

ОБРАЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКЛОВ ПРИ НИТРОВАНИИ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-6-ГИДРОКСИПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНОВ

Бу Куанг Туан¹, Юдин Н.В.¹, Куштаев А.А.¹, Фенин А.А.¹

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл. д. 9, jteran8@gmail.com

Введение

Химия пириимидинов привлекает постоянный интерес исследователей, они находят широкое применение в производстве биологически активных соединений. Нитро- и нитрозопроизводные замещенных 6-гидроксипириимидин-4(3Н)-онов находят применение как полупродукты синтеза аминокислот для дальнейшей функционализации. В последние годы нитрование замещенных пириимидинов используют при синтезе энергоемких соединений, таких как нитроформ и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен.

Показано, что в области низкой кислотности нитрование производных 6-гидроксипириимидин-4(3Н)-она происходит по механизму нитрования катализируемого NO^+ . В ходе исследования, нами было обнаружено ярко-красное окрашивание реакционной массы. На УФ-вид спектрах присутствует интенсивное поглощение в области 500 - 600 нм, что позволило предположить протекание реакции по катион-радикальному механизму. В настоящей статье приведены результаты изучения особенностей процесса нитрования 6-гидроксипириимидин-4(3Н)-она (**1a**), 6-гидрокси-2-метилпириимидин-4(3Н)-она (**1b**), 6-гидрокси-2-этилпириимидин-4(3Н)-она (**1c**), 6-гидрокси-2-изопропилпириимидин-4(3Н)-она (**1d**), и барбитуровой кислоты (**1e**) изопропилнитратом (ИПН) в слабокислотной среде - трифторуксусной кислоте (ТФУК)

Экспериментальная часть

Исходные соединения **1a-e** синтезировали по известным методикам. Нитрование проводили при комнатной температуре в среде ТФУК при мольном соотношении ИПН / субстрат от 1 : 1 до 3 : 1, концентрация **1a-c** и **1e** в ТФУК 20 – 50 мг/мл.

Результаты и обсуждение

При нитровании **1a-e** на их спектрах ЭПР наблюдается образование нитроксильных радикалов (НР) (рисунок 1), значение

g-фактора находится в интервале $2,0037 \div 2,0044$, константы сверхтонкого взаимодействия $a^N = 30 \div 34$ Гс.

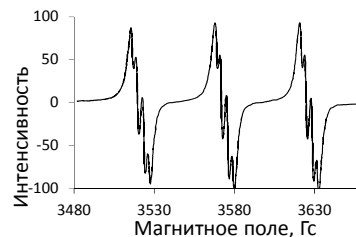
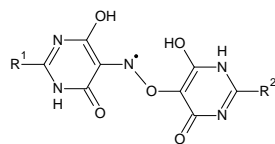


Рисунок 1. ЭПР спектр аддукта **4a**

Введение в реакционную массу азида не приводит к образованию НР. Использование в качестве спиновой ловушки 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитропириимидин-4(3Н)-она (**6**) позволило получить соответствующие радикалы **4f – 4k** (рисунок 2). В случае **1b** и **1c**, образующие радикалы **4g** и **4h** нитрозируются с образованием радикалов **4b** и **4i**.



$R^1=R^2=H$ (**4a**); $R^1=R^2=CHNOH$ (**4b**);
 $R_1=R_2=Et$ (**4c**); $R_1=R_2=i-Pr$ (**4d**);
 $R_1=R_2=OH$ (**4e**); $R_1=H, R_2=CHNOH$ (**4f**);
 $R^1=Me, R^2=CHNOH$ (**4g**); $R^1=Et, R^2=CHNOH$ (**4h**);
 $R^1=CH_3CNOH, R^2=CHNOH$ (**4i**); $R^1=i-Pr, R^2=CHNOH$ (**4j**);
 $R_1=OH, R_2=CHNOH$ (**4k**).

Рисунок 2. Структура образующихся НР **4a-h**.

При использовании сильных окислителей (диоксида свинца и солей церия (IV)) при окислении **1b** и **1e** в ТФУК в присутствии **6** наблюдается образование соответствующих НР **4g** и **4k**, а использование слабых окислителей (AgClO_4) не приводит к их образованию.



Таким образом, в среде с умеренной кислотностью нитрование **1a-e** протекает по катион-радикальному механизму (схема 1).

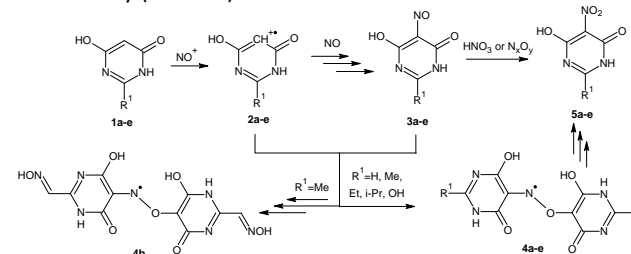


Схема 1. Механизм нитрования производных 6-гидроксипириимидин-4(3Н)-она

Заключение

Нитрование 2-замещенных-6-гидроксипириимидин-4(3Н)-онов изопропилнитратом в среде ТФУК идет по катион-радикальному механизму в котором окислителем является NO^+ . 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитропириимидин-4(3Н)-он быть использован в качестве спиновой ловушки эффективной в кислых средах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (номер темы Т-2020-037).