

УХЖ

ISSN 0041-6045

**НАЦИОНАЛЬНАЯ
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ**

Том 83
март-апрель

2017

**УКРАИНСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

№ 3-4

<http://www.ucj.org.ua>

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Т е л е ф о н : (044) 424 03 22; ф а к с : (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЁМЕНКО

Сдано в печать 23.05.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 95 экз. Заказ

МПП «Лино». 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 83
март
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

- МОСКВИНА В.С., ШЕВЦОВ М.І., ХИЛЯ В.П. Синтетичні трансформації 6-ізоксазоліл-неофлавона 3
- КОВАЛЕНКО Н.В., КУТРОВ Г.П., ЦАПКО М.Д., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Реакція окиснювального бромовання бромідів 1,3-тіазолію 8
- ТАРАСЮК Т.М., ДОБРІДНЄВ О.В., ПОПОВА М.В., ШИШКІНА О.О., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Синтез нових похідних 7-гідрокси-5-оксо-2,3,5,7а-тетрагідро-1Н-пірролізину та 1-гідрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8а-гексагідроіндолизину 14
- ХАРЧЕНКО О.Г., СМОКАЛ В.О., КРУПКА О.М., КОЛЕНДО О.Ю. Полімеризаційна активність нових стирилхінолінвмісних мономерів 18
- ШУЛЬГА С.І., ШУЛЬГА О.С. Спектри ПМР тіазолопіримідинієвих солей 23

Фізична хімія

- ОЛЕКСЕНКО Л.П., ФЕДОРЕНКО Г.В., МАКСИМОВИЧ Н.П., РУЧКО В.П. Розробка умов створення напівпровідникових сенсорів метану на основі SnO₂ 30
- ГРІЩЕНКО Л.М., ВАКАЛЮК А.В., БЕЗУГЛА Т.М., БЕДА О.А., МІСЧАНЧУК О.В., ДЮК В.Є. Функціоналізація вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу S-вмісними групами 37
- МУРАТОВ О.С., ПІВНИЦЬКА В.О., КАЗІМІРОВ В.П., РОЇК О.С., ГОЛОВАТА Н.В., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., МІРОШНИКОВ О.М. Методика розрахунку кривих інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних потрійними розплавами 43
- ЩЕНКО О.В., МЕШКІНІФАР Р.С., БЕДА О.А., ДЯЧЕНКО А.Г., ЗАХАРОВА Т.М., ФІЛОНЕНКО М.М. Ni-Fe-каталітичні системи у реакції метанування CO₂ 50
- СЛІПЕНЮК О.Т., ЛЯВИНЕЦЬ О.С., СЛІПЕНЮК Т.С. Флокуляційне структурування у водних суспензіях каоліну і полівінілхлориду 56

Содержание

Органическая химия

- МОСКВИНА В.С., ШЕВЦОВ М.И., ХИЛЯ В.П. Синтетические трансформации 6-изоксазоліл-неофлавона 3
- КОВАЛЕНКО Н.В., КУТРОВ Г.П., ЦАПКО М.Д., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Реакция окислительного бромирования бромидов 1,3-тиазолия 8
- ТАРАСЮК Т.Н., ДОБРЫДНЄВ А.В.; ПОПОВА М.В., ШИШКИНА Е.О., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Синтез новых производных 7-гидрокси-5-оксо-2,3,5,7а-тетрагидро-1Н-пирролизина и 1-гидрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8а-гексагидроиндолизина 14

ХАРЧЕНКО О.Г., СМОКАЛ В.О., КРУПКА О.М., КОЛЕНДО А.Ю. Полимеризационная активность стирилхинолинсодержащих мономеров	18
ШУЛЬГА С.И., ШУЛЬГА О.С. ПМР-спектры тиазолопиримидиниевых солей	23

Физическая химия

ОЛЕКСЕНКО Л.П., ФЕДОРЕНКО Г.В., МАКСИМОВИЧ Н.П., РУЧКО В.П. Разработка условий создания полупроводниковых сенсоров метана на основе SnO ₂	30
ГРИЩЕНКО Л.М., ВАКАЛЮК А.В., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., БЕДА А.А., МИСЧАНЧУК А.В., ДИЮК В.Е. Функционализация углеродного волокна на основе полиакрилонитрила S-содержащими группами	37
МУРАТОВ А.С., ПИВНИЦКАЯ В.О., КАЗИМИРОВ В.П., РОИК А.С., ГОЛОВАТАЯ Н.В., СОКОЛЬСКИЙ В.Э., МИРОШНИКОВ О.Н. Методика расчета кривых интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных тройными расплавами	43
ИЩЕНКО Е.В., МЕШКИНИФАР Р.С., БЕДА А.А., ДЯЧЕНКО А.Г., ЗАХАРОВА Т.М., ФИЛОНЕНКО М.М. Ni-Fe-каталитические системы в реакции метанирования CO ₂	50
СЛИПЕНЮК О.Т., ЛЯВИНЕЦ А.С., СЛИПЕНЮК Т.С. Флокуляционное структурирование в водных суспензиях каолина и поливинилхлорида	56

Contents

Organic Chemistry

MOSKVINA V.S., SHEVTSOV M.I., KHILYA V.P. Synthetic transformation of 6-isoxazolyl-neoflavone	3
KOVALENKO N.V., KUTROV G.P., TSAPKO M.D., VOLOVENKO Yu.M. Oxidative bromination of thiazolium bromides	8
TARASIUK T.N., DOBRYDNEV A.V., POPOVA M.V., SHYSHKINA E.O., VOLOVENKO Yu.M. Synthesis of novel derivatives of 7-hydroxy-5-oxo-2,3,5,7a-tetrahydro-1H-pyrrolizine and 1-hydroxy-3-oxo-3,5,6,7,8,8a-hexahydroindolizine	14
KHARCHENKO O.G., SMOKAL V.O., KRUPKA O.M., KOLENDO O.Yu. Monomer reactivity ratio of styrylquinoline containing monomers	18
SHULGA S.I., SHULGA O.S. NMR spectra thiazolopyrimidine salt	23

Physical Chemistry

OLEKSENKO L.P., FEDORENKO G.V., MAKSYMOVYCH N.P., RUCHKO V.P. Development of conditions of creation of semiconductor sensors for methane based on SnO ₂	30
GRISHCHENKO L.M., VAKALIUK A.V., BEZUGLA T.M., BYEDA O.A., MISCHANCHUK O.V., DIYUK V.E. Functionalization of carbon fibers based on polyacrylonitrile with S-containing groups	37
MURATOV O.S., PIVNITSKA V.O., KAZIMIROV V.P., ROIK O.S., GOLOVATA N.V., SOKOLSKII V.E., MIROSHNIKOV O.M. The methodology of calculation of x-ray scattering intensity curve ernary melts	43
ISHCHENKO O.V., MESHKINIFAR R.S., BYEDA O.A., DYACHENKO A.G., ZAKHAROVA T.M., FILONENKO M.M. Ni-Fe catalytic systems in the reaction of CO ₂ methanation	50
SLIPENYUK O.T., LYAVYNETS A.S., SLIPENYUK T.S. The flocculation structuring in water suspensions kaolin and polyvinylchloride	56

УДК 547.789.6:547.859.3

С.І.Шульга*, О.С.Шульга

СПЕКТРИ ПМР ТІАЗОЛОПІРИМІДИНІЄВИХ СОЛЕЙ

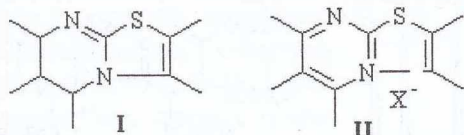
Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68,
Київ, 01601, Україна

* e-mail: shulgasi2015@gmail.com

Проаналізовано ряд спектрів ПМР тiazолопіримідинієвих солей, отриманих конденсацією 2-амінотіазолів з β-дикарбонільними сполуками. В спектрах виявлено декілька факторів, які були використані при встановленні будови продуктів конденсації, а саме: різницю хімічних зсувів метильних груп і протонів, які знаходяться в α- і γ-положеннях піримідинового кільця до мостикового атома азоту; екранування метильної групи, а також феніл-феніл для тiazоло(3,2-а)піримідинієвих солей. Для піримідо(2,1-б) бензтіазолієвих солей 4-феніл екранує 6-протон. Характер сигналу фенілу піримідинового кільця — розщеплений на дві групи піків у співвідношенні інтенсивностей 2:3 — в γ-положенні і не розщеплений сигнал — в α-положенні.

Ключові слова: 2-амінотіазоли, піримідо(2,1-б) бензтіазолієві солі, тiazолопіримідинієві солі, конденсація, хімічний зсув.

ВСТУП. Похідні тiazоло-(3,2-а)-піримідину можуть існувати в двох формах — в гідрованій (I) і в онієвій (II):



Перші були синтезовані в 1942 році [1] і достатньо вивчені. Їх добувають з амінотіазолів [2–4], а також із 2-меркаптопіримідинів [5–7]. Сполуки другого типу синтезовані відносно недавно за реакцією 2-меркаптопіримідинів з дигалогеналканами [8] або α-галогенкетонами [9]. Було отримано всього сім тiazолопіримідинієвих солей. Синтез їх із 2-амінотіазолів вперше здійснений нами [10]. Використовуючи похідні 2-амінотіазолу та їх бензо- та нафто-аналоги, а також різні β-дикетони та β-біфункціональні карбонільні сполуки, синтезовано понад 150 тiazолопіримідинієвих солей [11]. Залежно від будови β-дикетонів та β-біфункціональних карбоксильних сполук були отримані ізомерні сполуки.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезованих тiazолопіримідинієвих солей необхідно було встановити їх будову. Для цього, а також для визначення кількісного співвідношення ізомерних продуктів (і тим самим встановлення напрямлення реакції 2-амінотіазолів з несиметричними β-біфункціональними карбонільними компонентами) були ефективно і плідно використані спектри ПМР. Необхідно було скористатися різними факторами ПМР-спектрів для переконливого доказу структури отриманих тiazолопіримідинієвих солей.

Як було показано в роботі [12], спектри ПМР тiazолопіримідинієвих солей мають декілька різних факторів, що були використані при встановленні будови продуктів конденсації, а саме:

– різні хімічні зсуви метильних груп і протонів, які знаходяться в α- і γ-положеннях піримідинового кільця до мостикового атома азоту (сигнали метильних груп або протонів α-положення лежать в більш слабких полях, ніж γ-положення);

– екранування метильної і метиленової груп або протонів фенілом, а також екранування фе-

© С.І.Шульга, О.С.Шульга, 2017

ніл-феніл для тiazоло(3,2-а)-піримідинієвих солей: 3-феніл екранує метильну і метиленову групи або протон 5-положення і навпаки, 5-феніл екранує 3-метил. Феніл в положенні 3 і 5-феніл екрануються взаємно. Для піримідо(2,1-Ь)бензтіазолієвих солей 4-феніл екранує 6-протон;

– характер сигналу фенілу піримідинового кільця (в γ -положенні розщеплений на дві групи піків із співвідношенням інтенсивностей 2:3 і нерозщеплений сигнал — в α -положенні).

Усі перераховані особливості спектрів ПМР, за допомогою яких були встановлені структури тiazолопіримідинієвих солей, часто діють сумісно, що дає повну гарантію вірно вибраної структури синтезованих сполук.

На рис. 1 наведені типові спектри ПМР продуктів III–VI, в яких видно сигнал піримідинового протону і різницю в хімічних зсувах метильних груп, зв'язаних з піримідиновим циклом.

Віднесення хімічних зсувів метильних груп підтверджується їх зміною при переході в наступному ряді:

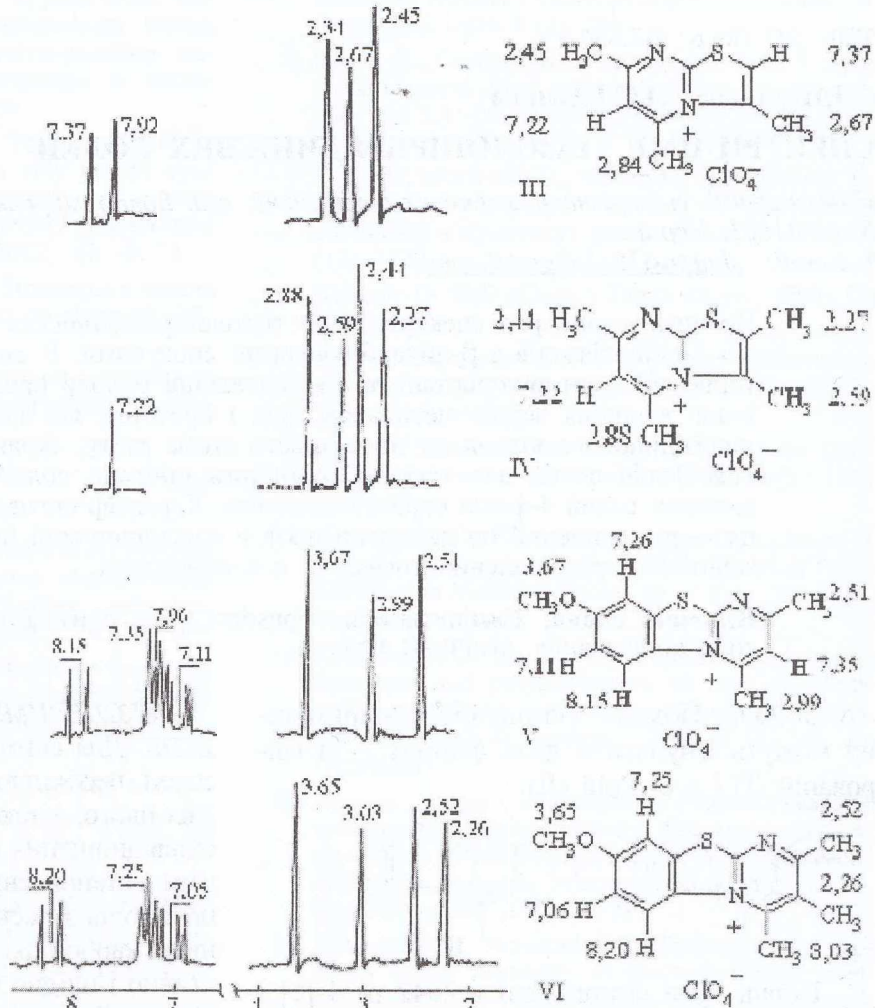
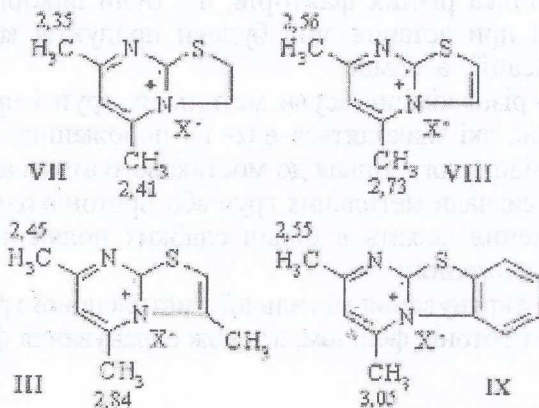


Рис. 1. Спектри ПМР продуктів III, IV, V, VI.

Тут α -метильна група повинна зазнати все збільшуючий анізотропний вплив замісників в 3-положенні і її хімічний зсув повинен збільшуватися, в той час як у γ -метильної групи повинен мало змінюватися. Дійсно, у 2,3-дигідротіазоло(3,2-а)піримідинію VII анізотропний вплив метиленової групи на α -метильну групу піримідинового кільця невеликий, і тому різниця в хімічних зсувах α - і γ -метильних груп мала (всього лише 0.06 м.ч.). Для тiazолопіримідинію VIII вона складає вже 0.17 м.ч., оскільки протон у 3-положенні проявляє більшу анізотропну дію на α -метильну групу. Анізотропний вплив 3-метильної групи в III приводить до достатньо великої різниці хіміч-

них зсувів α - і γ -метильних груп — порядку 0,39 м.ч. У ряду піримідобензтіазолієвих солях IX ця різниця досягає 0,5 м.ч. Хімічні зсуви γ -метильних груп в ряду тiazолопіримідинієвих солей, що розглядаються, змінюються значно слабкіше (0,1–0,2 м.ч.).

Така різниця в хімічних зсувах α - і γ -метильних груп спостерігається на великій кількості прикладів для тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих, піримідо(2,1-*b*)бензтіазолієвих і піримідо(2,1-*b*)нафто(2,1-*d*)тіазолієвих солей [12].

Особливо сильно впливає на хімічний зсув α -метильної групи, що також підтверджує правильне віднесення сигналів метильних груп, арильний замісник у 3-му положенні тiazолопіримідинію. Із спектрів ПМР великої кількості продуктів конденсації 2-амінотіазолів з симетричними β -дикетонами [12] добре видно, що сигнал α -метильної групи знаходиться при 2,7–2,8, сигнал γ -метильної групи — при 2,5–2,6 м.ч., але для 3-арилзаміщених тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей у ПМР-спектрах відсутні сигнали метильних груп в області 2,7–2,8 м.ч., а з'являються в більш сильних полях при 2,0–2,1 м.ч. Таке значне діаманітне зміщення, порядку 1 м.ч., сигналів метильних груп, які знаходяться в піримідиновому кільці в α -положенні, пояснюється екрануючою дією на них 3-арильної групи. Сигнали метильних груп, які знаходяться в γ -положенні 3-арилзаміщених тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей, мають такі ж характерні значення хімічних зсувів, що і для всіх інших тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей, а саме 2,5–

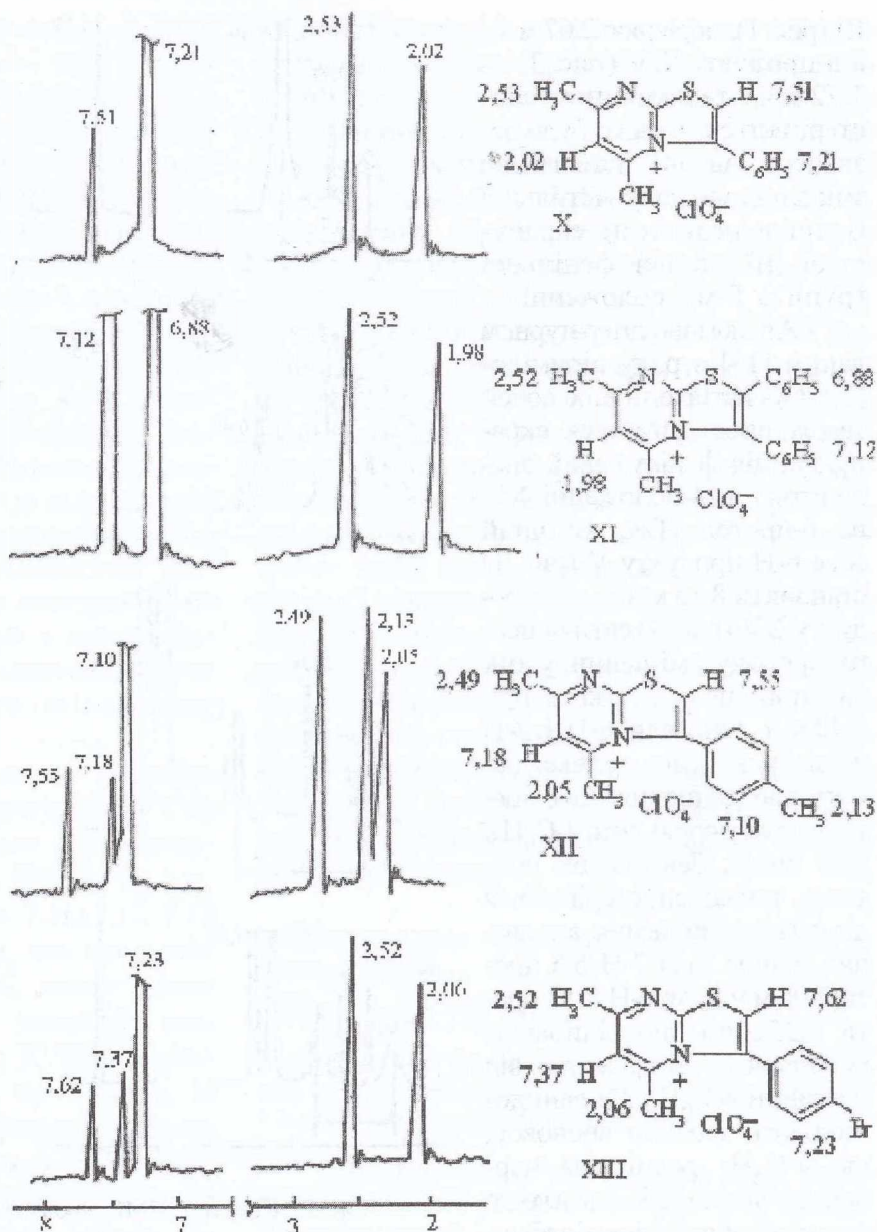


Рис. 2. Спектри ПМР продуктів X, XI, XII, XIII.

2,6 м.ч. Зокрема, для продуктів X–XIII хімічні зсуви метильної групи, яка знаходиться в α -положенні, рівні 2,02, 1,98, 2,05 і 2,05 м.ч. і в γ -положенні — 2,53, 2,52, 2,49, 2,52 м.ч. відповідно (рис. 2).

Якщо поміняти місцями феніл і 5-метил у продукті X, спостерігається аналогічне екранування. Так, хімічний зсув метильної групи, яка знаходиться в 3-положенні продукту

III (рис. 1), дорівнює 2.67 м.ч., а в продукті XIV (рис. 3) — 1.72 м.ч., таким чином спостерігається, як вже було зазначено, значне діамангітне зміщення сигналу метильної групи в результаті екрануючої дії на неї фенільної групи в 5-му положенні.

Аналогічно літературним даним [13] в ряду піримідо-(2,1-*b*)бензтіазолієвих солей також спостерігається екрануюча дія фенілу, який знаходиться в 4-положенні XV, на 6-протон. Так, хімічний зсув 6-Н продукту V (рис. 1) становить 8.15 м.ч., а для продукту XV (рис. 3) сигнал цього протону зміщений у бік сильного поля і лежить при 6.40 м.ч. (сигнали 6-Н і 7-Н наклалися). Таке велике діамангітне зміщення пояснюється екрануючою дією 4-С₆Н₅. Для інших бензольних протонів також спостерігається діамангітне зміщення, але значно менше (для 7-Н 6.6 проти 7.06 м.ч.; для 9-Н 7.17 проти 7.25 м.ч.), що відповідає їх більшому віддаленню від площини 4-С₆Н₅. Ці дані дозволяють зробити висновок, що 4-С₆Н₅ розміщена перпендикулярно (або близько до цього) площині піримідобензтіазолієвої системи. Використовуючи діаграми екранування фенілу [14], можна, в принципі, вираховувати кут між цими площинами.

У ряду фенілзаміщених тіазолопіримідинієвих солей на основі приведених вище даних спектрів ПМР також можна судити про акомпланарність 3- і 5-фенілів і, можливо, розрахувати кут між положеннями цих циклів.

Сpektри ПМР дають також можливість безпосередньо визначити місцезнаходження фенільного замісника в піримідиновому кільці.

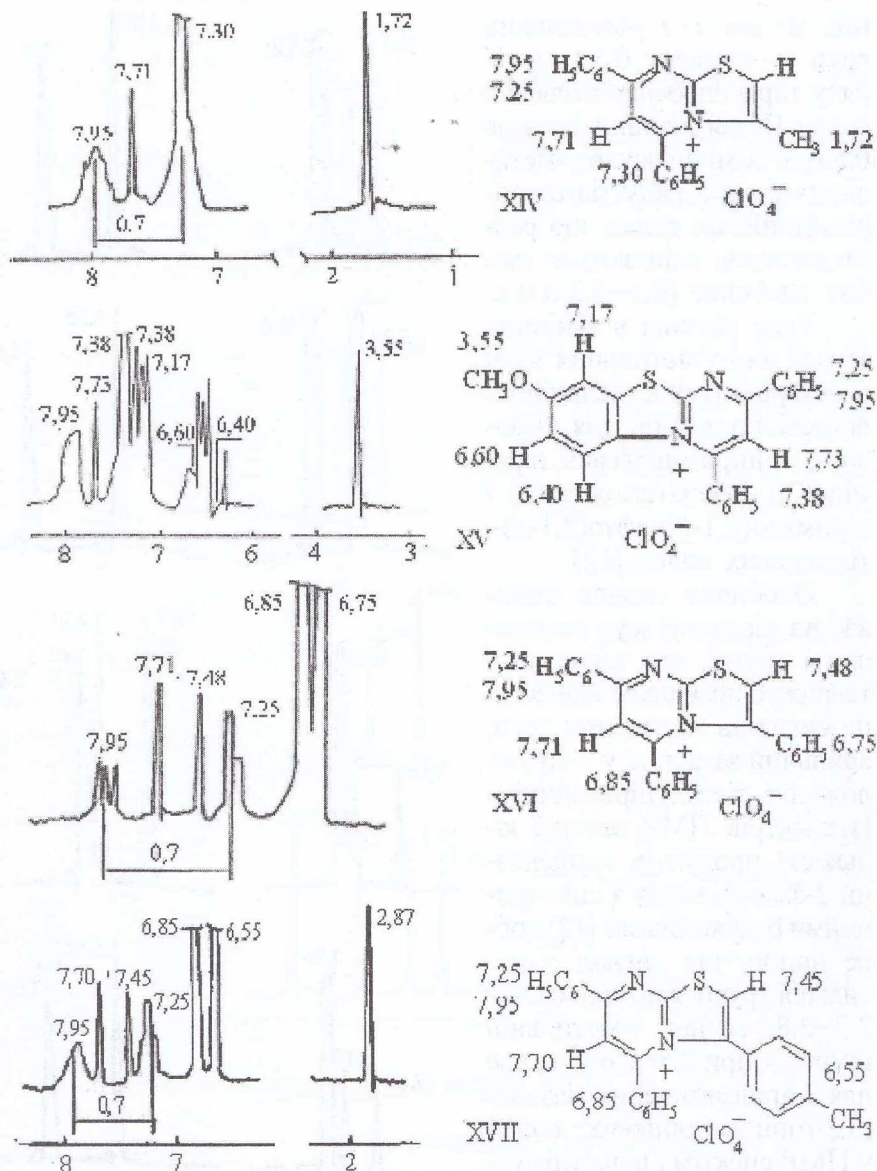


Рис. 2. Спектри ПМР продуктів XIV, XV, XVI, XVII.

Відомо [15], що феніл в α-положенні до циклічного третинного двозаміщеного атома азоту в спектрі ПМР проявляється в вигляді двох груп піків у співвідношенні інтенсивностей 2 (в слабкому полі) до 3 (в сильному полі). В нашому випадку феніл в α-положенні до мостикового атома азоту повинен давати (і дає) в спектрі ПМР один нерозщеплений пік, а в γ-положенні — дві групи піків у співвідношенні інтенсивностей 2:3.

Продукти конденсації хлорнокислих 2-амі-

нотiazолiв з дибензоiлметаном мають фенiли в пiримiдиновому кiльцi як в α -, так i в γ -положеннях. У спектрах ПМР продуктiв XVI i XVII (рис. 3) наявнi сигнали фенiлiв, зв'язаних з тiazольним i пiримiдиновим циклами: по два iнтенсивних нерозщеплених сигнали фенiлу тiazольного кiльця i фенiлу, який знаходиться в α -положеннi пiримiдинового кiльця. Крім того, в кожному спектрі є в наявностi по двi групи пiкiв у сiввiдношеннi iнтенсивностей 2:3 (3 у сильному полi, 2 — у слабкому), що характерно для фенiлу, який знаходиться в α -положеннi до немостикового атома азоту (γ -положення по вiдношенню до мостикового атома азоту), до того ж вiдстань мiж центрами цих груп у всiх випадках приблизно постiйна i дорiвнює 0.7 м.ч. Аналогiчне розщеплення сигналу фенiлу є i в спектрах ПМР продуктiв XIV i XV (рис. 3), але в даному випадку внаслiдок накладання сигналiв не так чiтко видно наявностi двох груп пiкiв розщепленого сигналу фенiлу.

iз порiвняння хiмiчних зсувiв 3-фенiла продуктiв X—XIII (рис. 2) i продуктiв XVI—XVII (рис. 3) можна зробити висновок про екрануючу дiю 5-фенiла на 3-фенiл. Дiйсно, $\delta_{3-C_6H_5}$ для X, XI, XII, XIII дорiвнюють 7.21, 7.12, 7.10 i 7.23 м.ч. вiдповiдно, а $\delta_{3-C_6H_5}$ для продуктiв XVI i XVII — 6.75 i 6.55 м.ч., таким чином спостерiгається діагностичне змiщення сигналу 3-фенiлу продуктiв XVI i XVII в результатi екрануючої дiї 5-фенiлу на 3-фенiл. iз порiвняння хiмiчних зсувiв 5-фенiлу продукту XIV ($\delta_{5-C_6H_5} = 7.30$ м.ч.) i продуктiв XVI i XVII ($\delta_{5-C_6H_5} = 6.85$ м.ч.) видно, що iснує i зворотне екранування, тобто 3-фенiл екранує 5-фенiл. Таким чином, у спектрах ПМР продуктiв XVI i XVII спостерiгається взаємне екранування сполук 5-фенiл i 3-фенiл.

На основi структурних формул отриманих сполук при конденсацiї солей 2-амiнотiazолу, 2-амiнобензтiazолу, 2-амiнонафто(2,1-*d*)тiazолу i 2-амiнотiazолiну-2 з (сигнал 2-Н продукту XIV наклався на сигнал фенiлу) β -дикарбонiльними сполуками та їх похiдними i, згiдно з лiтературними даними, для подiбних сполук [16] можна констатувати, що в тiazоло(3,2-*a*)пiри-

мiдинiевих сполуках зв'язок мiж α - i β -вуглецевими атомами пiридинового кiльця в бiльшiй мiрi подвiйний, нiж зв'язок мiж β - i γ -вуглецевими атомами. В спектрах ПМР це повинно проявитися в бiльшiй взаємодiї β -H з α -CH₃, нiж з γ -CH₃. В дiйсностi, сигнал 5-CH₃ розщеплений пiримiдиновим протоном, вiн завжди нижчий i ширший сигналу γ -CH₃, який лежить у бiльш сильних полях.

ВИСНОВКИ. Розглянутi характеристики спектрiв ПМР сполук, отриманих при конденсацiї солей 2-амiнотiazолiв та їх бензоаналогiв з β -дикетонами та iншими 1,3-бiфункцiональними карбонiльними сполуками, а саме: рiзниця хiмiчних зсувiв метильних груп i протонiв, якi знаходяться в α - i γ -положеннях до мостикового атома азоту; екранування 3-фенiлом 5-метилу i навпаки; екранування фенiл-фенiл та характер сигналу фенiлу пiримiдинового кiльця (розщеплений сигнал в γ -положеннi i не розщеплений сигнал в α -положеннi) показали настiльки чiтко i переконливо пiдтвердженi структури отриманих сполук, а також можливiсть та зручнiсть використання спектроскопiї ПМР при встановленнi структур подiбних гетероциклiчних систем.

ПМР-СПЕКТРЫ ТИАЗОЛОПИРИМИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

С.И.Шульга*, О.С.Шульга

Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, Киев, 01601, Украина
* e-mail: shulgasi2015@gmail.com

Проанализирован ряд спектров ПМР тiazолопiримидиниевых солей, полученных продуктов конденсации 2-аминотiazолов и их бензоаналогов с β -дикарбонильными соединениями, их ацетатами, β -хлорвинилальдегидами и β -хлорвинилкетонами. В спектрах установлено несколько факторов, которые использованы для установления строения продуктов конденсации, а именно: разницу химических сдвигов метильных групп и протонов, которые находятся в α - и γ -положениях пiримидинового кольца к мостиковому атому азота; экранирование метильной группы, а также экранирование фенил-фенил для тiazоло(3,2-*a*)пiримидиниевых солей. Фенил в положении 3 экранирует метильную и метиленовую группы или протон 5-положения и наоборот. Фенил в по-

ложении 5 экранирует 3-метил; 3-фенил и 5-фенил экранируются взаимно. Для пиримидо(2,1-*b*) бензтиазолиевых солей 4-фенил экранирует 6-протон. Характер сигнала фенила пиримидинового кольца — расщепленный на две группы пиков в соотношении интенсивностей 2:3 — в γ -положении и не расщепленный сигнал — в α -положении.

К л ю ч е в ы е с л о в а: 2-аминотиазолы, пиримидо(2,1-*b*) бензтиазолиевые соли, тиазолопиримидиновые соли, конденсация, химический сдвиг.

NMR SPECTRA THIAZOLOPYRIMIDINE SALTS

S.I.Shulga*, O.S.Shulga

National University of Food Technologies,
68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: shulgasi2015@gmail.com

A number of NMR spectra of thiazolopyrimidine salts, obtained condensation products of 2-aminothiazoles and their benzo analogues with β -dicarbonyl compounds, their acetals, β -chlorvinylaldehydes and β -chlorvinylketones were analysed. In the spectra, several factors were observed which were used to determine the structure of the condensation products, namely the difference of chemical shifts of methyl groups and protons which are in α - and γ -positions of a pyrimidine ring to a bridge nitrogen atom; screening of methyl group and screening of phenyl-phenyl for thiazolo(3,2-*a*)pyrimidine salts. Phenyl in Position 3 screens methyl and methylene groups or proton 5-position and vice versa. Phenyl in Position 5 screens 3-methyl and 3-phenyl and 5-phenyl are interscreened. 4-phenyl screens 6-proton in pyrimid(2,1-*b*)-benzothiazole salts. The nature of the phenyl signal of pyrimidine ring is split into two groups of peaks, namely 2:3 intensity in γ -position and unsplit in α -position.

К е у о р д s: 2-аминотиазолы, пиримид(2,1-*b*)-бензотиазолы, тиазолопиримидиновые соли, конденсация, химический сдвиг.

ЛІТЕРАТУРА

1. Edward J. Masters, Marston Taylor Bogert. Researches on Thiazoles. XXV. Some New Thiazolidinopyrimidines of Barbituric Acid Type // J. Amer. Chem. Soc. -1942. -11, № 64. -P. 2709–2712.
2. Masaki Ohta, Kazuo Tanaka. Pyrimido [2,1-*b*] thiazole Derivatives // J. Pharm. Soc. (Japan). -1954. -74, № 9. -P. 966–968.
3. Левитин Я.А., Швинк Н.А., Кухтин В.А. О продуктах конденсации этоксиметилмалонового эфира с 2-аминотиазолами и 2-аминотиадиазолами. Конденсированные гетероциклы. Сообщение

9 // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1964. -С. 1481–1483.

4. Brown C.B., Dyson W.R. Synthesis and reactions of thiazolidino[3,2-*a*]pyrimidines // J. Chem. Soc. -1971* -№ 8. -P. 1527–1529.
5. Andrew H.F., Bradsher C.K. A new synthesis of thiazolo[3,2-*a*]pyrimidinones // J. Heterocycl. Chem. -1967. -4, № 4. -P. 577–581.
6. Akira Takamizawa, Kentaro Hirai, Teruyuki Ishiba, Yoshihiro Matsumoto. Studies on Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XLIV. Syntheses of Thiazolo [3,2-*a*] pyrimidine Derivatives // Chem. Pharm. Bull. -1967 -15, № 6. -P. 731–739.
7. Gill N., Balhan N.K., Sachadev H.E., Narang K.S. Studies in Thiazolopyrimidines I // J. Org. Chem. -1961. -№ 26. -P. 968–970.
8. Паукурров Н.Г., Резник В.С. О взаимодействии 2-меркаптопиримидинов с некоторыми α , ω -дигалоидальканами // Докл. АН СССР. -1966. -С. 874–877.
9. Bradsher C.K., D.F. Lohr Jr. New aromatic systems having a fused thiazolium ring // J. Heterocycl. Chem. -1967. -№ 4. -P. 75–79.
10. Шульга С.И., Чуйгук В.А. Тиазоло(3,2-*a*)пиримидиниевые соли. Синтез из солей β -аминотиазолов и симметричных дикетонів // Укр. хим. журн. -1970. -36, вып. 5. -С. 483–485.
11. Шульга С.И., Чуйгук В.А. Реакция 2-аминотиазолов с β -хлорвинилкетонами // Там же. -1971. -37, № 3. -С. 257–258.
12. Шульга С.И. Тиазолопиримидиниевые соли с мостиковым атомом азота: автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.03 / Киевский национ. ун-т. им. Тараса Шевченко. -Киев, 1973.
13. Dunwell D.W., Evans D. The reactions of 2-aminothiazoles and 2-aminobenzothiazoles with propiolic acid and its esters // J. Chem. Soc. C. -1971. -P. 2094–2097.
14. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. -Ленинград: Химия, 1967.
15. Le Berre A., Renault C. Pyrrolo [1,2-*a*] pyrimidines. I.-Condensation de l' amino-2 D-1 pyrroline avec les esters maloniques // Bull. soc. Chim.France. -1969. -9. -С. 3133–3138.
16. Pollak A., Stanovnik B., Tisler M. Pyridazines. XXXVII. Pyrimido[1,2-*b*]pyridazines // J. Org. Chem. -1971. -17, № 36. -P. 2457–2462.

REFERENCES

1. Edward J. Masters, Marston Taylor Bogert. Researches on Thiazoles. XXV. Some New Thiazolidinopyrimidines of Barbituric Acid Type. *J. Amer. Chem. Soc.* 1942. **64** (11): 2709.
2. Masaki Ohta, Kazuo Tanaka. Pyrimido [2,1-*b*]

- thiazole Derivatives. *J. Pharm. Soc. (Japan)*. 1954. 74: 966.
- Levitin J.A., Shvink N.A., Kuhtin V.A. On condensation products ethoxy metililen malonic ester with 2-amino thiazazole fused heterocycles. Post 9. *News of the Academy of Sciences of the Union of Soviet Socialist Republics, a series of Chemistry*. 1964. 181: 1481. [in Russian].
 - Brown C.B., Dyson W.R. Synthesis and reactions of thiazolidino[3,2-*a*]pyrimidines. *J. Chem. Soc.* 1971. 8: 1527.
 - Andrew H.F., Bradsher C.K. A new synthesis of thiazolo[3,2-*a*]pyrimidinones. *J. Heterocycl. Chem.* 1967. 4 (4): 577.
 - Akira Takamizawa, Kentaro Hirai, Teruyuki Ishiba, Yoshihiro Matsumoto. Studies on Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XLIV. Syntheses of Thiazolo [3, 2-*a*] pyrimidine Derivatives. *Chem. Pharm. Bull.* 1967. 5 (6): 731.
 - Gill N., Balhan N.K., Sachadev H.E., Narang K.S. Studies in Thiazolopyrimidines I. *J. Org. Chem.* 1961. 26: 968.
 - Pashkurov N.G., Reznik V.S. About the interaction 2-mercaptopyrimidines with some α,ω -dihaloidalkanes. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1966: 874. [in Russian].
 - Bradsher C.K., D.F. Lohr Jr. New aromatic systems having a fused thiazolium ring. *J. Heterocycl. Chem.* 1967. 4 (1): 75.
 - Shulga S.I., Chuyguk V.A. Thiazolo(3,2-*a*)pirimidine salts. Synthesis of salts of β -aminothiazole and symmetrical diketones. *Ukrainian Chemical Journal*. 1970. 36 (5): 483. [in Russian].
 - Shulga S.I., Chuyguk V.A. The reaction of 2-aminothiazoles with β -chlorovinyl ketones. *Ukrainian Chemical Journal*. 1971, 37(3): 257. [in Russian].
 - Shulga S.I. Ph. D(Chem.) Thesis. (Kyiv, 1973). [in Russian].
 - Dunwell D.W., Evans D. The reactions of 2-aminothiazoles and 2-aminobenzothiazoles with propionic acid and its esters. *Chem. Soc.* 1971. 20: 2094.
 - Ionin B.I. *NMR-spectroscopy in organic chemistry*. (Leningrad: Chemistry, 1967). [in Russian].
 - Le Berre A., Renault C. Pyrrolo [1, 2-*a*] pyrimidines. I.-Condensation de l' amino-2 D-1 pyrroline avec les esters maloniques. *Renault. Bull Soc. Chim. France*. 1969: 3133.
 - Pollak A., Stanovnik B., Tisler M. Pyridazines. XXXVII. Pyrimido[1,2-*b*]pyridazines. *J. Org. Chem.* 1971. 36 (17): 2457.

Надійшла 15.12.2016