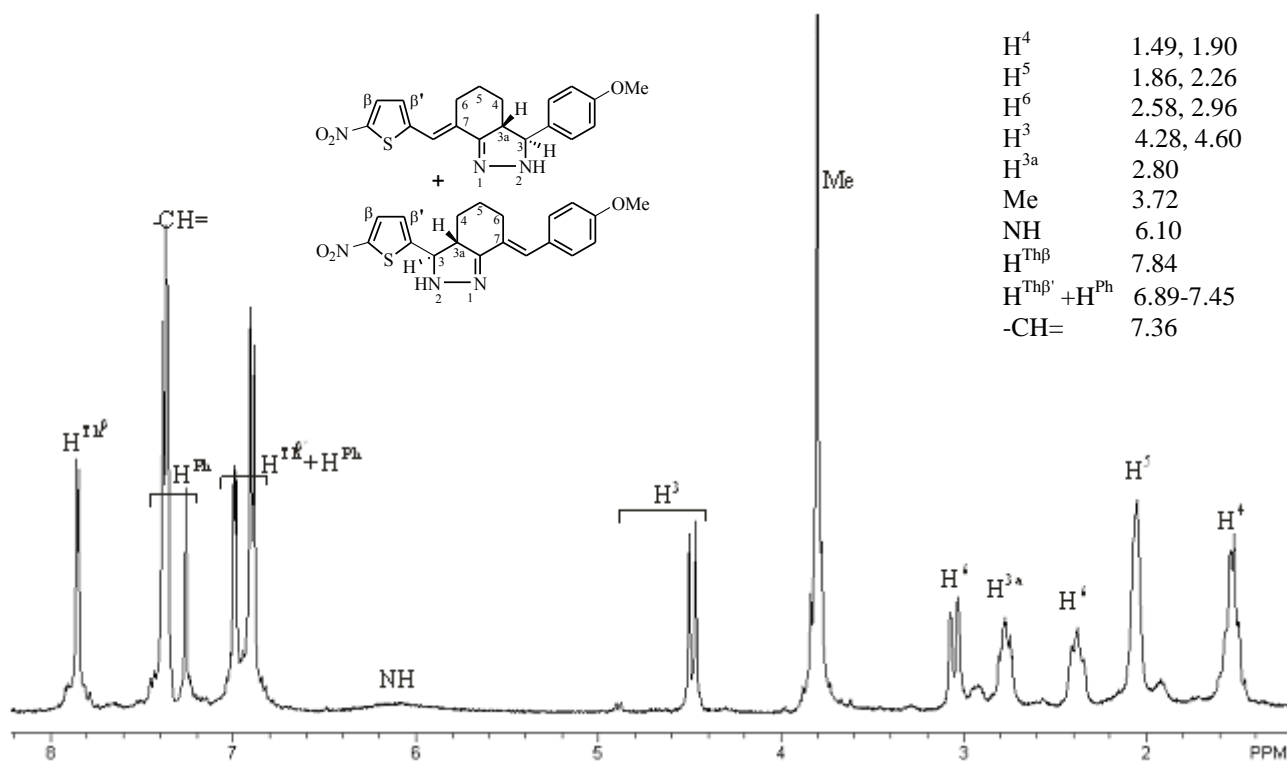
## 2.2.2. Примеры ЯМР $^1\text{H}$ спектров



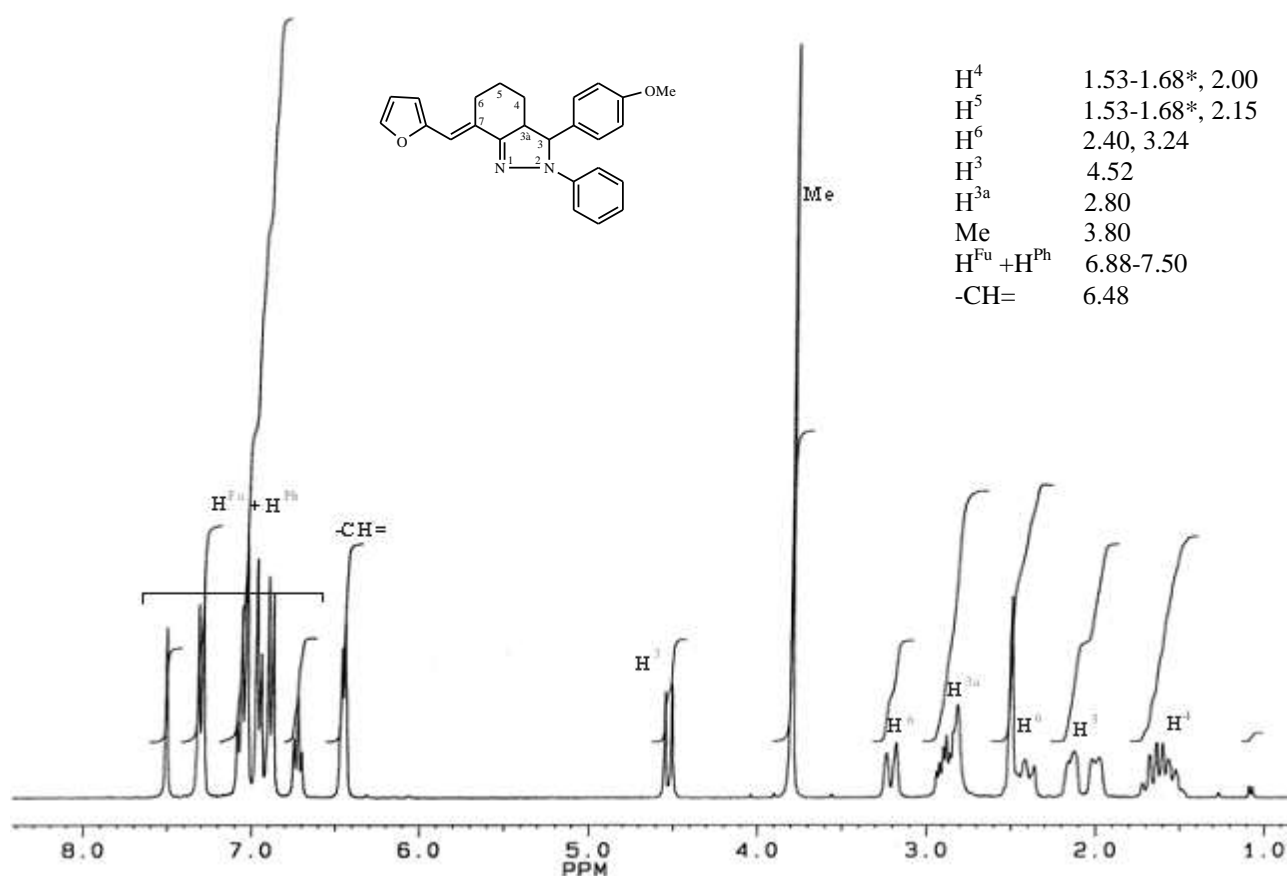
**Рис. 2.2.2.1.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  смеси региоизомеров 3-(3-пиридил)-7-фенилметилден-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазола (**44a**) и 7-(3-пиридилметилден)-3-фенил-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазола (**44b**) (Bruker DPX-200,  $\text{CDCl}_3$ )



**Рис. 2.2.2.2.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  смеси региоизомеров (7E)-транс-3-фенил-7-(2-тиенилметилден)-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазола (**49a**) и (7E)-транс-3-(2-тиенил)-7-фенилметилден-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазола (**49b**) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )



**Рис. 2.2.2.3.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H смеси региоизомеров 3-(4-метоксифенил)-7-(5-нитро-2-тиенилметил)-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазола (**56a**) и 3-(5-нитро-2-тиенил)-7-(4-метоксифенилметил)-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-2H-индазола (**56b**) (Bruker 400, CDCl<sub>3</sub>)



**Рис. 2.2.2.4.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 2-фенил-3-(4-метоксифенил)-7-фурилметилен-3,3a,4,5,6,7-гексагидро-индазола (**59**) (Bruker AC-300, D<sub>6</sub>-DMCO)

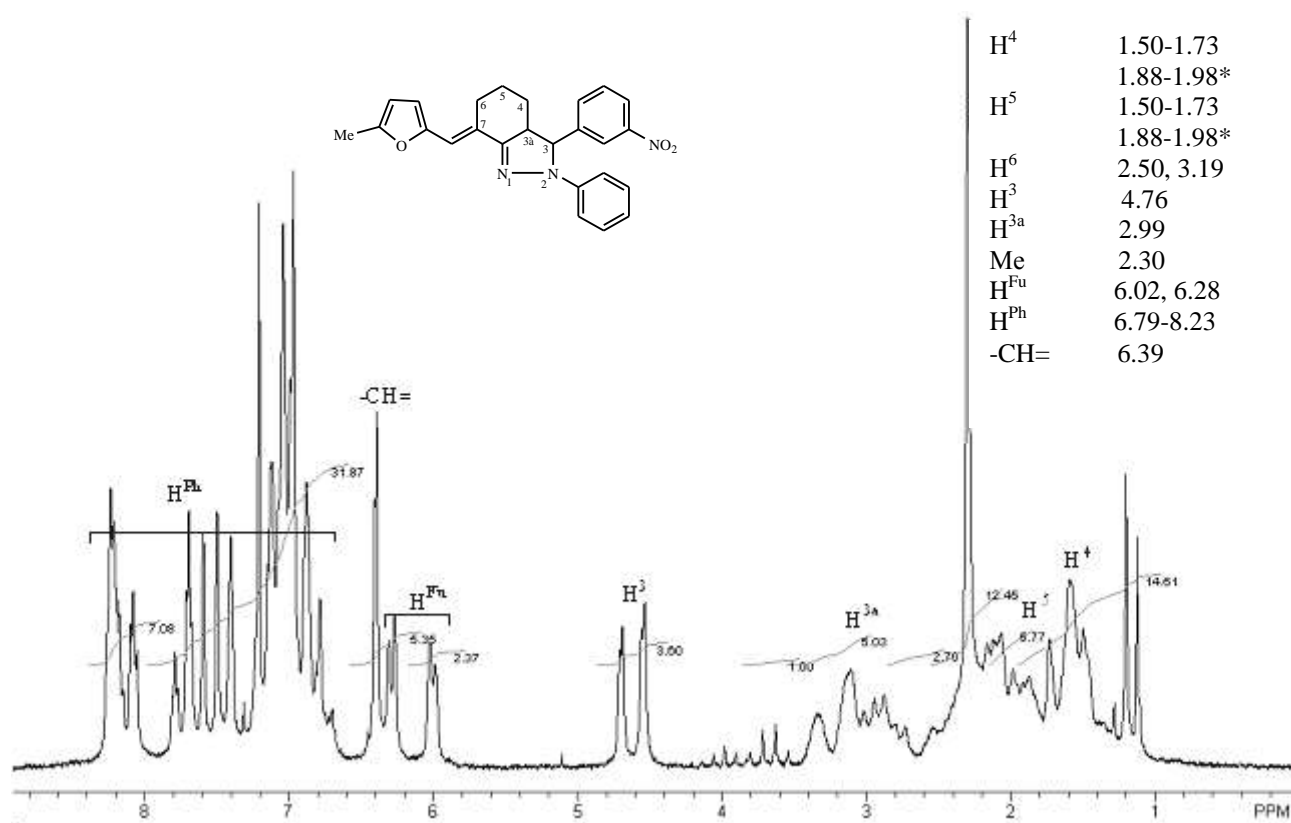


Рис. 2.2.2.5. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H *транс*-2-фенил-3-(3-нитрофенил)-7-(5-метилфурилметилен)-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**65**) (Varian FT-80, CDCl<sub>3</sub>)

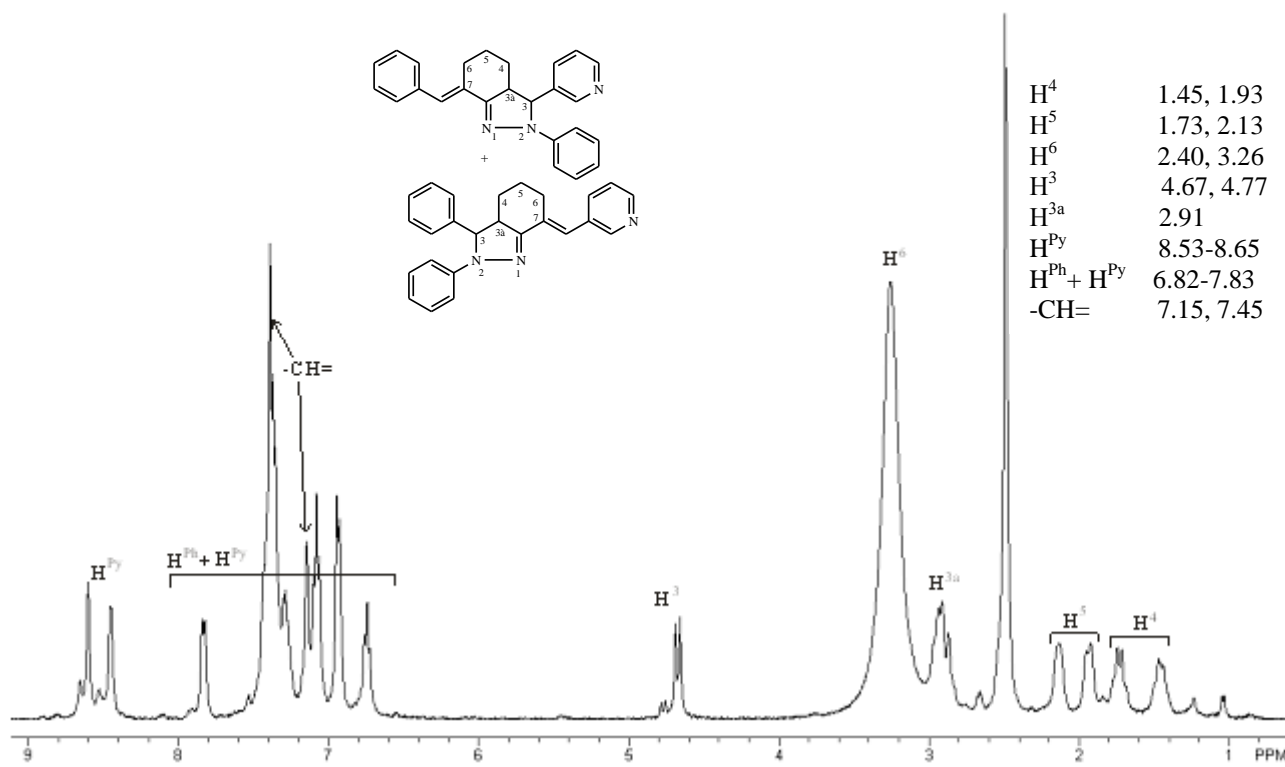
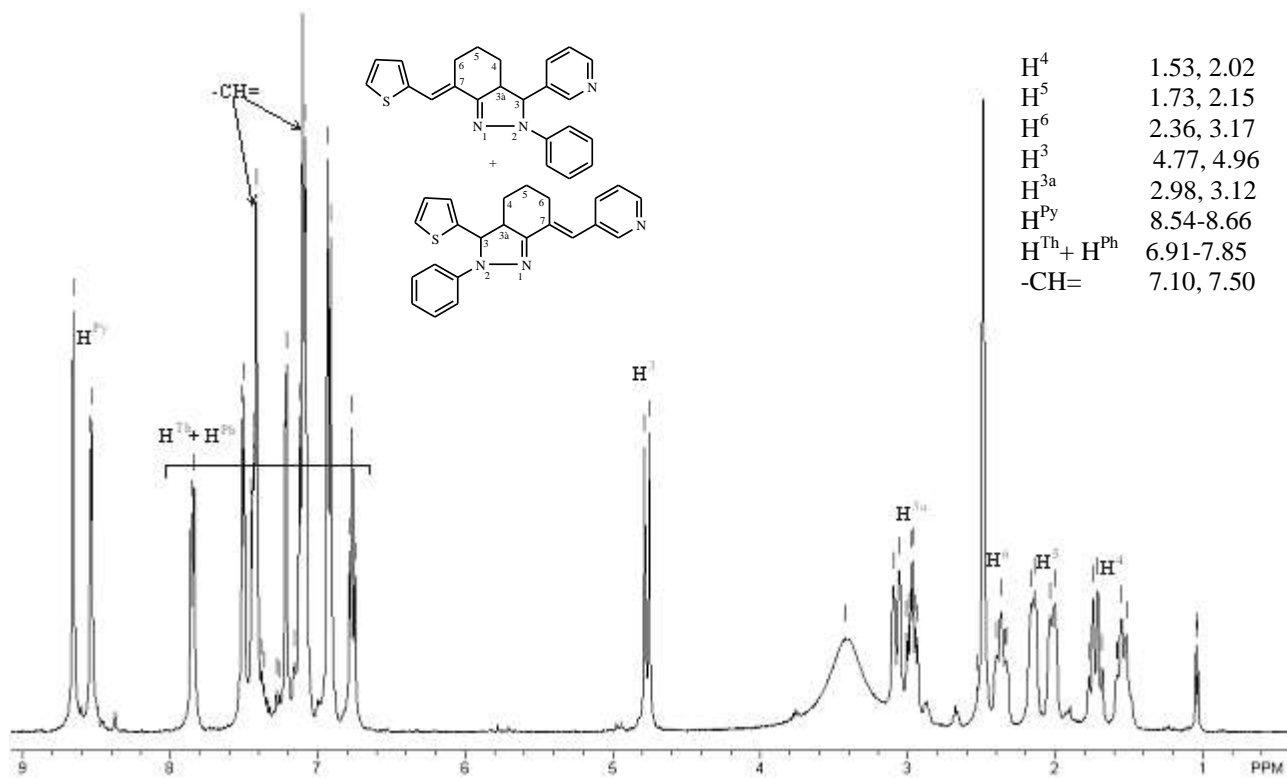
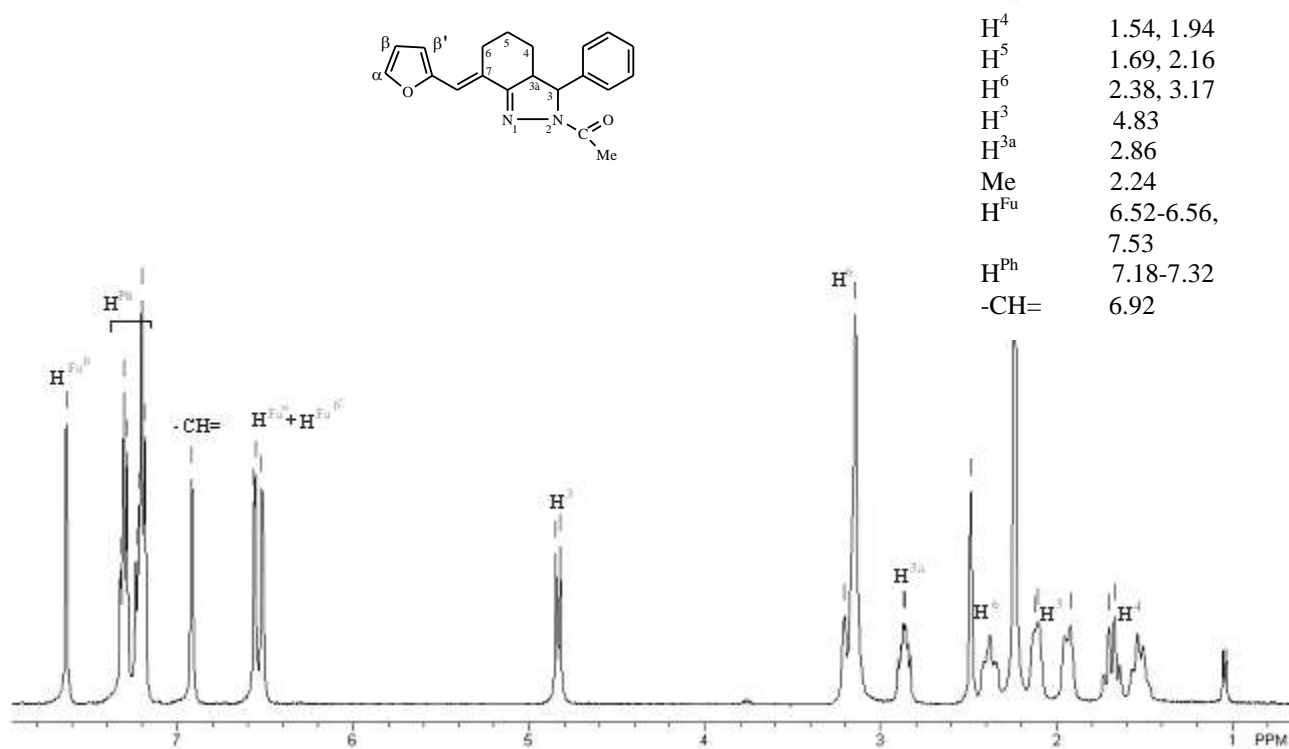


Рис. 2.2.2.6. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H смеси региоизомеров 3-(3-пиридил)-2-фенил-7-фенилметилен-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**68a**) и 7-(3-пиридилметилен)-2,3-дифенил-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**68b**) (Brucker 400, D<sub>6</sub>-DMCO)



**Рис. 2.2.2.7.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H смеси региоизомеров 3-(3-пиридил)-2-фенил-7-тиенилметилен-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**69a**) и 7-(3-пиридилметилен)-3-тиенил-2-фенил-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**69b**) (Brucker 400, D<sub>6</sub>-DMCO)



**Рис. 2.2.2.8.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H *транс*-2-ацетил-3-фенил-7-фурилметилен-3,3a,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**76**) (Brucker 400, D<sub>6</sub>-DMCO)

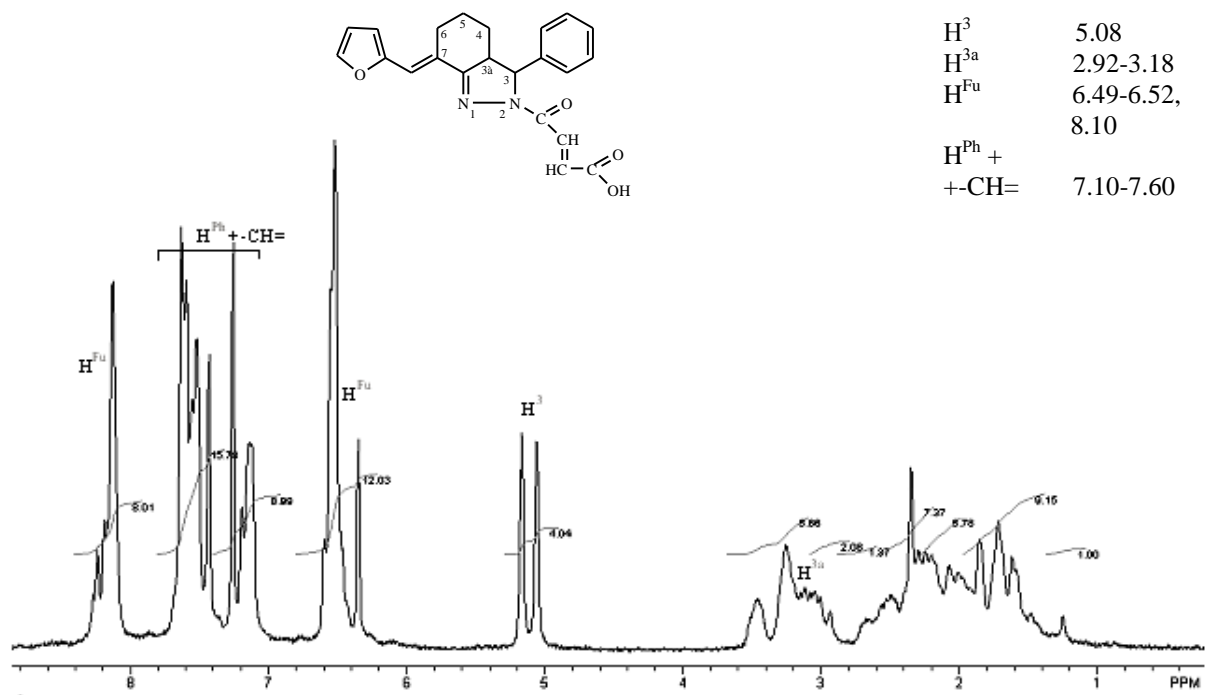


Рис. 2.2.2.9. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  транс-2-малеинил-3-(3-нитрофенил)-7-фурилметилен-3,3а,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**80**) (Varian FT-80,  $\text{CDCl}_3$ )

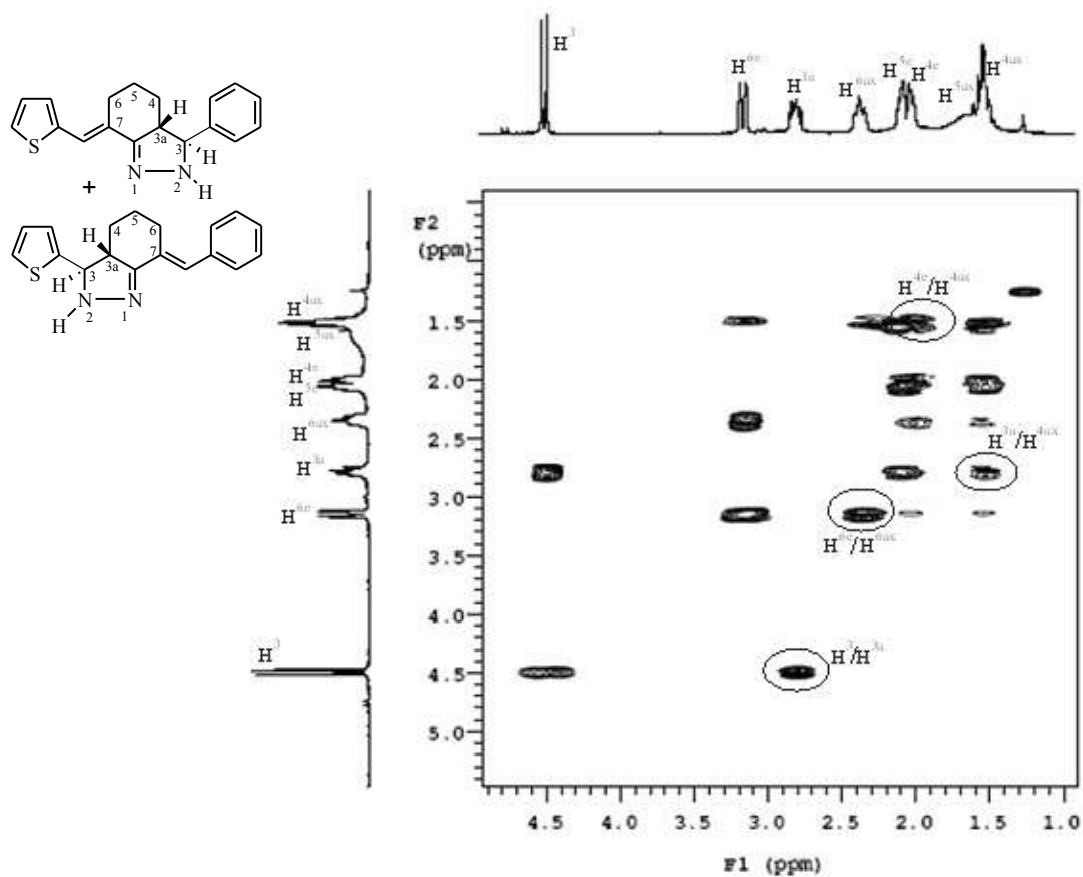


Рис. 2.2.2.10. Спектр COSY Н-Н смеси региоизомеров (7E)-транс-3-фенил-7-(2-тиенилметилен)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (**49а**) и (7E)-транс-3-(2-тиенил)-7-фенилметилен-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (**496**) (Varian 400,  $\text{CDCl}_3$ )



### 2.3. ЯМР $^{13}\text{C}$ -спектры

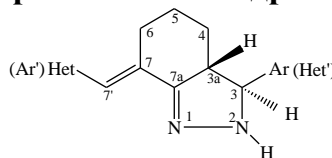
В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектрах гексагидроиндазолов наиболее сильнополюный сигнал (23.14-24.79 м.д.) приписан атому  $\text{C}^5$  циклогексанового цикла. Сигналы  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^6$  атомов проявляются при 27,37-28.86 и 27,81-29.01 м.д. Сигнал третичного атома  $\text{C}^{3a}$  находится при 52.70-54.42 м.д. Сигнал  $\text{C}^3$  находится в более слабом поле (70.96-73.76 м.д.), что обусловлено влиянием соседнего ароматического кольца и атома азота.

Атомы углерода в состоянии  $\text{sp}^2$ -гибридизации проявляются в слабополюной области (111.9-157.1 м.д.). Из них следует выделить атомы  $\text{C}^{7'}$  (111.9-124.1 м.д.),  $\text{C}^7$  (122.2-130.1 м.д.) и  $\text{C}^{7a}$  (152.2-157.1 м.д.).

В спектре соединения **44** (рис. 2.3.1.) присутствуют сигналы 7 атомов углерода в состоянии  $\text{sp}^3$ -гибридизации, две пары сигналов  $\text{C}^3$  (70.96; 73.76 м.д.) и  $\text{C}^{3a}$  (54.42; 54.04 м.д.), что является доказательством наличия двух региоизомеров – 3-(3-пиридил)-7-фенилметилден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола **44а** и 7-(3-пиридил-метилден)-3-фенил-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола **44б**.

Таблица 2.3.1.

#### ЯМР $^{13}\text{C}$ -спектры NH-гексагидроиндазолов

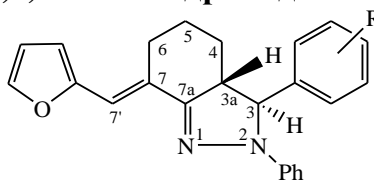


Соединение	Het (Ar')	Ar (Het')	$\text{C}^3$	$\text{C}^{3a}$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$	$\text{C}^6$	$\text{C}^7$	$\text{C}^{7a}$	$\text{C}^{7'}$
<b>35</b>	Fu	3-NO <sub>2</sub> -Ph	71.07	52.70	27.37	23.14	27.81	122.2	152.2	111.9
<b>44а</b>	Ph	3-Py	70.96	54.42	28.86	24.79	29.01	127.1-130.1*	157.1	123.6
<b>44б</b>	3-Py	Ph	73.76	54.04	28.86	24.79	29.01	127.1-130.1*	156.3	124.1

\* сигналы накладываются

Таблица 2.3.2

#### ЯМР $^{13}\text{C}$ -спектры 3-арил-2-фенил-7-фурилметиленден-3,3а,4,5,6,7-гексагидроиндазолов



Соединение	R	$\delta$ , м.д. (D <sub>6</sub> -DMCO)							
		$\text{C}^3$	$\text{C}^{3a}$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$	$\text{C}^6$	$\text{C}^7$	$\text{C}^{7a}$	$\text{C}^{7'}$
<b>58</b>	H	72.73	56.31	27.79	22.99	27.99	119.7	152.3	112.0
<b>59</b>	4-OMe	72.43	56.27	27.71	23.01	27.96	119.6	152.2	112.1
<b>61</b>	3-NO <sub>2</sub>	71.43	56.11	27.65	22.91	27.89	120.1	152.0	112.1

### 2.3.1. Примеры ЯМР $^{13}\text{C}$ спектров

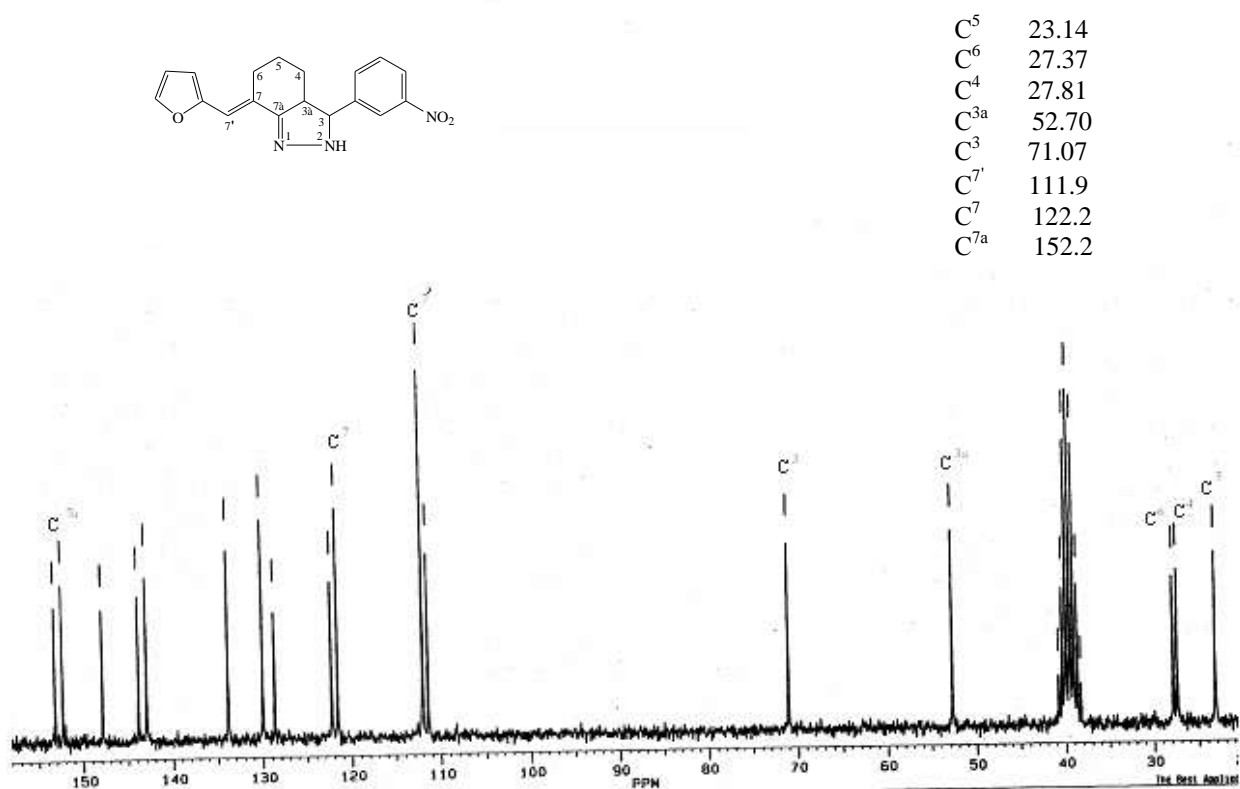


Рис. 2.3.1.1. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр 3-(3-нитрофенил)-7-фурилметилен-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (**35**) (Brucker DPX-200,  $\text{D}_6$ -DMCO)

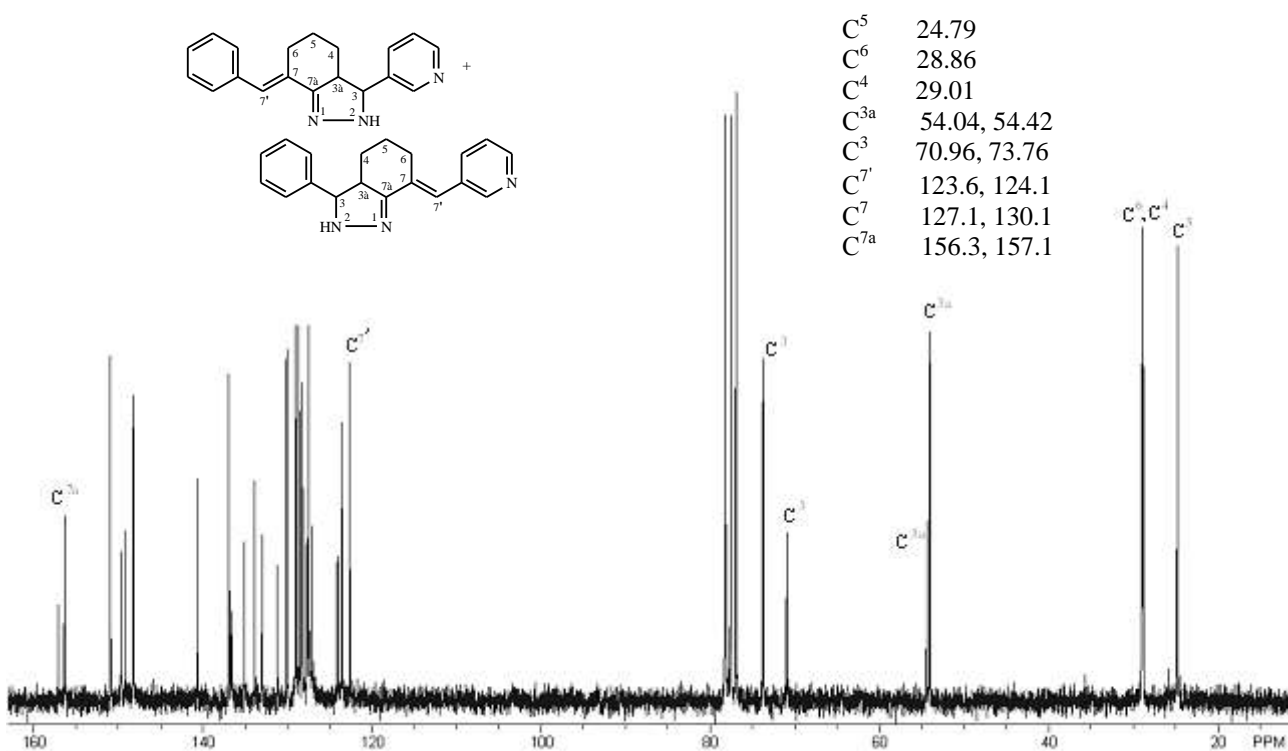


Рис. 2.3.1.2. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр смеси региоизомеров 3-(3-пиридил)-7-фенилметилен-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (**44а**) и 7-(3-пиридилметилен)-3-фенил-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (**44б**) (Brucker DPX-200,  $\text{D}_6$ -DMCO)

## 2.4. Рентгеноструктурный анализ гексагидроиндазолов

По данным РСТА в молекуле *транс*-3-(4-бромфенил)-7-фурфурилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро(2Н)индазола (**33**) [22] (рис. 2.4.1., нумерация атомов автономная) циклогексановый фрагмент имеет форму кресла, пиразолиновый цикл неплоский с выходом атома C(12) на 0.533(6) Å из среднеквадратичной плоскости C(10)-C(11)=N(1)-N(2). Фурановый цикл и бензольное кольцо практически плоские. Фурфурилиденовый заместитель имеет *s-цис*-конформацию и расположен с системой связей C(6)-C(11)=N(1)-N(2) практически в одной плоскости, что характеризуют торсионные углы O(1)-C(4)-C(5)-C(6) – 167.7°; C(5)=C(6)-C(11)=N(1) – 17.3°; C(6)-C(11)=N(1)-N(2) – 178.6°. Длины связей C(4)-C(5) и C(6)-C(11) равны соответственно 1.449(6) и 1.464(5) Å, что свидетельствует о сопряжении фуранового цикла со связями C(5)=C(6)-C(11)=N(1) (аналогичное сопряжение характерно и для 6-бензилиден-2-фурфурилиденциклогексанона (**1**)). Связь C(9)-C(10) и 4-бромфенильный заместитель располагаются псевдоэкваториально по отношению к пиразолиновому циклу.

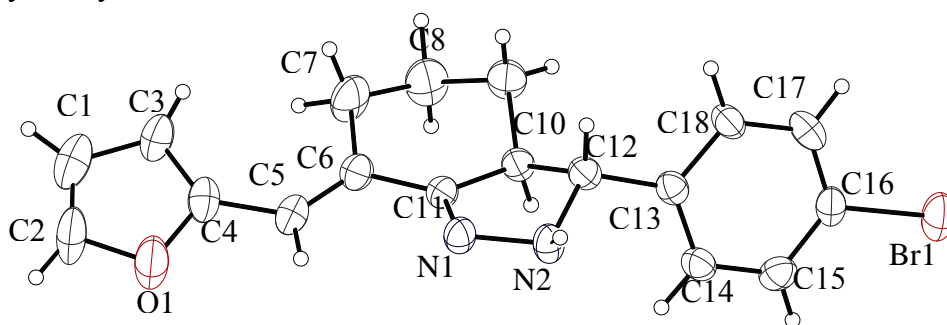


Рис. 2.4.1. Общий вид молекулы *транс*-3-(4-бромфенил)-7-фурфурилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазола (**33**).

Общий вид молекулы 3-(4-метоксифенил)-2-фенил-7-фурилметилен-3,3а,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**59**) приведен на рисунке 2.4.2.

Циклогексановое кольцо имеет конформацию "кресла", пиразолиновый цикл представляет собой "конверт" с выходом атома C<sup>12</sup> (нумерация автономная) из плоскости атомов N<sup>1</sup>-C<sup>11</sup>-C<sup>12</sup>-C<sup>11</sup>, что характеризует двугранный угол N<sup>1</sup>-C<sup>11</sup>-C<sup>10</sup>-C<sup>12</sup>, составляющий 12,60°. Атомы водорода пиразолинового цикла C<sup>10</sup> и C<sup>12</sup> имеют *транс*-конфигурацию.

4-Метоксифенильный заместитель при атоме C<sup>12</sup> расположен практически перпендикулярно по отношению к пиразолиновому циклу, бензольное кольцо при атоме N<sup>2</sup> повернуто относительно гетероцикла на 31,0°, что характеризует двугранный угол N<sup>1</sup>-N<sup>2</sup>-C<sup>20</sup>-C<sup>21</sup>. Двойные связи N<sup>1</sup>=C<sup>11</sup>-C<sup>6</sup>-C<sup>5</sup> и фурановое кольцо не лежат в одной плоскости: двугранные углы N<sup>1</sup>-C<sup>11</sup>-C<sup>6</sup>-C<sup>5</sup>, C<sup>11</sup>-C<sup>6</sup>-C<sup>5</sup>-C<sup>4</sup> и C<sup>6</sup>-C<sup>5</sup>-C<sup>4</sup>-C<sup>3</sup> составляют соответственно 26,8°, 179,9° и 12,1°. Фурфурилиденовый фрагмент имеет *s-цис*-конформацию.

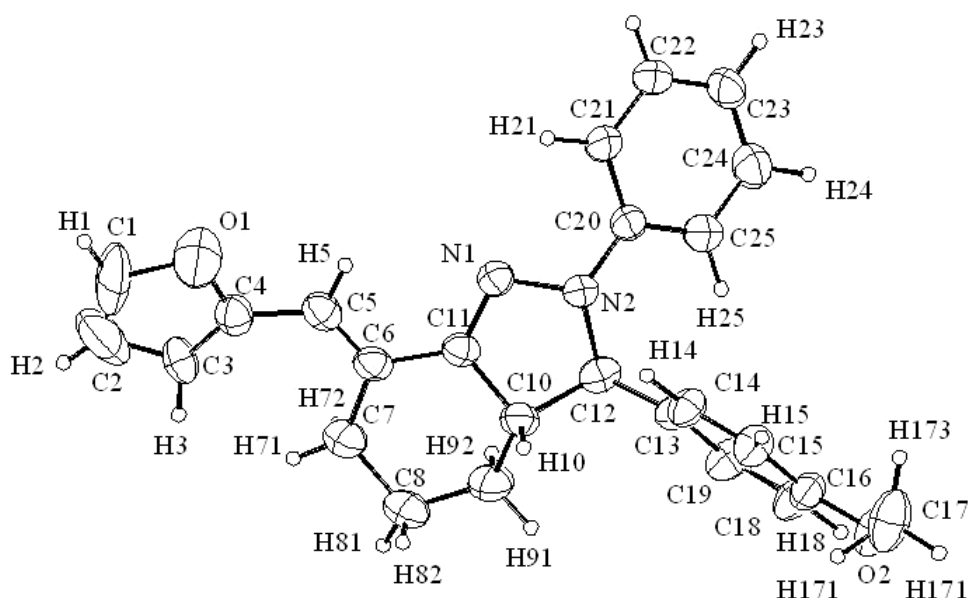
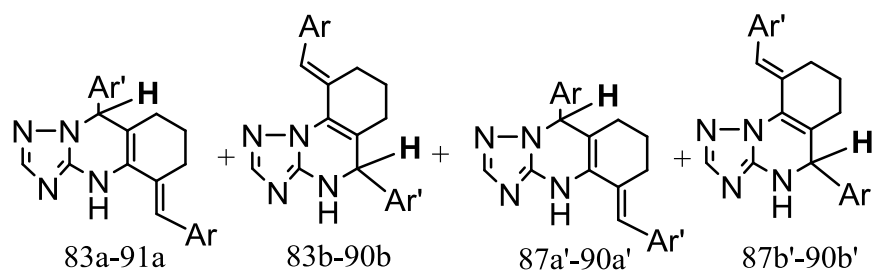


Рис. 2.4.2. Общий вид молекулы *транс*-2-фенил-3-(4-метоксифенил)-7-фурилметилен-3,3а,4,5,6,7-гексагидроиндазола (**59**).

Таким образом, данные РСТА гексагидроиндазолов подтверждают стереостроения NH- и NPh-гексагидроиндазолов, сделанные на основе спектральных данных, и дают полное представление о расположении заместителей.

### 3. Изомерные гексагидротриазолохиназолины.

**9-Ar'-5-Ar-метилен-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло [5,1-b]хиназолины(83а-91а), 9-Ar-5-Ar'-метилен-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолины(87а'-90а'), 5-Ar'-9-Ar-метилен-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]хиназолины(83b-90b), 5-Ar-9-Ar'-метилен-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]хиназолины (87-90b')**



Ar=Ar'=Ph (**83a**, **83b**), Ar=Ar'=Th (**84a**, **84b**), Ar=Ar'=Fu (**85a**, **85b**), Ar=Fu, Ar'=Ph (**86a**, **86b**), Ar=Th, Ar'=Ph (**87a**, **87a'**, **87b**, **87b'**), Ar=Fu, Ar'=Th (**88a**, **88a'**, **88b**, **88b'**), Ar=Th, Ar'=(4-OMe)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**89a**, **89a'**, **89b**, **89b'**), Ar=Fu, Ar'=(4-OMe)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**90a**, **90a'**, **90b**, **90b'**), Ar=(5-NO<sub>2</sub>)Fu Ar'=Ph (**91a**).

#### 3.1. ЯМР <sup>1</sup>H спектры

Аналитическим признаком для определения изомерной принадлежности триазолохиназолинов к линейным и угловым формам являются величины химических сдвигов протонов Н<sup>9</sup> и Н<sup>5</sup>, отличающихся положением в гетерокольце. В ЯМР <sup>1</sup>H спектре триазолохиназолинов 83 а,b, наряду с интенсивным сигналом протона Н-9 (5.79 м.д.) для известной линейной системы 5-бензилиден-9-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина(83а) [28], присутствует сигнал меньшей интенсивности протона Н-5 (5.64 м.д.) ангу-

лярной формы 83b. Аналогичная закономерность наблюдается и для тиенил – 84 (Н-9 6.13 м.д., Н-5 5.60 м.д.) и фурил – 85 (Н-9 5,92 м.д., Н-5 5.80 м.д.) содержащих систем [29].

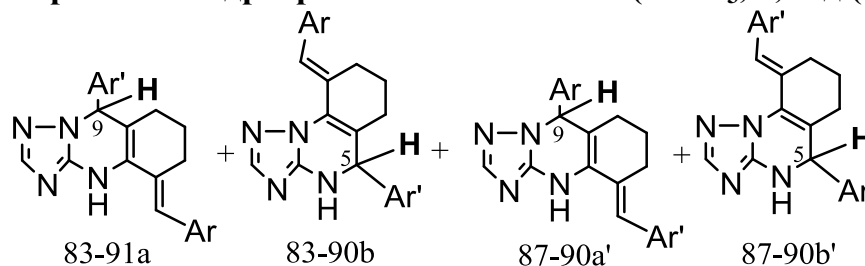
В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре смеси четырех изомеров триазолохиназолинов 87-89 присутствуют четыре синглета протонов NH (9.00-10.61 м.д.), два интенсивных синглета протонов Н-9 (соединения 87a,a'-89a,a') при 5.77-6.13 м.д., два синглета протонов Н-5 при 5.45-6.02 м.д. меньшей интенсивности (соединения 87b,b'-89b,b').

Положение NH протонов зависит от типа дигидропиримидинового фрагмента. 4,5-Дигидропиримидиновый фрагмент триазолохиназолинов типа b, b'(угловое сочленение колец) отражается в более высокопольном положении синглета NH – протона (9.00-10.50 м.д.), по сравнению с линейно-сочлененными аналогами типа a, a', в которых NH-протон смещен в слабое поле (9.20-10.61 м.д.). Его дополнительное слабопольное смещение связано с электрооакцепторным воздействием сопряженного арилметиленового фрагмента.

В смеси региоизомеров преобладающими являются соединения линейной формы a, a', вероятно из-за большей термодинамической устойчивости 1,4-дигидропиридинового фрагмента по сравнению с 1,2-дигидропиридиновым (b, b')

Данные спектров представлены в табл. 3.1.1. В табл. 3.1.2 представлены соотношения региоизомерных триазолохиназолинов (по данным интегральной интенсивности сигналов протонов Н<sup>5</sup>, Н<sup>9</sup> в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ).

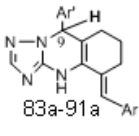
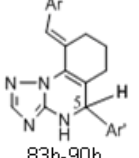
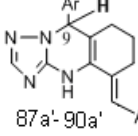
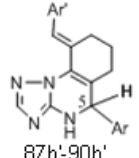
**Таблица 3.1.1.**  
**ЯМР  $^1\text{H}$  спектры гексагидротриазолохиназолинов ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.(J, Гц))**



Соединение	Ar	Ar'	NH(1H, c)		H-9(1H, c)		H-5(1H, c)		H-8 (2H, м)	H-7 (2H м)	H-6 (2H м)	H-2 (1H, c)
			a,a'	b,b'	a	a'	b	b'				
83a, 83b	Ph	Ph	9.39	9.00	5.79	-	5.64	-	1.91-2.08	1.59-1.74	2.08-2.78	7.50-7.57
84a, 84b	Th	Th	9.51	9.39	6.13	-	5.60	-	2.09-2.13	1.78-1.98	2.72-3.01	8.40-8.61
85a, 85b	Fu	Fu	9.85	9.64	5.92	-	5.80	-	2.21-2.69	1.58-2.01	2.72-3.20	7.60-7.70
86a, 86b	Fu	Ph	10.61	10.50	5.82	-	5.95	-	1.72-2.08	2.68-2.72	2.91-2.95	7.65-7.72
87a,87a' 87b,87b'	Th	Ph	9.54, 10.02	9.44, 9.95,	5.81	6.13	5.66	5.86	2.08-2.33	1.64-2.04	2.36-3.03	8.36-8.58
88a,88a' 88b,88b'	Fu	Th	10.00	9.83	6.13	5.99	5.62	5.45	2.10-2.15	1.80-1.87	2.88-3.01	8.40-8.60
89a,89a' 89b,89b'	Th	(4-OMe) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	9.84, 9.20	9.57, 9.00	5.77	6.13	5.64	6.02	2.68-3.01	1.67-2.08	3.70-3.90	8.43-8.64
90a, 90b	Fu	(4-OMe) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10.3 1	10.1 0	5.76,	-	5.95	-	2.73-2.95	1.74-2.05	3.76-3.87	8.20-8.40
91a	(5-NO <sub>2</sub> ) Fu	Ph	8.21	-	5.84	-	-	-	1.94-2.17	1.57-1.83	2.80-3.06	8.02

Таблица 3.1.2.

Соотношение региоизомерных хиназолинов (по данным интегральной интенсивности сигналов протонов  $H^5$ ,  $H^9$  в спектрах ЯМР  $^1H$ )

Соединение	Ar	Ar'				
			a	b	a'	b'
83a, 83b	Ph	Ph	14	1	-	-
84a, 84b	Th	Th	8,5	1	-	-
85a, 85b	Fu	Fu	1	1	-	-
86a, 86b	Fu	Ph	13	1	-	-
87a, 87a', 87b, 87b'	Th	Ph	15	2	4	1
88a, 88a', 88b, 88b'	Fu	Th	22	1	13	1
89a, 89a', 89b, 89b'	Th	(4-OMe) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	12,2	2,5	1,5	1
90a, 90b	Fu	(4-OMe) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	17	1	-	-
91a	(5-NO <sub>2</sub> ) Fu	Ph	1	-	-	-

## 3.1.1. Примеры ЯМР спектров

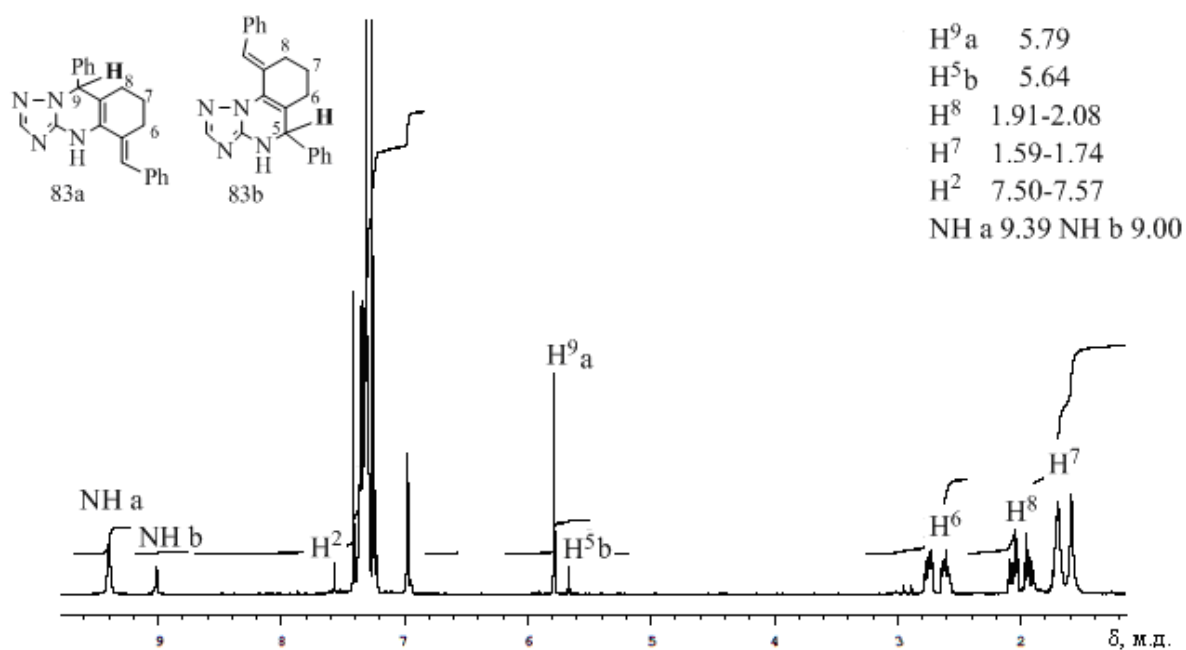


Рис. 3.1.1.1. ЯМР  $^1H$  спектр смеси региоизомеров 5-бензилиден-9-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (83a) и 9-бензилиден-5-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]хиназолина (83b) (Varian 400 (р.ч. 100 МГц), CDCl<sub>3</sub>).

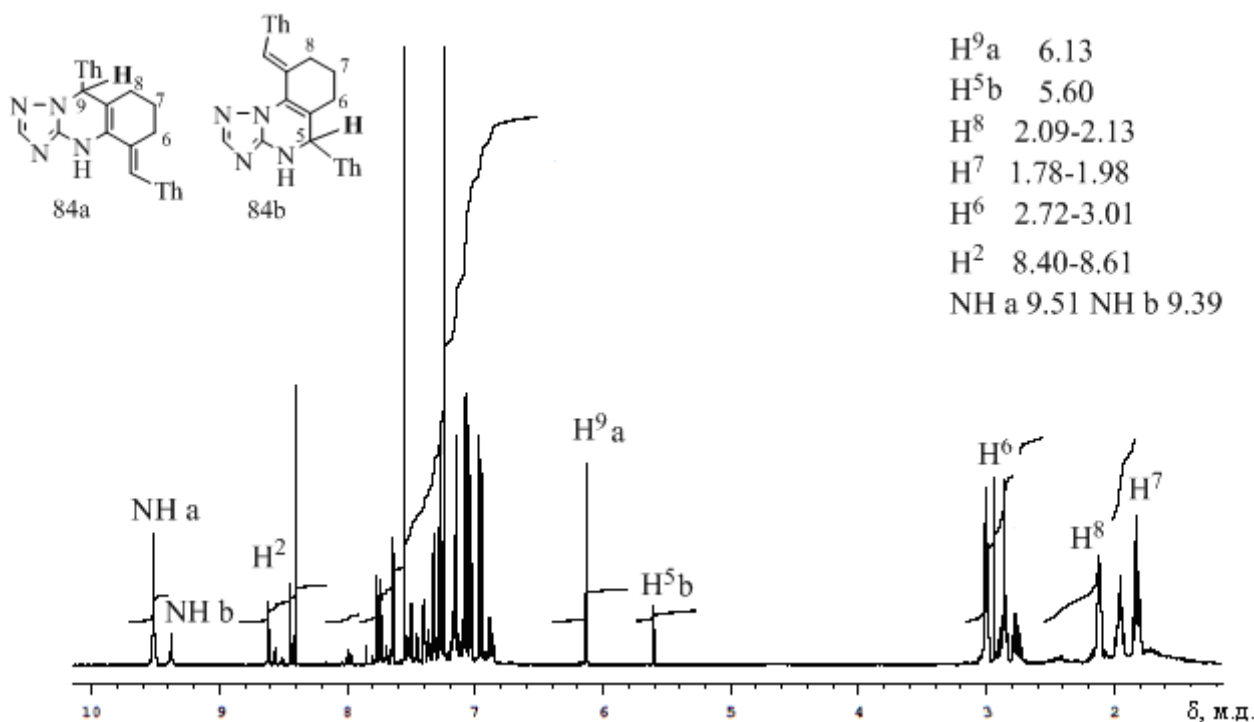


Рис. 3.1.1.2. ЯМР <sup>1</sup>H спектр смеси региоизомеров 9-тиенил-5-тиенилиден-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (84a) и 5-тиенил-9-тиенилиден-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]хиназолина (84b) (Varian 400 (р.ч. 100 МГц), CDCl<sub>3</sub>).

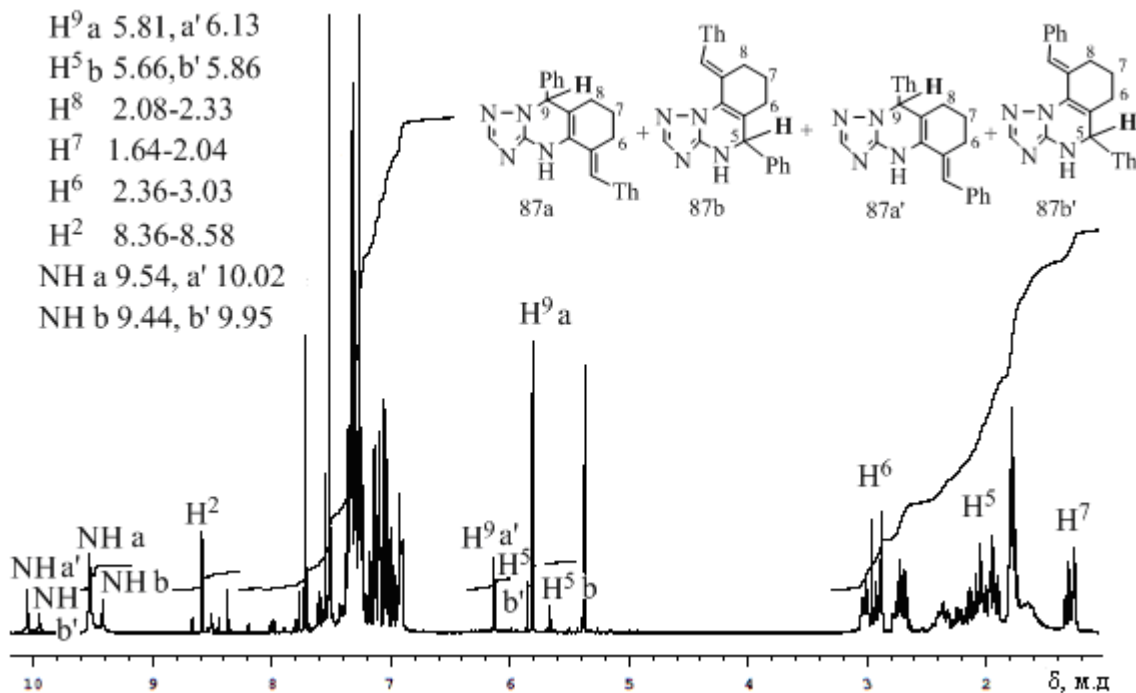


Рис. 3.1.1.3. ЯМР <sup>1</sup>H спектр смеси региоизомеров 5-тиенилиден-9-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина(87a) и 5-бензилиден-9-тиенил-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина(87a') и 9-тиенилиден-5-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]хиназолина(87b) и 9-бензилиден-5-тиенил-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]хиназолина(87b') (Varian 400 (р.ч. 100 МГц), CDCl<sub>3</sub>).

### 3.2. ЯМР $^{13}\text{C}$ спектр

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соответствует строению триазолохиназолинов 84 а,б. В спектре присутствуют 14  $\text{sp}^2$  и 4  $\text{sp}^3$  гибридных атомов углерода. Наиболее сильнополюные сигналы (149.5, 155.7 м.д.) приписаны  $\text{sp}^2$ -гибридным атомам углерода  $\text{C}^2$  и  $\text{C}^{3a}$  триазольного цикла. Остальные 12 атомов углерода в состоянии  $\text{sp}^2$ -гибридизации образуют сигналы в слабополюной области (109.3-148.9 м.д.).

Сигналы  $\text{sp}^3$  гибридных атомов  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$  проявляются при 26.51, 22.21, 27.48 м.д. соответственно. Атом  $\text{C}^9$ , связанный с двумя углеродными атомами, находится при 59.07 м.д., сигнал  $\text{C}^5$  находится в более слабом поле (64.81 м.д.) что обусловлено акцепторным влиянием триазольного цикла.

#### 3.2.1. Примеры ЯМР $^{13}\text{C}$ спектров

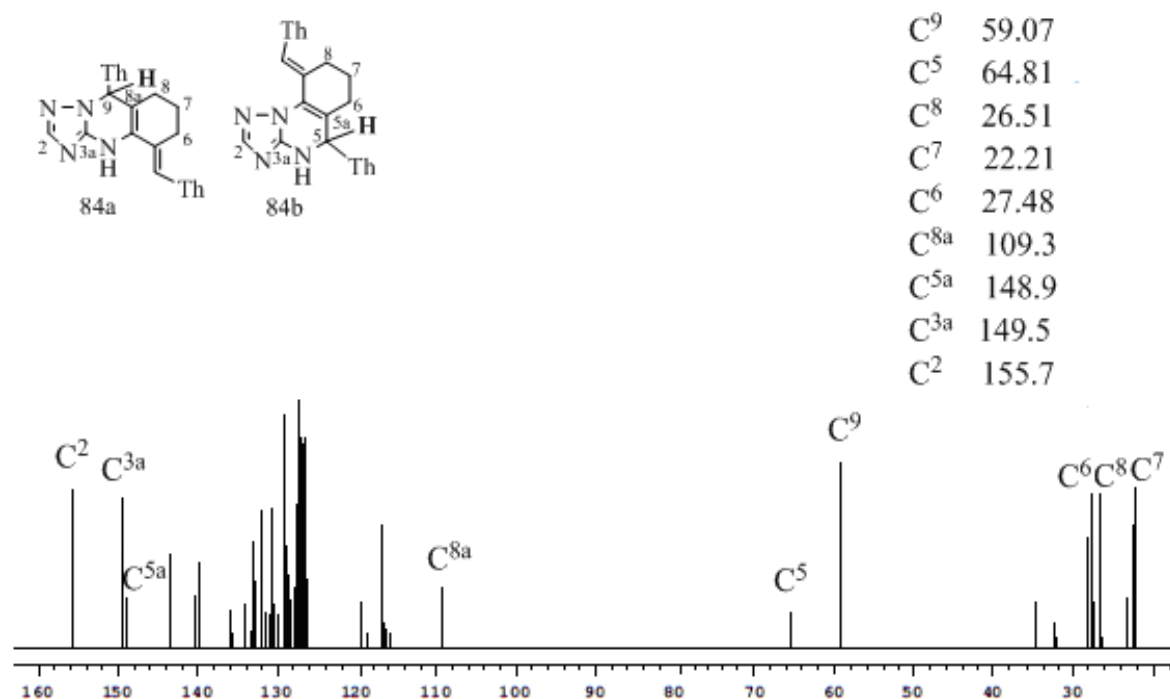


Рис. 3.2.1.1. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр смеси региоизомеров 9-тиенил-5-тиенилиден-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (84а) и 5-тиенил-9-тиенилиден-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]хиназолина (84b) (Varian 400 (р.ч. 100 МГц),  $\text{CDCl}_3$ ).

Анализ спектра двойного резонанса (HSQC C-H) триазолохиназолинов 84а,б позволил полностью расшифровать циклоалифатическую часть спектра и интерпретировать сигналы, соответствующие протонам циклогексанового кольца (рис. 3.2.1.2.). На спектре отмечены кросс-пики взаимодействующих  $\text{sp}^3$  углеродных атомов  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$  и соответствующих протонов  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^8$  ( $\text{H}^8/\text{C}^8$  2.11/26.5 м.д.,  $\text{H}^7/\text{C}^7$  1.94/22.1 м.д.,  $\text{H}^6/\text{C}^6$  2.75/27.5 м.д.),  $\text{C}^9$ ,  $\text{C}^5$  ( $\text{H}^9/\text{C}^9$  6.13/59.1 м.д.,  $\text{H}^5/\text{C}^5$  5.60/64.8 м.д.).



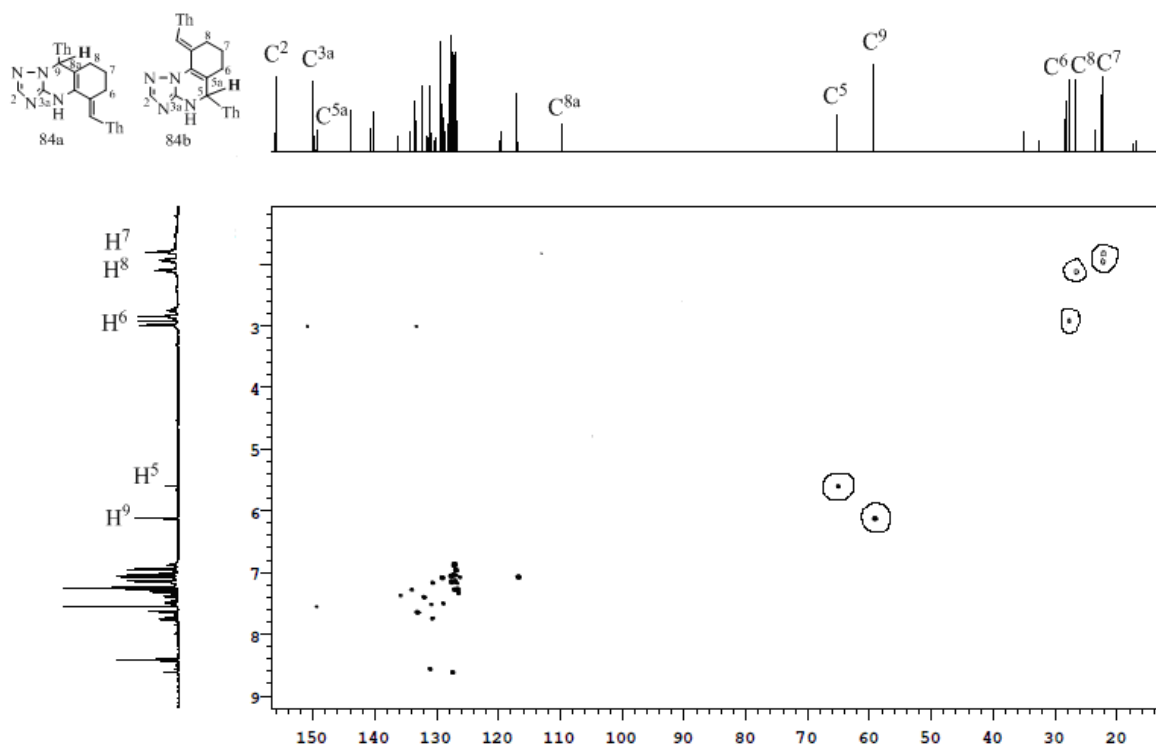


Рис. 3.2.1.2. HSQC спектр смеси региоизомеров 9-тиенил-5-тиенилиден-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-b]хиназолина (84a) и 5-тиенил-9-тиенилиден-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]хиназолина (84b) (Varian 400 (р.ч. 100 МГц),  $\text{CDCl}_3$ ).

## Литература

1. Кривенько А.П., Бугаев А.А., Голиков А.Г. Синтез и конфигурация 6-арилиден-2-фурфурилиденциклогексанонов. // ХГС. 2005. №2. С.191-195.
2. Кривенько А.П., Бугаев А.А., Татарников А.М. Синтез, строение и реакции с гидразинами 2-фурфурилиден-6-бензилиденциклогексанонов. // Сб. науч. тр. "Новые достижения в химии карбонильных и гетероциклических соединений" под ред. проф. Кривенько А.П. Саратов: Изд.-во Сарат. ун.-та. 2001. С.129-131.
3. Бугаев А.А., Варшаломидзе И.Э., Игленкова М.Г. Синтез новых пиридинсодержащих диенонов циклогексанового ряда. / Межвуз. сб. науч. тр. "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов: "Научная книга". 2005. С.42-44.
4. Фомина Ю.А., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Синтез и строение несимметричных кросс-сопряженных диенонов с тиенильными заместителями // ЖОрХ. 2008. Вып. 5. С. 715-717.
5. Фомина Ю.А., Мысник Л.В., Кривенько А.П. Синтез  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов циклогексанового ряда и гексагидроиндазола, содержащих 5-нитротиофеновый фрагмент // Сб. материалов V Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, "Научная книга". 2005. С. 90-93.
6. Dunkelblum E., Hoffer D. Reaction of benzylidenecyclohexanone with borane. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.I. 1973. №16. P.1707-1709.
7. Синтез несимметричных диенонов с гетероароматическими заместителями / Вацадзе С.З., Свириденкова Н.В., Манаенкова М.А., Семашко В.С., Зык Н.В. // Изв. АН. Серия химическая. 2005. № 9. С. 2156-2157.
8. Молекулярная и кристаллическая структура бензилиденфурфурилиденциклогексанона / Голиков А.Г., Кривенько А.П., Бугаев А.А., Солодовников С.Ф. // Журн. структ. химии. 2006. т.47, №1. С.104-105.

9. A conformational and structure-activity relationship study of cytotoxic 3,5-bis-(arylidene)-4-piperidones and related N-acryloyl analogues. / Dimmock J.R., Padmanilayam M.P., Puthucode R.N., Nazarali A.J. // *J. Med. Chem.* 2001. Vol.44. P.586-593.
10. Региоселективное гидразинирование 6-арилден-2-фурфурилиденциклогексанонов. Синтез 3-арил-7-фурфурилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазолов. / Бугаев А.А., Голиков А.Г., Фомина Ю.А., Егоров С.В., Кривенько А.П. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.* 2005. т.48, №4. С.84-87.
11. Синтез NH-незамещенных гексагидроиндазолов и их ароматизация. / Морозова О.В., Бугаев А.А., Егоров С.В., Голиков А.Г. // *Сб. науч. статей молодых ученых, посв. 75-летию химического ф-та СГУ. "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии"*. Саратов: "Научная книга". 2004. С.54-58.
12. Фурфурилиденарилденциклогексаноны. Реакции с азотсодержащими нуклеофильными реагентами с сохранением и раскрытием фуранового цикла. / Кривенько А.П., Николаева Т.Г., Бугаев А.А., Голиков А.Г. / *Сб. "Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Кислород- и серусодержащие гетероциклы"*. Под ред. д.х.н. В.Г. Карцева. Москва: "IBS-PRESS". 2003. т.1. С.315-318.
13. Бугаев А.А., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Синтез замещенных гексагидроиндазолов. // *ХГС.* 2005. №7. С.986-990.
14. Стереостроение полизамещенных гексагидроиндазолов. Голиков А.Г., Бугаев А.А., Кривенько А.П., Солодовников С.Ф. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.* 2005. т.48, №9. С.44-48.
15. Фомина Ю.А., Кривенько А.П. О регионаправленности реакций 2-арилметилден-6-тиенилметилденциклогексанов с гидразинами // *Сб. науч. тр. XI всероссийской конференции "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов"*. Саратов, "Научная книга". 2008. С. 289-291.
16. Фомина Ю.А., Егоров С.В., Кривенько А.П. Направленный синтез тиенилметилден-NH(Ph)гексагидроиндазолов // *Материалы Международной конференции "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности"*. Санкт-Петербург. 2006. С. 362-363.
17. Synthesis, structure and biological activity of heteroarylmethylene-NH(R)-hexahydroindazoles / Kriven'ko A.P., Golykov A.G., Bugaev A.A., Fomina Y.A. // *International conference chemistry of nitrogen containing heterocycles "CNCH-2006"*. Kharkiv. P. 39.
18. Гелла И.М., Амаду Разак Яя, Орлов В.Д. Пиразолины-2 на основе диарилденциклогексанонов. Синтез и стереохимия частично гидрированных N-арилиндазолов / *Вестник Харьков. нац. ун-та.* 2001. № 532. Химия. Т.30. №7. С. 103-111.
19. Synthesis and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR study of the stereochemistry of (E)-2-acetyl-3-aryl-7-arylidene-3,3a,4,5,6,7-hexahydroindazoles / Vijayabaskar V., Perumal S., Selveray S., Hewlins M.J.E. // *Magn. Res. Chem.* 1999. Vol. 37. P. 65-68.
20. Fused heterocycles. Part 3. Synthesis and stereochemistry of benzopyrano- and benzothiapyrano-[4,3-c]pyrazoles / Tóth G., Szöllösy Á., Lóránd T., Kónya T., Szabó D., Földesi A., Lévai A. // *J. Chem. Soc., Perk. Trans. II.* 1989. P. 319-323.
21. Химия кросс-сопряженных диенонов и их производных / Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 8. С.707-727.
22. Голиков А.Г., Кривенько А.П., Бугаев А.А., Фомина Ю.А., Солодовников С.Ф. Молекулярная и кристаллическая структура 3-(4-бромфенил)-7-фурфурилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро(2Н)индазола // *Журнал структурной химии.* 2007. Т.48, № 3. С. 63-65.
23. Десенко С.М., Эстрада Х., Орлов В.Д., Пономарев О.А. Производные 1,2,4-триазоло [1,5-а]пиримидина, аннелированные карбоциклами // *ХГС.* 1991. №1. С. 105-108.
24. Варшаломидзе И.Э., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Первый пример взаимодействия несимметричных диеноновых производных циклогексана с 3-амино-1,2,4-триазолом. Образование изомерных октагидротриазолохиназолинов. // *ХГС.* 2009. №8. С. 1269-1271.

Научное издание

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

Монография

Ответственный за выпуск Сорокин В.В.

---

Формат 60x84 1/18. Бумага офсетная. Подписано в печать 19.07.2010.

Гарнитура Таймс. Печать Riso.

Усл. печ. л. 29,25 Тираж 300 экз. Заказ 0312

---

Издательский центр «Наука»  
410600; Саратов, Пугачевская, 117, к. 50.

Отпечатано с готового оригинал-макета.  
410005, Саратов; Пугачевская, 161, офис 320 ☎ 27-26-93