

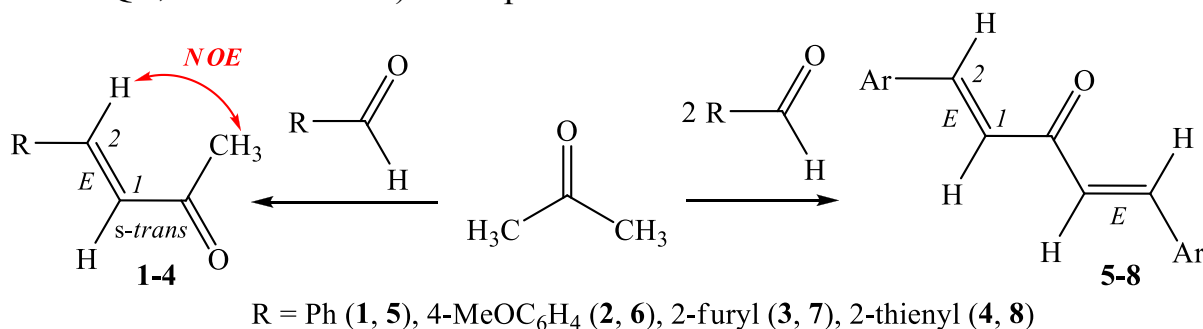
УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ (ГЕТ)АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С АЦЕТОНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

В.С. Зеленская, С. Шалыгина, Р.И. Байчурун

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

kohrgpu@yandex.ru

Спектроскопия ЯМР как экспресс-метод используется в аналитических целях для определения строения соединений и мониторинга протекания химических реакций. Свою несомненную эффективность в качестве аналитического инструмента этот физико-химический метод наглядно демонстрирует на примере реакций классической органической химии. Так, например, конденсация ацетона с (гет)ароматическими альдегидами в зависимости от соотношения реагентов, может приводить к образованию как моно- **1-4**, так и ди(гет)арилиденацетонов **5-8** [1-3]. В этой связи, целью настоящей работы является изучение строения синтезированных моно- и ди(гет)арилиденацетонов **1-8** методами ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ спектроскопии с привлечением гомо- ($^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ dqf-COSY, $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ NOESY) и гетероядерных ($^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HMQC, $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HMBC) экспериментов.



Анализ спектров ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ позволяет выделить аналитические сигналы, которые однозначно свидетельствуют в пользу образования моно(гет)арилиденацетонов **1-4**. Такими сигналами оказываются синглет протонов метильной группы фрагмента C(O)CH₃ в области 2.29-2.34 м.д. в спектрах ЯМР ^1H , а также сигнал атома углерода этой метильной группы в области 27.50-27.93 м.д. в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$.

Величины констант спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов ($^3J_{\text{C}^1\text{H}\text{C}^2\text{H}}$ 15.5-16.3 Гц) в спектрах ЯМР ^1H всех моно- и ди(гет)арилиденацетонов **1-8** указывают на *транс*-расположении этих протонов, свидетельствуя в пользу *E*-конфигурации кратной C=C связи.

При анализе спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ обращает на себя внимание несколько более слабopольное проявление сигнала атома углерода карбонильной группы в спектрах моно(гет)арилиденацетонов (197.83-198.58 м.д.) по сравнению с ди(гет)арилиденацетонами (187.86-189.01 м.д.). В тоже время близкие значения сигналов атомов углерода винильного и (гет)ароматического фрагментов затрудняют их однозначное отнесение. Однако, анализ результатов $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HMQC экспериментов, например, для соединения **3** – а именно, наличие *кросс*-пиков между сигналами ядер

непосредственно связанных друг с другом атомов водорода и углерода позволяет выполнить однозначное отнесение сигналов атомов углерода: 112.62 ($C^{4'}$), 115.73 ($C^{3'}$), 124.37 (C^1), 129.49 (C^2), 145.10 ($C^{5'}$) (рис. 1а).

Правильность отнесения слабополюсных сигналов в спектрах ЯМР 1H к сигналам олефиновых протонов C^2H подтверждает анализ результатов 1H - ^{13}C НМВС экспериментов (рис. 1б). Действительно, сигнал протона C^2H образует *кросс*-пик с сигналом *орто*-атома углерода арильного заместителя (соединения **1**, **2**, **5**, **6**) или сигналом атома углерода в третьем положении пятичленного гетероцикла (соединения **3**, **4**, **7**, **8**).

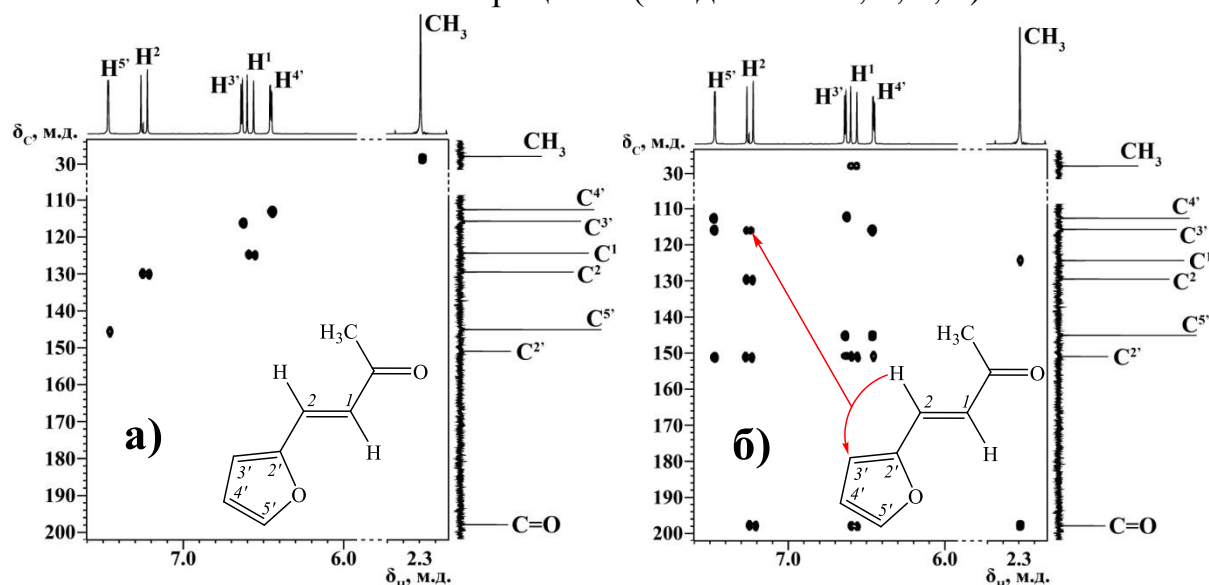


Рис. 1. Фрагменты спектров 1H - ^{13}C НМQC (а) и 1H - ^{13}C НМВС (б) соединения **3** в $CDCl_3$.

Ценную информацию о конформации фрагмента α,β -ненасыщенного кетона в структуре соединения **1** дают 1H - 1H NOESY спектры, в которых присутствуют *кросс*-пики олефинового протона C^2H и протонов метильной группы, обусловленные ядерным эффектом Оверхаузера, что однозначно свидетельствует о реализации для данного соединения *s-транс*-конформации енонового фрагмента.

Полученные систематизированные спектральные данные в виде таблиц и рисунков спектров предлагаются к использованию на практических занятиях по дисциплине «Физико-химические методы исследования», а также при составлении комплексных профессиональных задач.

Список литературы

1. Синтезы органических препаратов. Сб. 1. М.: Ин. лит., 1949, С. 76-77.
2. Теренин В.И., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И., Матвеева Е.Д., Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. Практикум по органической химии / под ред. Н.С. Зефирова. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2010. С. 206-208.
3. Rule N.G., Detty M.R., Kaeding J.E., Sinicropi J.A. // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. N 6. P. 1665-1673.