

Э.В. НОСОВА, Г.Н. ЛИПУНОВА, В.Н. ЧАРУШИН, О.Н. ЧУПАХИН

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЗИНЫ И БЕНЗАЗИНЫ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

*Э.В. Носова, Г.Н. Липунова,
В.Н. Чарушин, О.Н. Чупахин*

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЗИНЫ И БЕНЗАЗИНЫ

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2011

УДК 547.8

Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н.
Фторсодержащие азины и бензазины. Екатеринбург: УрО РАН, 2011.

Книга посвящена фторсодержащим азинам и бензазинам, в которых атомы фтора связаны непосредственно с атомами углерода кольца. Представлены азины с одним, двумя и более атомами азота, а также содержащие атомы кислорода и серы. Рассмотрены вопросы строения, способы синтеза, реакционная способность. Большое внимание уделено физическим методам исследования. Обсуждаются отдельные представители и, особенно, те, которые нашли или предположительно могут найти практическое применение.

Книга ориентирована на специалистов, работающих в области органической и гетероциклической химии, преподавателей вузов, аспирантов и студентов.

Рецензент д.х.н. **Я.В. Бургарт**

Монография подготовлена при финансовой поддержке совета по грантам при Президенте РФ (грант НШ-65261.2010.3).



ISBN 978-5-7691-2256-9

© ИОС УрО РАН, 2011 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Раздел 1. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЗИНЫ С ОДНИМ АТОМОМ АЗОТА И ИХ АННЕЛИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ	7
Глава 1. ПИРИДИНЫ	7
1.1. Строение	8
1.1.1. Квантово-химические расчеты	8
1.1.2. Данные рентгеноструктурного анализа	12
1.1.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса и другие экспериментальные методы	16
1.2. Синтезы пиридинов	36
1.2.1. Реакция Шимана	37
1.2.2. Замещение Cl, Br, I, NO ₂ и других группировок	40
1.2.3. Прямое фторирование	45
1.2.4. Реакции циклоприсоединения	47
1.2.5. Другие методы	49
1.2.6. Синтезы аннелированных пиридинов	50
1.3. Реакционная способность	54
1.3.1. Теоретическое исследование реакционной способности	55
1.3.2. Основность, кватернизация	58
1.3.3. Замещение атома фтора	60
1.3.4. Реакции металлирования и синтеза на основе металлоорганических производных	78
1.3.5. Реакции фторпроизводных с сохранением атомов фтора	84
1.3.6. Реакции присоединения и фотохимические реакции	91
1.4. Отдельные представители	94
1.4.1. Биологически активные соединения, используемые в медицине	94
1.4.2. Средства, применяемые в сельском хозяйстве	101
1.4.3. Компоненты жидкокристаллических смесей и другие материалы, применяемые в технике	103
Список литературы	104
Глава 2. ХИНОЛИНЫ, ИЗОХИНОЛИНЫ, АКРИДИНЫ, ФЕНАНТРИДИНЫ	116
2.1. Строение	116
2.1.1. Данные рентгеноструктурного анализа	116
2.1.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса и другие экспериментальные методы	120
2.2. Синтезы хинолинов, изохинолинов, акридинов, фенантридинов	130
2.2.1. Методы синтеза хинолинов, изохинолинов	131
2.2.2. Синтезы аннелированных хинолинов и изохинолинов	145
2.2.3. Синтезы акридинов	155
2.2.4. Синтезы фенантридинов	160
2.2.5. Синтезы азаантрахинонов	162

2.3. Реакционная способность	163
2.3.1. Теоретическое исследование реакционной способности	163
2.3.2. Кислотно-основные свойства, комплексообразование	168
2.3.3. Реакции замещения фтора	168
2.3.4. Реакции фторпроизводных, не сопровождающиеся вытеснением фтора	174
2.3.5. Реакции металлирования и синтеза на основе металлоорганических производных	180
2.4. Отдельные представители	181
2.4.1. Биологически активные соединения, используемые в медицине	181
2.4.2. Средства, применяемые в сельском хозяйстве	192
2.4.3. Компоненты жидкокристаллических смесей	193
Список литературы	193
Раздел 2. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЗИНЫ С ДВУМЯ И БОЛЕЕ АТОМАМИ АЗОТА И ИХ АННЕЛИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ	201
Глава 3. Придазины, пиримидины, пиазины, триазины	201
3.1. Строение	202
3.1.1. Квантово-химические расчеты	202
3.1.2. Данные рентгеноструктурного анализа	206
3.1.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	215
3.2. Методы синтеза	227
3.2.1. Реакции циклоконденсации	228
3.2.2. Прямое фторирование	233
3.2.3. Замещение атомов хлора на фтор	236
3.2.4. Модификация заместителей, отличных от фтора	240
3.2.5. Реакция Шимана	244
3.2.6. Трансформация кольца	245
3.3. Реакционная способность	246
3.3.1. Теоретическое исследование реакционной способности	246
3.3.2. Основность, алкилирование, ацилирование	248
3.3.3. Замещение атома фтора	251
3.3.4. Реакции металлирования и синтеза на основе металлоорганических производных	259
3.3.5. Фотохимические реакции и превращения	262
3.3.6. Реакции кросс-сочетания	265
3.3.7. Другие реакции	267
3.4. Отдельные представители	268
3.4.1. Биологически активные соединения, используемые в медицине	268
3.4.2. Другие направления использования диазинов и триазинов	280
Список литературы	284
Глава 4. Цинполины, хипазолины, хипоксалины, бензотриазины	294
4.1. Строение	294
4.1.1. Данные рентгеноструктурного анализа	294
4.1.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	299
4.1.3. ИК и УФ спектроскопия, масс-спектрометрия	313
4.2. Методы синтеза	316
4.2.1. Реакции циклоконденсации	317

4.2.2. Прямое фторирование	344
4.2.3. Замещение атома хлора и других уходящих групп на фтор ...	344
4.2.4. Другие методы	346
4.3. Реакционная способность	346
4.3.1. Теоретическое исследование реакционной способности	346
4.3.2. Нуклеофильное замещение фтора	348
4.3.3. Реакции, протекающие с сохранением атомов фтора	353
4.4. Отдельные представители	369
Список литературы	391
Раздел 3. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЗИНЫ И БЕНЗАЗИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ КИСЛОРОДА ИЛИ СЕРЫ	403
Глава 5. Азины, содержащие атомы кислорода или серы	403
5.1. Строение	403
5.1.1. Данные рентгеноструктурного анализа	403
5.1.2. Спектроскопия ЯМР ¹³ C	405
5.1.3. Спектроскопия ЯМР ¹⁹ F	405
5.1.4. Спектроскопия ЯМР ¹⁵ N	406
5.1.5. Масс-спектрометрия и другие методы	407
5.2. Методы синтеза	407
5.2.1. Реакции циклоконденсации	407
5.2.2. Прямое фторирование	409
5.2.3. Другие методы	410
5.3. Реакционная способность	412
Список литературы	414
Глава 6. Бензазины, содержащие атомы кислорода или серы в гетерокольце ...	417
6.1. Строение	417
6.1.1. Квантово-химические расчеты	417
6.1.2. Данные рентгеноструктурного анализа	417
6.1.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	421
6.1.4. Масс-спектрометрия и другие методы	425
6.2. Методы синтеза	425
6.2.1. Реакции циклоконденсации	425
6.2.2. Прямое фторирование	441
6.2.3. Другие методы	442
6.3. Реакционная способность	442
6.3.1. Нуклеофильное замещение фтора	442
6.3.2. Реакции алкилирования	445
6.3.3. Трансформации цикла	445
6.3.4. Реакции восстановления	448
6.4. Отдельные представители	449
Список литературы	451