

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С ОДНИМ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ АСИММЕТРИЧЕСКИМИ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

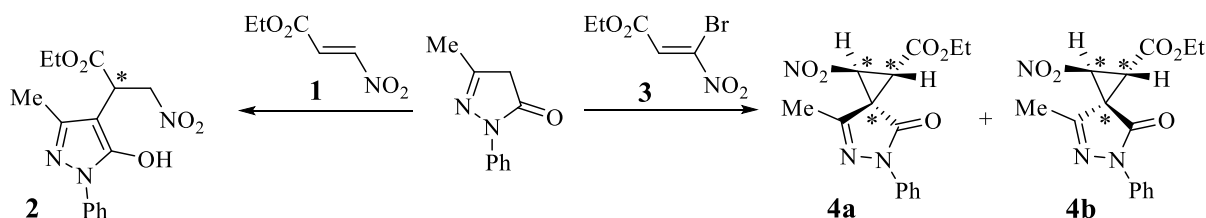
М.М. Павченко, В.В. Пелипко, Р.И. Байчурина, С.В. Макаренко

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

Спектроскопия ЯМР как на заре своего появления, так и в настоящее время активно используется для решения задач органической химии, связанных с определением строения и выявлением особенностей тонкой структуры органических соединений [1].

Интересными объектами, на примере которых могут быть наглядно показаны возможности такого структурного анализа, являются продукты, получаемые на основе нитро- и бромнитроакрилатов. При этом данные соединения могут содержать в своём составе один или несколько асимметрических атомов углерода. Действительно, взаимодействие этил-3-нитроакрилата **1** с представителем циклических СН-кислот – 1-фенил-3-метилпиразол-5-оном – приводит к получению нитропропаноата **2**, содержащего в своей структуре один асимметрический атом углерода. В то же время, реакция бромнитроакрилата **3** с этой же СН-кислотой [2] в присутствии ацетата калия приводит к формированию спиросочлененных циклопропанов **4a, b** – продуктов трансформации первоначально образующегося аддукта Михаэля по пути внутримолекулярного С-алкилирования [3]. В структуре этих нитроспиросочлененных циклопропанов присутствует уже несколько асимметрических атомов.



Наличие в структуре Михаэлевского аддукта **2** асимметрического атома углерода обуславливает проявление сигналами протонов в спектрах ЯМР ^1H групп $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$ и CH_2NO_2 эффекта диастереотопии [1].

Действительно, при анализе спектра ЯМР ^1H соединения **2** сигналы протонов метиленовой группы сложноэфирного фрагмента наблюдаются в виде двух дублетов кватретонов при 4.09 и 4.13 м.д. ($^2J_{\text{AB}}$ 10.9, 3J 7.1 Гц). Протоны CH_2NO_2 группы и метиновый протон H^{C} в спектрах ЯМР ^1H формируют спиновую систему АВС типа: при этом сигналы метиленовых протонов проявляются на спектре в виде двух дублетов дублетов при 4.63 и 5.11 м.д. ($^2J_{\text{AB}}$ 14.5 Гц), а сигнал метинового протона H^{C} – в виде дублета дублетов при 4.3 м.д. ($^3J_{\text{AC}}$ 6.1, $^3J_{\text{BC}}$ 8.8 Гц). Дополнительным подтверждением представленного отнесения являются результаты ^1H - ^1H dqf-COSY эксперимента.

При взаимодействии этил-3-бром-3-нитроакрилата с 1-фенил-3-метилпиразол-5-оном образуется смесь двух диастереомерных продуктов **4a** и **4b**, которую удаётся разделить методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Жёсткофиксированная структура каждого из диастереомеров дает возможность однозначной интерпретации результатов, получаемых на основе спектроскопии ЯМР. Значение вицинальной константы спин-спиновой взаимодействия протонов C^1H и C^2H циклопропанового кольца (для **4a**: C^2H : 3.95 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.3 Гц; C^1H : 5.25 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.3 Гц; для **4b**: C^2H : 3.73 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.4 Гц; C^1H : 5.37 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.4 Гц) позволяет приписать им *транс*-расположение, что согласуется с литературными данными для структурно близких соединений. Убедительным подтверждением этой гипотезы являются результаты экспериментов NOESY. В частности, в спектре 1H - 1H -NOESY диастереомера **4a** (рис. 1) протон C^1H при этоксикарбонильной группе образует кросс-пики с протонами CH_3 -группы пиразолонового цикла. При этом соседний к нему вицинальный протон C^2H-NO_2 , этой же корреляции на спектре не обнаруживает. В спектре 1H - 1H -NOESY диастереомера **4b** (рис. 2) наблюдается обратная картина – сигнал протона C^2H образует кросс-пики с сигналом протонов CH_3 -группы.

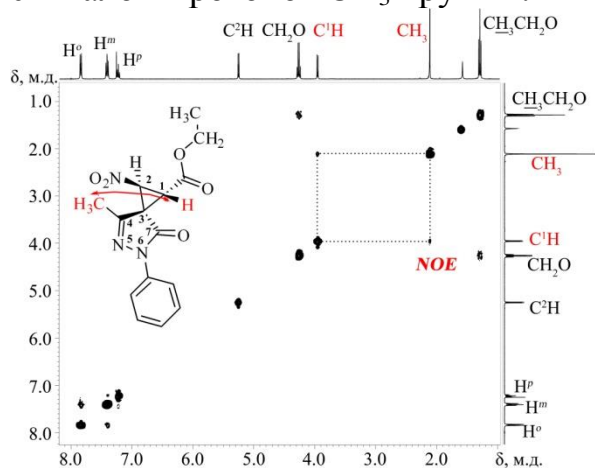


Рис. 1. Спектр 1H - 1H NOESY ($CDCl_3$) соединения **4a**.

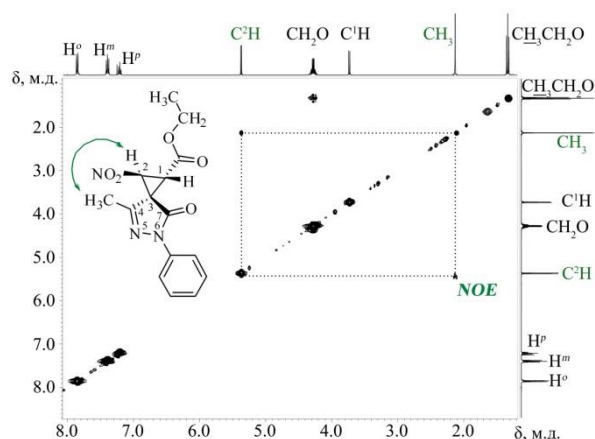


Рис. 2. Спектр 1H - 1H NOESY ($CDCl_3$) соединения **4b**.

Полученные экспериментальные данные и сделанные на их основе выводы полностью подтверждаются результатами изучения нитроспириоциклопропана **4a** методом рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. С. 93.
2. Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчурин Р.И., Берестовицкая В.М., Коваленко К.С. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 12. С. 1765-1773.
3. Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчурин Р.И. // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) "НЕДЕЛЯ НАУКИ-2018". СПб.: Издательство СПбТИ(ТУ). 2-5 апреля 2018. С. 73.