

## Геминальные, вицинальные и дальние спин-спиновые взаимодействия в спектрах ЯМР $^1\text{H}$ 2,3-дизамещенных 6,6-диметил-4-оксо-2,3,4,5,6,7-гексагидробензофуранов

Байчурин Р. И.<sup>1</sup>, Макаренко С. В.<sup>1</sup>, Байчурина Л. В.<sup>2</sup>, Абоскалова Н. И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, кафедра органической химии, проблемная лаборатория нитросоединений и ЦКП «Физико-химические методы исследования нитросоединений, координационных, биологически-активных веществ и наноструктурированных веществ» при факультете химии 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

E-mail: kohrgpu@yandex.ru

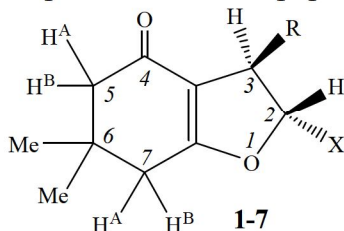
<http://kohrgpu.ru>, <http://ckpo.herzen.spb.ru/?page=organic-chemistry>

<sup>2</sup>Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова

194044, Санкт-Петербург, ул. Академика Лебедева, 6

E-mail: laly23@mail.ru

Гексагидробензофураны представляют несомненный практический интерес как потенциальные биологически активные вещества. Известно что, бензофурановый цикл входит в состав молекул таких лекарственных средств как *амиодарон* (антиангинальное и антиаритмическое средство) и *бензофуракаин* (местный анестетик) [1]. Гексагидробензофураны, содержащие при атоме  $\text{C}^2$  ацильную, сложноэфирную или нитрогруппу, могут быть легко получены при взаимодействии *гем*-ацил(алкоксикарбонил, бром)-нитроэтонов с дигидрорезорцином и димедоном [2, 3].



X = C(O)Ph; R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1);

X = CO<sub>2</sub>Et; R = Ph (2), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3),  
4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (5);

X = NO<sub>2</sub>; R = 5-Br-2-furyl (6),  
5-O<sub>2</sub>N-2-furyl (7)

Изучение строения представителей синтезированных гетероциклов – 3-арил(гетарил)-2-бензоил(нитро, этоксикарбонил)-6,6-диметил-2,3,4,5,6,7-гексагидробензофуранов (1-7) методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии явилось целью настоящей работы.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) этих соединений обращают на себя внимание рядом особенностей:

1. Метиновый протон при  $\text{C}^2$  проявляется в виде дублетного сигнала в области 4.93-6.21 м.д. ( $^3J_{\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}} = 1.8\text{--}5.2$  Гц); положение сигнала закономерно зависит от электроноакцепторных свойств заместителя при этом атоме углерода. В то же время метиновый протон при  $\text{C}^3$  наблюдается в виде уширенного дублета или синглета в области 4.33-4.81 м.д. Такая мультиплетность сигналов для протонов  $\text{C}^2\text{H}$  и значение КССВ свидетельствуют о *транс*-ориентации метиновых протонов [4], так же как и в случае производных циклопентана [5].

2. Метиленовые протоны ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ) циклогексенонового кольца проявляются в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в виде двух сильносвязанных *AB*-систем при 2.16-2.29, 2.24-2.35 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ,  $^2J = -16.2 \div -16.4$  Гц) и 2.46-2.59, 2.53-2.69 м.д. ( $\text{C}^7\text{H}_2$ ,  $^2J = -17.7 \div -18.3$  Гц). Следует отметить, что более слабый сигнал протона при атоме углерода  $\text{C}^7$  ( $\text{C}^7\text{H}^{\text{B}}$ ) регистрируется в виде дублета дублетов, демонстрируя скалярное взаимодействие ( $^3J$  1.8-2.4 Гц) с протоном  $\text{C}^3\text{H}$ . Это подтверждает наличие соответствующего кросс-пика в DQF-COSY экспериментах, что и обуславливает, вероятно, уширение сигнала протона  $\text{C}^3\text{H}$  (рис. 1, 2).

3. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  гексагидробензофуранов (2-5), содержащих группу CO<sub>2</sub>Et при атоме  $\text{C}^2$ , наблюдается проявление диастереотопии протонов метиленовой группы сложноэфирного фрагмента, сигналы которой прописываются в виде двух дублетов квартетов в области 4.24-4.28 и 4.28-4.32 м.д. ( $^2J = -10.8$  Гц,  $^3J = 7.2$  Гц).

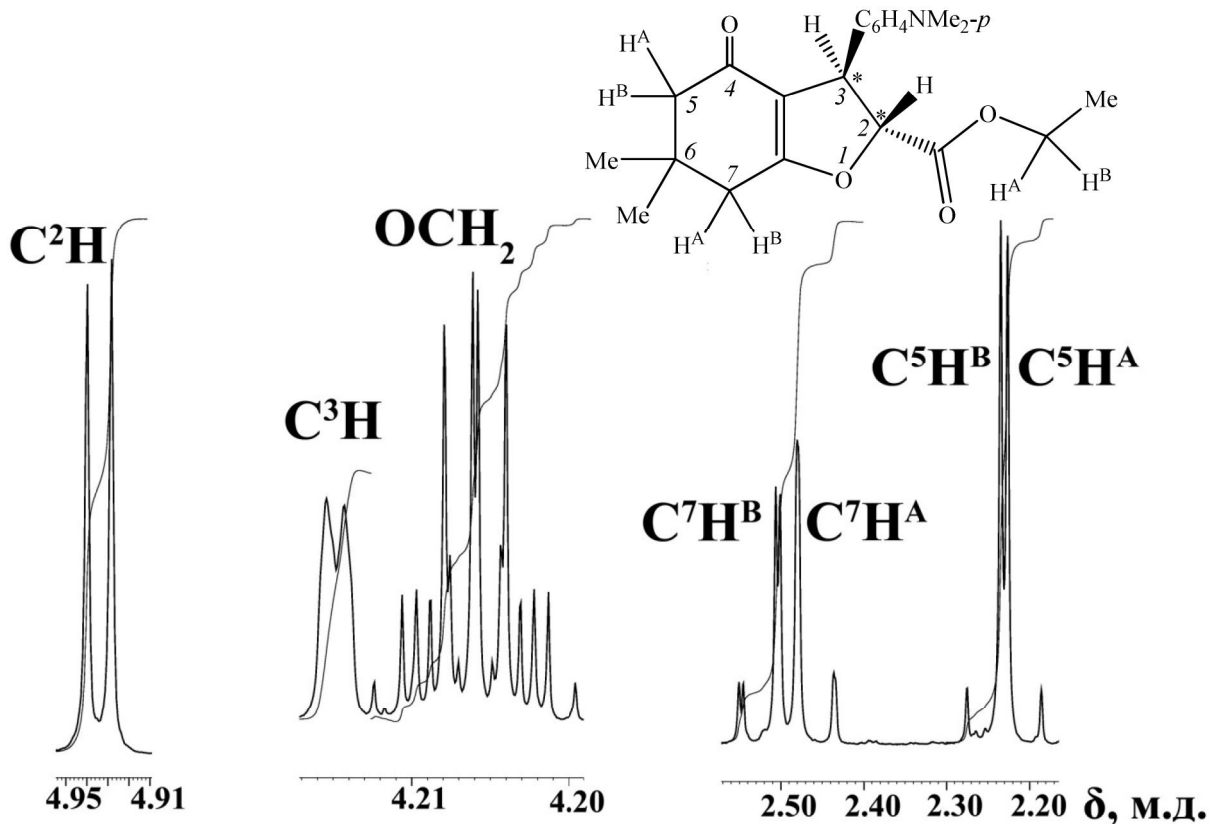


Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР  $^1\text{H}$  гексагидробензофурана (4) в  $\text{CDCl}_3$

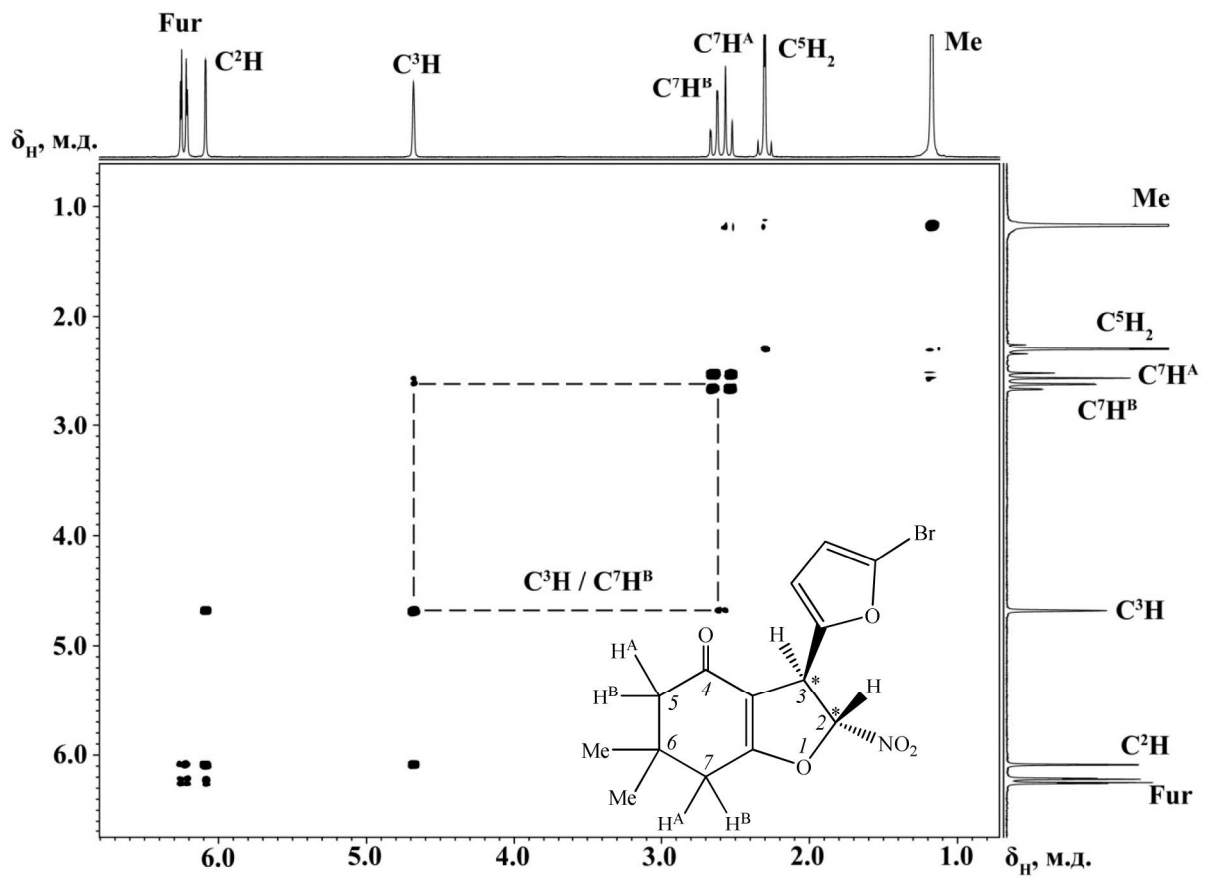


Рис. 2. Спектр DQF-COSY эксперимента гексагидробензофурана (6) в  $\text{CDCl}_3$

Таким образом, специфика строения объектов исследования – 3-арил(гетарил)-2-бензоил(нитро, этоксикарбонил)-6,6-диметил-4-оксо-2,3,4,5,6,7-гексагидробензофуранов позволяет наблюдать особенности их спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , а именно – проявление не только геминальных и вицинальных КССВ, но и дальних спин-спиновых взаимодействий.

Исследования проведены в ЦКП при факультете химии РГПУ им. А.И. Герцена на спектрометре Jeol ECX-400A с рабочей частотой 399.78 МГц ( $^1\text{H}$ ) при стандартных настройках экспериментов, с использованием остаточного сигнала растворителя как внутреннего стандарта.

## Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства (16-е изд.). М.: Новая волна, 2012, 1216 с.
2. Берестовицкая В.М., Байчурин Р.И., Байчурина Л.В., Фельгендлер А.В., Абоскалова Н.И. ЖОХ, 2013, Т. 83, Вып. 9, с. 1538-1546.
3. Берестовицкая В.М., Макаренко С.В., Лысенко К.А., Елисеенко С.С., Байчурин Р.И. ЖОрХ, 2015, Т. 51, Вып. 9, с. 1312-1318.
4. Zheng J.-C., Zhu C.-Y., Sun X.-L., Tang Y., Dai L.-X. J. Org. Chem., 2008, Vol. 73, N 17, p. 6909-6912 (Supporting Information. P. 31).
5. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011, с. 204.