

рилацетонітрилами — 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолі-н)лацетонітрилами. На першій стадії реакції отримано 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолін)-3-[1-арил-3-хлоро-4-ізохіноліл]-2-пропенонітрили. Встановлено, що внаслідок внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення атома хлору утворюються 9-арил-2-оксо-2*H*-бензо[5,6]-[1,8]нафтиридино[1,2-*a*]-хіназолін-15-карбонітрили — продукти конденсації по N(1)-положенню хіназолінового ядра. Напрямок циклізації та структуру продуктів доведено за допомогою спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$ , а також експериментів з гомоядерної (COSY, NOESY-1D) та гетероядерної (HMQC, HMB) кореляції.

**SUMMARY.** The interaction of 1-aryl-3-chloroisoquinoline-4-carbaldehydes with methylene active azahetarylacetonitriles — 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazoliny)acetonitriles was studied. It was shown that at the first stage of reaction 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazoliny)-3-[1-aryl-3-chloro-4-isoquinoly]-2-propenenitriles are formed. It was detected that 9-aryl-2-oxo-2*H*-benzo[5,6][1,8]naphthyridino[1,2-*a*]quinazoline-15-carbonitriles are products of con-

densation on N(1) site of quinazoline nuclear as a result of intermolecular nucleophilic substitution of chlorine atom. The direction of cyclization and the structure of the products were confirmed by NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  methods and also with the help of homonuclear (COSY, NOESY-1D) and heteronuclear (HMQC, HMB) correlation.

1. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Synthesis. -1988. -P. 680—683.
2. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Heterocycles. -1989. -29, № 4. -P. 707—718.
3. Воловченко Т.А., Тарасов А.В., Воловченко Ю.М. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 8. -С. 108—110.
4. Хіля О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Там же. -2003. -69, № 7. -С. 55—60.
5. Хіля О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1226—1232.
6. Хіля О.В., Воловченко Т.А., Воловченко Ю.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2006. -№ 10. -С. 1520—1534.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 24.02.2006

УДК 547.512:543.42:541.67

**О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан**

## **ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯМР $^1\text{H}$ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**

Методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии изучен ряд напряженных полициклических углеводородов, содержащих циклопропановый фрагмент. На основании проведенного анализа химических сдвигов сделаны выводы о взаимном пространственном расположении структурных фрагментов в молекулах трициклических углеводородов. Установлена структура моноаддукта эндодидициклопентадиена и дихлоркарбена как продукта транс-присоединения по двойной связи пятичленного цикла.

Полициклические углеводороды, в состав которых входят малые циклы, имеют высокую энталпию образования за счет стерического напряжения в молекуле. В ряде случаев такие соединения достаточно стабильны, что делает их перспективными компонентами реактивных топлив. Хотя методы синтеза полициклических углеводородов, содержащих малые циклы, отработаны на многих примерах, актуальным остается вопрос взаимосвязи пространственного строения обсуждаемых соединений и изменения их физических свойств. Так, для достаточно сложных три- и тетрациклических углеводородов именно пространственная структура определяет комплекс физических свойств, таких как теплота сгорания [1], плот-

ность, температуры кипения и кристаллизации.

Целью данной работы было установление взаимосвязи между химическими сдвигами (х.с.) ЯМР  $^1\text{H}$  и пространственным строением ряда трициклических углеводородов, а также использование полученных закономерностей для определения структуры моноаддукта эндодидициклопентадиена и дихлоркарбена.

Известно, что аномальное экранирование протонов в трехчленных циклах приводит к тому, что сигналы протонов циклопропанового фрагмента в ЯМР-спектрах расположены в значительно более сильном поле, чем в случае других циклических углеводородов. Дополнительный вклад эффектов анизотропного магнитного экранирования

© О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан, 2007

связями других циклических фрагментов молекул приводит к смещению сигнала эндометиленового протона циклопропанового фрагмента в очень сильное поле, вплоть до отрицательных значений х.с. Характерная форма мультиплетов метиленовых протонов циклопропанового фрагмента обусловлена константами спин-спинового взаимодействия  $^2J \sim 4$  Гц,  $^3J \sim 4$  Гц для эндо- и 8 Гц — для экзопротона, которые остаются практически неизменными для соединений всего ряда и обеспечивают надежное отнесение этих сигналов.

Пространственное строение рассмотренных трициклических производных цикlopentadiена, 1,4-циклогексадиена, а также углеводов, в основе которых имеется пинановый или карановый фрагмент, может быть однозначно определено по данным их ЯМР  $^1H$  спектров. В частности, для трицикло[4,1,0,0<sup>2,4</sup>]гептана, трицикло[5,1,0,0<sup>3,5</sup>]октана и их тетрахлорпроизводных (схема 1, соединения 2, 4, 8, 9) протоны метиленовых групп пятичленного и шестичленного циклов эквивалентны, что свидетельствует об их одинаковом магнитном окружении. Отсутствие заметного эффекта ван-дер-ваальсовых взаимодействий эндоме-

тиленового протона циклопропанового фрагмента (схема 1, соединения 2, 3, 9) с другими группами также является доказательством транс-расположения циклопропановых фрагментов относительно друг друга.

Пространственные взаимодействия между эндометиленовым протоном циклопропанового фрагмента и эндопротоном при атоме С-7 в молекуле 2,6,6-триметил-транс-трицикло[4,1,0,0<sup>4,6</sup>]октана (11) вызывают снижение сферической симметрии электронного распределения вокруг рассматриваемых атомов, что сопровождается увеличением парамагнитного вклада в константу экранирования. Для данного соединения сигнал эндометиленового протона циклопропанового фрагмента смещается в слабое поле и характеризуется х.с. в 0.75 м.д. вместо ожидаемого значения, близкого к 0. Это подтверждает выводы о транс-расположении циклопропанового и диметилметиленового фрагмента соединений 10—13 (схема 1), сделанные в работах [2, 3]. Рассмотренный эффект не проявляется в случае 1,4,4-триметил-трицикло[5,1,0,0<sup>3,5</sup>]октана (13), в котором отсутствует пространственное взаимодействие эндометиленового

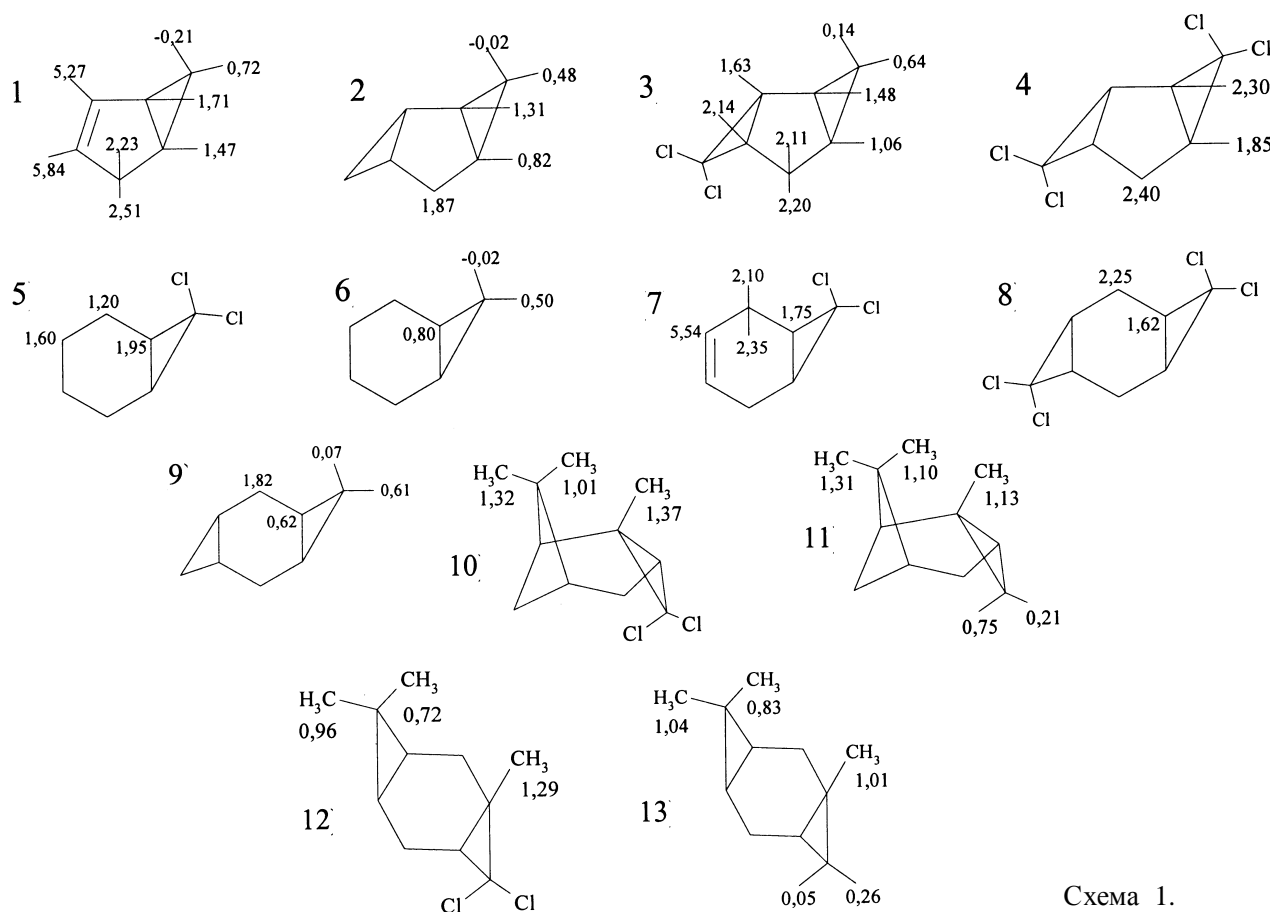


Схема 1.

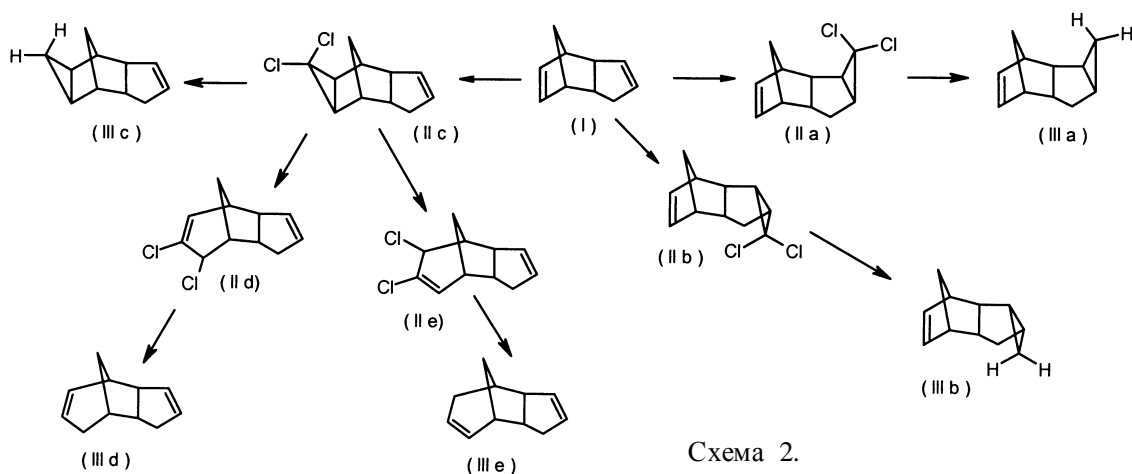


Схема 2.

протона с другими группами.

Рассмотренные выше особенности спектральных характеристик углеводородов, содержащих малые циклы, были использованы нами для установления структуры моноаддукта эндодидициклопентадиена и дихлоркарбена. При присоединении дихлоркарбена, генерированного в условиях межфазного катализа, к дициклопентадиену (I) наблюдалось образование моноаддукта только по одной из двух двойных связей (схема 2). При присоединении дихлоркарбена по двойной связи норборненового фрагмента возможно протекание реакции изомеризации, сопровождающейся раскрытием циклопропанового кольца и расширением цикла (III d и III e). Подобная изомеризация может протекать как при нагревании, так и самопроизвольно, в условиях реакции присоединения дихлоркарбена [4]. Восстановление продукта реакции I с дихлоркарбеном натрием в жидком аммиаке приводит к появлению в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре продукта III двух сильнополюсных мультиплетов (0.38 и  $-0.33$  м.д.), отвечающих метиленовой группе циклопропанового кольца, что свидетельствует об отсутствии реакции, приводящей к структурам II d и III e, а следовательно, — к III d и III e.

Наибольшую чувствительность х.с. к проведенным структурным изменениям следует ожидать для протонов групп, расположенных в непосредственной близости от преобразуемого фрагмента. В соединении I и его производных II и III х.с. протонов метиленового мостика в норборненовом фрагменте малочувствительны к изменению структуры молекулы (таблица). Так, разница х.с. ( $\Delta\delta$ ) протонов мостика (таблица, протоны при C-10) в норборненовом фрагменте I и его производных II и III отличаются незначительно и составляют 0.21 (I), 0.15 (II) и 0.18 м.д. (III). В случае метиленовых протонов пятичленного цикла

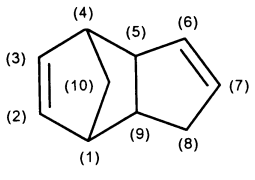
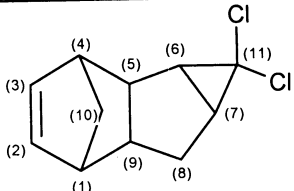
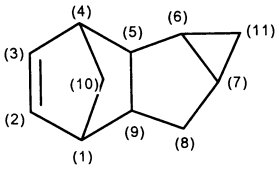
(таблица, протоны при C-8) величина  $\Delta\delta$  изменяется в большем диапазоне, от 0.56 (I) до 0.28 (II) и 0.18 м.д. (III), что качественно может свидетельствовать о присоединении дихлоркарбена по двойной связи пятичленного цикла. Отсутствие слабopольного вклада в константу экранирования эндометиленового протона циклопропанового фрагмента (протон при C-11), характерного для трицикло[3,2,1,0<sup>2,4</sup>]окт-6-ена и тетрацикло[3,3,1,0<sup>2,4</sup>,0<sup>6,8</sup>]нонана [5], является достаточным основанием для отнесения соединения III к структурам III a или III b.

Рассмотрим величины  $\Delta\delta$ , наблюдаемые для метиленовых протонов пятичленного цикла. Для этих протонов величина  $\Delta\delta$  обусловлена только вкладом анизотропного магнитного экранирования соседними связями и группами. В случае соединения I эндометиленовый протон при C-8 в значительной степени экранирован связями норборненового фрагмента. Снижение величины  $\Delta\delta$ , наблюдающееся при введении циклопропанового фрагмента, в соединениях II и III мы связываем с увеличением экранирования экзометиленового протона за счет транс-ориентации циклопропанового кольца (структура III a).

Структура моноаддукта II a и продукта его восстановления III a подтверждается результатами расчета величины  $\Delta\delta$  метиленовых протонов при C-8 и C-11. Использование уравнения Мак-Коннелла [6] демонстрирует наличие значительного слабopольного сдвига эндометиленового протона циклопропанового фрагмента для структуры III c, а также уменьшение величины  $\Delta\delta$  для метиленовых протонов при C-8 для структуры с транс-ориентацией норборненового и циклопропанового фрагментов (III a) относительно структур III b, III c и исходного эндодидициклопентадиена.

Спектры изученных нами соединений были записаны в растворе  $\text{CCl}_4$  на ЯМР-спектрометре

Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.) эндодидициклопентадиена (I), моноаддукта I с дихлоркарбеном (II) и продукта восстановления (III)

Соединение			
1	2.73	2.91	2.78
2	5.40	6.10	6.07
3	5.40	6.10	6.07
4	2.83	2.72	2.62
5	3.17	2.80	2.48
6	5.87	1.70	0.85
7	5.87	1.90	1.05
8	1.58 (эндо-), 2.14 (экзо-)	1.58 (эндо-), 1.86 (экзо-)	1.25 (эндо-), 1.43 (экзо-)
9	2.66	2.58	2.34
10	1.26; 1.47	1.38; 1.53	1.21; 1.39
11			-0.33 (эндо-), 0.38 (экзо-)

Gemini 200 фирмы Varian. Стабилизация поля обеспечивалась при помощи капилляра с ацетоном- $d_6$ . Концентрация растворенного вещества составляла 30—40 % об., в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Отнесение сигналов было проведено методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  был изучен ряд напряженных полициклических углеводородов, содержащих циклопропановый фрагмент. На основании данных о химических сдвигах сделаны выводы о взаимном пространственном расположении структурных фрагментов в молекулах три- и тетрациклических углеводородов. Установлена структура моноаддукта эндодидициклопентадиена и дихлоркарбена как продукта транс-присоединения по двойной связи пятичленного цикла.

**РЕЗЮМЕ.** Методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопії вивчено ряд напружених поліциклічних вуглеводнів, що вміщують циклопропановий фрагмент. За даними проведеного аналізу хімічних зсувів зроблено висновки про взаємне просторове розташування структурних фрагментів у молекулах трициклічних вуглеводнів. Встановлено структуру моноаддукту ендодидициклопентадієну і

дихлоркарбену як продукту транс-приєднання по подвійному зв'язку п'ятичленного циклу.

**SUMMARY.** By the method of NMR  $^1\text{H}$  spectroscopy the series of wire-frame polycyclic hydrocarbons, which contain cyclopropane rings, has been studied. On the value of chemical shifts the conclusions about mutual arrangement of framework in molecules of polycyclic hydrocarbons has been done. The structure of monoadduct of endodicyclopentadiene and dichlorocarbene has been determined as a product of trans-addition on the double bond of the cyclopentane fragment.

1. Whyman G.E., Savoskin M.V., Yaroshenko A.P. et al. // J. Molecular Structure (Theochem). -2003. -№ 637. -P. 183—187.
2. Верецагин А.Н., Вульфсон С.Г., Губкина С.Г., Арбузов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1970. -№ 11. -С. 2467—2473.
3. Наумов В.А., Беззубов В.М. // Докл. АН СССР. -1969. -186, № 3. -С. 599—602.
4. Нефедов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г. Химия карбенов. -М.: Мир, 1990.
5. Volger H.C., Hogeveen H., Gaasbeek M.M.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1969. -91, № 1. -P. 218—219.
6. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. -1957. -27, № 1. -P. 226—229.