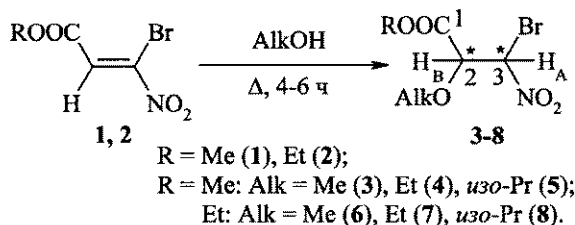


Макаренко С.В., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М.
 Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
 Санкт-Петербург
 kohrgpu@yandex.ru

**ОДНО- И ДВУМЕРНЫЕ МЕТОДИКИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ¹H И ¹³C
 В ИЗУЧЕНИИ СТРОЕНИЯ АЛКИЛ-2-АЛКОКСИ-3-БРОМ-3-
 НИТРОПРОПАНОАТОВ**

Высокая и многоплановая реакционная способность *гем*-галогеннитроэтенон открывает широкие перспективы синтеза на их основе разнообразно построенных, в том числе практически значимых органических веществ [1-3].

Яркие представители *гем*-галогеннитроэтенон – 2-алкоксикарбонил-1-бром-1-нитроэтенон (1, 2) легко в отсутствие оснований присоединяют алифатические спирты (метанол, этанол, *изо*-пропанол) путем кипячения их спиртовых растворов, образуя продукты алкоксилирования – алкил-2-алкокси-3-бром-3-нитропропаноаты (3-8) с выходами до 74%.



Полученные соединения (3-8), очищаемые методом колоночной хроматографии на силикагеле, представляют собой маслообразные вещества, которые по данным спектроскопии ЯМР ¹H представляют собой смеси двух диастереомеров *a* и *b* (диастереомерами *a* названы изомеры с более сильнополюсным расположением дублетов метиновых протонов H_A и H_B с ³J_{AB} 7.9-8.6 Гц, а диастереомерами *b* – изомеры с их (H_A, H_B) более слабополюсным расположением и с ³J_{AB} 3.8-4.5 Гц).

Два хиральных центра в молекулах продуктов (3-8) обуславливают проявление в спектрах ЯМР ¹H у протонов соседних с ними групп эффекта диастереотопии (рис. 1).

Два хиральных центра в молекулах продуктов (3-8) обуславливают проявление в спектрах ЯМР ¹H у протонов соседних с ними групп эффекта диастереотопии (рис. 1).

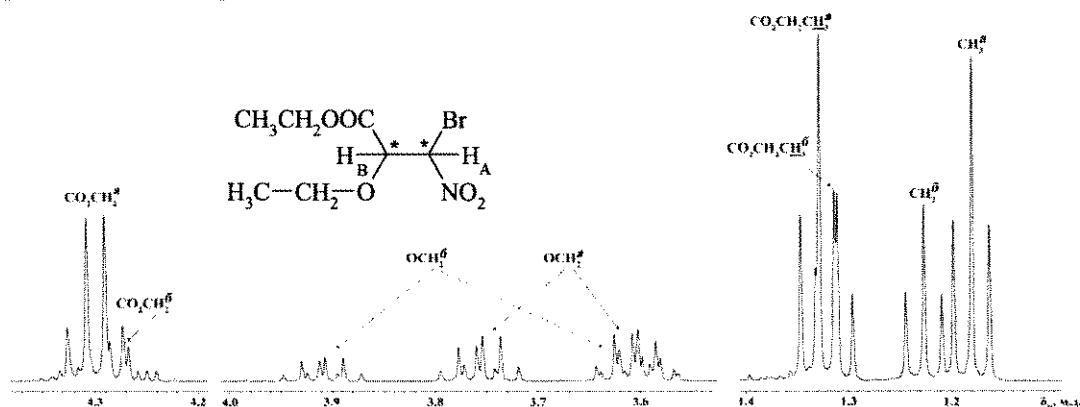


Рисунок 1. Фрагмент спектра ЯМР ¹H соединения (7) в растворе CDCl₃.

Так, в спектрах ЯМР ^1H соединений (4, 7), метиленовые протоны этоксигруппы при C^2 атоме регистрируются в виде двух дублетов квартетов в областях 3.59-3.61 и 3.76-3.91 м.д. (3J 7.0, 2J 9.2 Гц) вследствие их диастереотопности (рис. 1), что согласуется с результатами COSY экспериментов, полученных для этих веществ (рис. 2).

В спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ алкоксибромнитропропаноатов (3-8) сигналы C^2 и C^3 диастереомеров *a* проявляются удаленно друг от друга, а в случае диастереомеров *b* – сближенно. Следует отметить, что принятое отнесение сигналов в спектрах изучаемых веществ (3-8) надёжно подтверждено результатами гетерокорреляционных экспериментов (^1H - ^{13}C HMQC и ^1H - ^{13}C HMBC) (рис. 3).

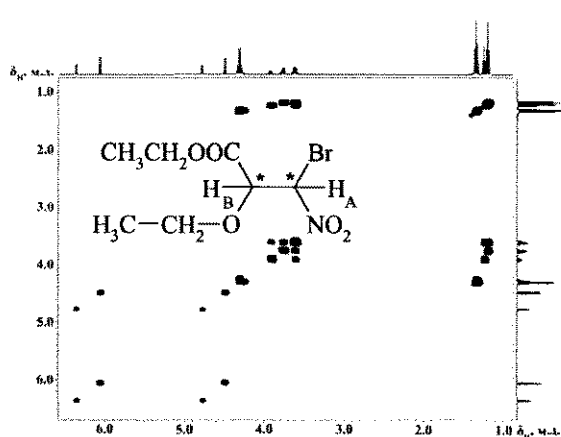


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^1H - ^1H COSY соединения (7) в растворе CDCl_3 .

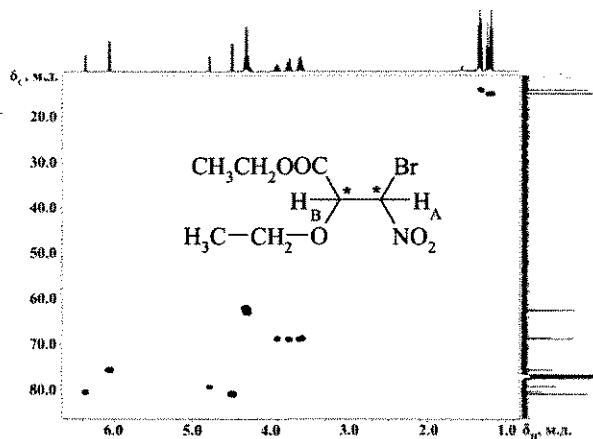


Рисунок 3. Спектр ЯМР ^1H - ^{13}C HMQC соединения (7) в растворе CDCl_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Спектральные исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии РГПУ имени А.И. Герцена (www.kohrgpu.ru).

Список литературы

1. Perekalin V.V. Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds / V.V. Perekalin, E.S. Lipina, V.M. Berestovitskaya, D.A. Efremov. Chichester: John Wiley and Sons. - 1994. - 265 p.
2. Soengas R.G. Recent Developments in the Chemistry of *gem*-Halonitro Compounds / R.G. Soengas, R.C. Acúrcio, A.M.S. Silva // Eur. J. Org. Chem. 2014. - N 29. - P. 6339-6359.
3. Fabbretti A. The antibiotic Furvina® targets the P-site of 30S ribosomal subunits and inhibits translation initiation displaying start codon bias / A. Fabbretti, L. Brandi, D. Petrelli, C.L. Pon, N.R. Castañedo, R. Medina, C.O. Gualerzi // Nucleic Acids Research. 2012. - Vol. 40. - N. 20. - P. 10366.