

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинке Silufol проявлением параами йода, структуры установлены методом ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Ташибаев Г. А. Химия 1,4-бензодиоксана. Душанбе: Дониш, 2018. 168 с.

УДК (547.331+547.332):547.854:541.515

Бу Куанг Туан, А. А. Куштаев, Н. В. Юдин

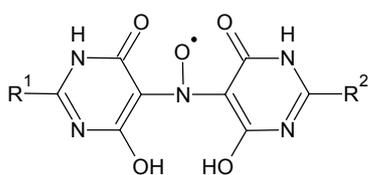
*Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева,
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20,
yudinnik@gmail.com*

ОБРАЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ НИТРОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ 6-ГИДРОКСИ-2-ПИРИМИДИН-4(3H)-ОНА

Ключевые слова: 6-гидроксипиримидин-4(3H)-он, 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитрозопиримидин-4(3H)-он, нитрозирование, нитрование, нитроксильные радикалы.

Нитрование производных 6-гидрокси-2-пиримидин-4(3H)-она легко протекает до соответствующих 5-нитропроизводных. В работах [1, 2] нами изучены кинетические особенности процесса и предложен катион-радикальный механизм нитрования и нитрозирования таких соединений.

Нами исследованы особенности нитрования изопропилнитратом 6-гидроксипиримидин-4(3H)-она (**1a**), 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3H)-она (**1b**), 6-гидрокси-2-этилпиримидин-4(3H)-она (**1c**), 6-гидрокси-2-изопропилпиримидин-4(3H)-она (**1d**) и барбитуровой кислоты (**1e**) в трифторуксусной кислоте. В случае **1b** и **1e** методами ЭПР и масс-спектроскопии на начальных стадиях нитрования обнаружен ряд стабильных аддуктов – продуктов присоединения радикала к кислороду и азоту нитрозогруппы, нитроксильные радикалы **2a** и **2b** приведены на рисунке 1.



$R^1=R^2=OH$ (**2a**); $R^1=R^2=CHNOH$ (**2b**);
 $R^1=H$, $R^2=CHNOH$ (**2c**); $R^1=OH$, $R^2=CHNOH$ (**2d**);
 $R^1=Me$, $R^2=CHNOH$ (**2e**); $R^1=Et$, $R^2=CHNOH$ (**2f**);
 $R^1=iPr$, $R^2=CHNOH$ (**2g**);

Рисунок 1. Структура нитроксильных радикалов

На ЭПР спектре наблюдается триплет со сверхтонкой структурой и значением g -фактора 2,0040–2,0045. В электронных спектрах поглощения присутствует характерный пик в области с λ_{\max} 520–570 нм, на масс-спектре, как правило, наблюдаются ионы $[M-H]^-$ и $[M+H]^+$. Введение в реакционную массу азидата натрия в качестве ловушки NO^+ ингибирует процесс.

При использовании в качестве спиновой ловушки 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитрозопиримидин-4(3*H*)-она образуются радикалы **2c–2e**. Они же образуются при окислении **1b** и **1e** диоксидом свинца и солями церия (IV) в трифторуксусной кислоте в присутствии спиновой ловушки.

В среде с умеренной кислотностью нитрование идет по механизму с катализом NO^+ , который первоначально образуется за счет самопроизвольного разложения нитроэфира или равновесной с ним азотной кислоты. При окислении субстрата NO^+ образуется катион-радикал **3a–e**, который далее взаимодействует с NO с последующим образованием σ -комплекса и далее – нитрозопиримидинона **4a–e**. В свою очередь, нитрозосоединения окисляются до нитропроизводных **5a–e**. Часть катион-радикалов депротонируется, и образовавшийся радикал взаимодействует с нитрозосоединением с образованием стабильного нитроксильного радикала **5a–e**. Затем через ряд стадий он превращается в соответствующий нитропиримидинон (схема 1). В качестве побочных продуктов при нитровании **1a** образуются продукты димеризации, в случае **1b–d** – продукты нитрования и окисления в алкильный радикал [3].

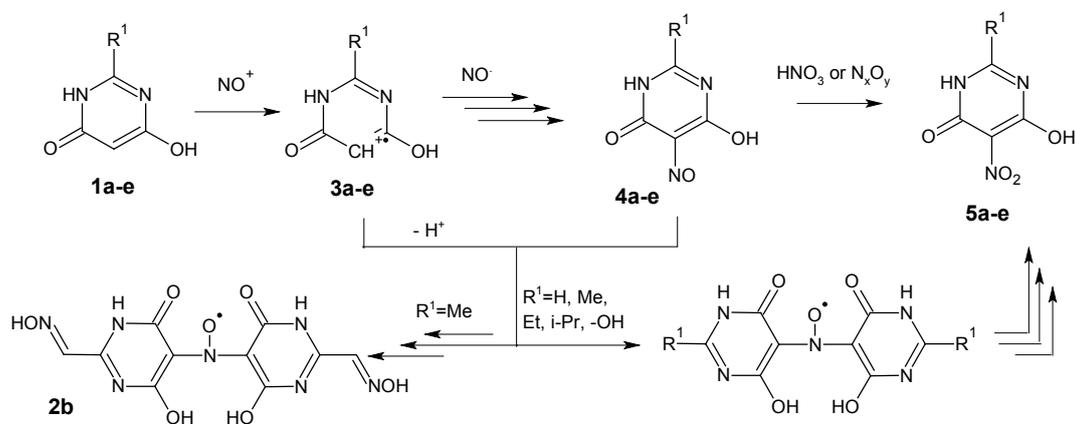


Схема 1. Механизм образования нитроксильных радикалов

6-Гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитрозопиримидин-4(3*H*)-он может быть эффективно использован в кислых средах качестве спиновой ловушки.

Список литературы

1. Куштаев А. А., Дьяконов А. В., Юдин Н. В., Збарский В. Л. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, № 10. С. 1633–1639.
2. Kushtaev A. A., Berdinskikh N. A., Yudin N. V. et al. // Proceedings of the 21th International Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). 2018. Vol. 2. P. 1188–1192.
3. Бердинских Н. А., Куштаев А. А., Юдин Н. В. // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32, № 10. С. 80–82.

УДК (547.331+547.332):547.854

Ву Куанг Туан, Н. А. Бердинских, А. А. Куштаев, Н. В. Юдин

*Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева,
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20,
yudinnik@gmail.com*

ОСОБЕННОСТИ НИТРОЗИРОВАНИЯ 2-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 6-ГИДРОКСИПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНОВ*

Ключевые слова: 2-алкилзамещенные 6-гидроксипиримидин-4(3Н)-оны, нитрозопроизводные, нитропроизводные

Производные оксипиримидинов относятся к важнейшим биохимическим структурам, одним из направлений их функционализации является получение нитрозопроизводных и оксимов. Нами исследовано нитрозирование и оптимизированы методы синтеза нитро- и нитрозопроизводных 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-она (**1**), 6-гидрокси-2-этилпиримидин-4(3Н)-она (**2**) и 6-гидрокси-2-изопропилпиримидин-4(3Н)-она (**3**).

Известен метод получения 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитрозопиримидин-4(3Н)-она (**4**) [1], но продукт загрязнен примесями 6-гидрокси-2-метил-5-нитрозопиримидин-4(3Н)-она (**4a**) и 6-гидрокси-2-изонитрозометилпиримидин-4(3Н)-она (**4b**). Использование 2,5 моль NaNO₂ в СН₃СООН позволило получить соединение **4** с чистотой не менее 98 % и выходом 84 %. Нитрозирование **2** в тех же условиях приводит к 6-гидрокси-2-изонитрозоэтил-5-нитрозопиримидин-4(3Н)-ону (**5**) с выходом 67 %. При нитрозировании **2** одним молем NaNO₂ в СН₃СООН образуются **5**, 6-гидрокси-2-изонитрозоэтилпиримидин-4(3Н)-он (**5a**), 6-гидрокси-5-нитрозо-2-этилпиримидин-4(3Н)-он (**5b**). В аналогичных условиях нитрозирование **3** приводит к 6-гидрокси-5-нитрозо-2-(2-нитрозопропан-2-ил)пиримидин-