

**ИССЛЕДОВАНИЕ ^1H И ^{13}C СПЕКТРОВ ЯМР ТЕТРААЦЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА В РАЗЛИЧНЫХ
ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**С.Ю. Паньшина^{1,3}, О.В. Пономаренко²Научный руководитель – профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев³¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,

Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева 2, 010000

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: janim_svetatusik@mail.ru**RESEARCH OF THE ^1H AND ^{13}C NMR SPECTRA OF TETRAACETHYLGLYCOLURIL
IN DIFFERENT DEUTERED SOLVENTS**S.Yu. Panshina^{1,3}, O.V. Ponomarenko²Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibayev³¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Nur-Sultan, Satpaeva str. 2, 010000³Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Abstract. *In this study, the chemical shifts in the NMR spectra of tetraacetyl glycoluril in various deuterated solvents (DMSO- d_6 , D₂O, CDCl₃, CCl₄, DCOND₂, C₂D₅OD) were studied.*

Введение. Химия гликолурилов, благодаря полифункциональности их структуры, претерпела бурное развитие, что нашло отражение в создании на их основе ценных веществ в различных сферах человеческой деятельности (дезинфекторы, лекарственные средства, компоненты взрывчатых веществ и др.) [1]. Так, тетраацетилгликолурил (2,4,6,8-тетраацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан-3,7-дион, (ТАГУ)) нашел широкое применение в промышленности в качестве эффективного активатора отбеливания в составе синтетических моющих средств [2]. Однако свойства ТАГУ, на сегодняшний день, недостаточно изучены, и это обстоятельство делает ТАГУ доступным и привлекательным для более полного раскрытия его потенциала как в органическом синтезе, так и с позиции востребованности его в сугубо практической области.

Поскольку, на сегодняшний день в доступной литературе отсутствуют сведения о химических свойствах ТАГУ и его поведение в растворах, в данной работе мы изучили ЯМР спектры ТАГУ с использованием различных дейтерированных растворителей (DMSO- d_6 , D₂O, CDCl₃, CCl₄, DCOND₂, C₂D₅OD).

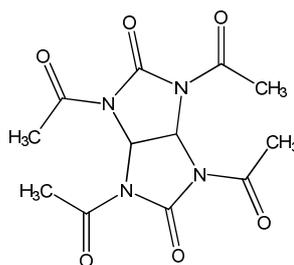


Рис. 1. Структурная формула тетраацетилглюкурола (ТАГУ)

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для ТАГУ записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» (Bruker Corporation, Германия) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно в растворах DMSO-d_6 , D_2O , CDCl_3 , CCl_4 , DCOND_2 , CD_3COD с концентрацией: 0,001 моль вещества в 0,5 мл растворителя. Внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Полученные спектральные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Химические сдвиги ТАГУ в спектрах ЯМР в различных растворителях

Растворитель	^1H ЯМР, м.д.		^{13}C ЯМР м.д.				Уксусная кислота
	CH_3	$\text{CH}-\text{CH}$	CH_3	$\text{CH}-\text{CH}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$	
DMSO-d_6	2.33	6.32	25.21	62.69	151.58	169.48	-
D_2O	2.38	6.41	24.16	62.13	150.89	172.62	Следы
DCOND_2	2.47	6.55	24.57	62.29	151.01	171.20	Следы
$\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$	2.35	6.42	24.29	62.13	150.89	171.12	Следы
CDCl_3	2.54	6.58	24.88	61.71	150.46	169.47	-
CCl_4	2.75	6.72	-	-	-	-	-

Обсуждения результатов. Ранее авторами [3] было показано, что при взаимодействии с нуклеофильными реагентами ТАГУ подвергается гидролизу и бисдеацетилированию. Нами было предпринято определить самостоятельное влияние органических растворителей на поведение вещества (ТАГУ), так как среда всегда играет превалирующую роль в синтезе.

Мы провели кипячение ТАГУ в следующих растворителях: спирт, диметилсульфоксид, вода, формамид, хлороформ, четыреххлористый углерод в течение 4-5 часов, где выделенное вещество по данным ЯМР-анализа оказалось исходным субстратом, и реакция деацетилирования ТАГУ в этих условиях не наблюдалась. Интересным представляет из себя анализ фильтратов. Для этого мы приготовили модельные растворы ТАГУ в описанных выше дейтерированных растворителях и выдерживали их в течении 48 часов при комнатной температуре.

Анализ химических сдвигов ТАГУ в спектрах ЯМР ^1H в дейтерированных растворителях показал, что наблюдается дезэкранирование синглетных пиков протонов CH_3 -группы от 2.33 м.д. до 2.75 м.д. в ряду растворителей $\text{DMSO-d}_6 > \text{C}_2\text{D}_5\text{OD} > \text{DCOND}_2 > \text{CDCl}_3 > \text{CCl}_4$. Для протонов метиновых $\text{CH}-\text{CH}$ групп в соответствующих растворителях аналогично происходит смещение химических сдвигов от 6.32 м.д. до 6.72 м.д. в область слабого поля.

При анализе химических сдвигов ТАГУ в спектрах ^{13}C ЯМР в рассматриваемых растворителях закономерность распределения сигналов и их дрейф имеет отличие. Сигналы атомов углерода CH -групп в растворителях CDCl_3 , $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$, D_2O находятся в диапазоне от 61.71 м.д. до 62.13 м.д., а в DMSO-d_6 и

DCOND₂ смещены в более слабое поле (62.69 м.д. и 62.29 м.д.). Аналогично, сигналы C=O групп в растворителях CDCl₃, C₂D₅OD, D₂O находятся в более сильном поле в интервале от 150.46 м.д. до 150.89 м.д., а химические сдвиги углеродов C=O в DMSO-d₆ и DCOND₂ более дезэкранированы (151.58 м.д. и 151.01 м.д.).

Можно подытожить, что положения химических сдвигов CH₃-, CH-CH и C=O групп ТАГУ изменяется в диапазоне ± 1 м.д. и не могут в явном виде свидетельствовать о влиянии растворителей. Наблюдаемые смещения химических сдвигов ТАГУ частично объясняются природой растворителей и формированием водородных связей, которые влияют на электронную плотность атомов [4].

Однако замечено, что в D₂O, C₂D₅OD и DCOND₂ для углеродов C=O ацильных групп, наблюдается смещение в область слабого поля на значения 2-3 м.д. относительно сигналов в DMSO-d₆ и CDCl₃. При том, после 48 часовой выдержки ТАГУ в данных растворителях (D₂O, C₂D₅OD и DCOND₂) в спектрах ¹³C ЯМР было определено наличие сигналов уксусной кислоты. Наблюдаемое смещение в слабое поле карбонильных углеродов CH₃C=O групп может указывать на непосредственное взаимодействие между ТАГУ и растворителем, так как растворители D₂O, C₂D₅OD и DCOND₂ по своей природе в химических реакциях проявляют себя нуклеофилами. Таким образом, положение карбонильного сигнала CH₃C=O групп в ТАГУ может быть показательным для определения склонности его к гидролизу в данных растворителях.

Заключение. Таким образом, было изучено влияние растворителей на дрефт химических сдвигов ТАГУ, где установлено, что положения химических сдвигов CH₃-, CH-CH и C=O групп ТАГУ под влиянием разных растворителей изменяется незначительно и не могут быть частично объяснены лишь природой растворителя и формированием водородных связей. Однако положения химического сдвига карбонильного углерода CH₃C=O-заместителей в более слабом поле указывает на взаимодействие последнего с растворителями нуклеофильной природы (D₂O, C₂D₅OD и DCOND₂). И как выявлено в спектрах ЯМР, данные растворители вызывают гидролиз ТАГУ с выделением молекул уксусной кислоты, а диметилсульфоксид, хлороформ и тетрахлоруглерод инертны к ТАГУ. Положение карбонильного сигнала CH₃C=O может свидетельствовать о возможности гидролиза ТАГУ в данных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. Методы синтеза азотсодержащих гетероциклов с использованием мочевины и родственных соединений // Успехи химии. – 1998. – Т. 67., №4. – С. 333–353.
2. Завельская В.Д., Замчук З.С. Основные достижения в области синтеза перспективных отбеливателей. – М.: Изд-во НИИТЭхим, 1988. – 42 с.
3. Hase C., Kuhling D. Umsetzung von tetraacetylglykoluril mit nucleophilen // Ann. Liebigs. Chem. – 1975. – P. 95-102.
4. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 592 с.