

СПЕКТРАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА НЯКОИ ХАЛОГЕННИ ПРОИЗВОДНИ НА НИТРОСУЛФОНИ

С. Иванова

Университет „Проф.д-р Асен Златаров“

8010 Бургас, бул. Проф. Якимов

e-mail: viperorg@abv.bg

ABSTRACT

Sulfinic acids are known to possess unique properties as nucleophiles that cause facile nucleophilic addition interactions with compounds, possessing active carbon-carbon double bonds. As a results from the nucleophilic addition of arenesulfinic acids to 1-methoxy-4-(2-bromo-2-nitroethenyl)benzene of nitrosulfone have been prepared. Stereoisomers is traced stok recived sulfones and has been shown that electronic transitions occur with the preparation of sulfonyl group.

Keywords: nitrosulfones, synthesis, structure

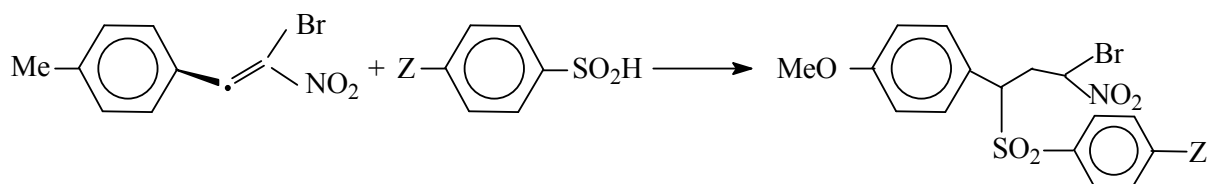
ВЪВЕДЕНИЕ

Разработването на достъпни методи за получаване на полифункционални сулфони е въпрос от първостепенно практично и теоретично значение. Предлаганите синтетични подходи са многостадийни, с голяма продължителност и разход на реагенти и разтворители [1]. Полифункционалните сулфони са голяма група органични съединения и са интересни обекти за изследване, тъй като се дискутират въпроси от теоретичната органична химия, свързани със структурата, влиянието на електронни ефекти върху реакционната им способност. Наличието на различни по характер функционални групи предоставя редица синтетични възможности.

С настоящата работа се разширява групата на синтезираните арилнитросулфони с цел задълбочаване на изследванията върху взаимовръзката структура-свойства-области на приложение.

ДИСКУСИЯ

В резултат на нуклеофилно присъединяване на аренсулфинови киселини към 1-метокси-4-(2-бромо-2-нитроетенил)бензен е получена серия от бромни производни на нитросулфони.



Z: Ph(1); 4-MeC₆H₄(2); 4-ClC₆H₄(3); 4-BrC₆H₄(4); 4-IC₆H₄(5);
4-NO₂C₆H₄(6); C₁₀H₇(7); 4-AcNHC₆H₄(8).

Нитросулфоните са получени чрез смесване на еквимолни количества от изходните реагенти при стайна температура с различна продължителност на време. Синтезираните съединения са бели кристални вещества и са стабилни при продължително съхраняване. Добре се разтварят в етанол, ацетон, хлороформ, неразтворими са във вода и петролев етер. Индивидуалността на съединенията е потвърдена чрез тънкослойна хроматография, а структурата – с инструментални методи.

В ИЧ-спектри на бромосулфоните се наблюдават интензивни ивици на поглъщане за нитро- и сулфонилна група. Асиметрични и симетрични валентни трептения за нитрогрупа се проявяват в областите 1560–1550, 1370–1350 cm⁻¹, а ивиците за асиметрични и симетрични трептения за сулфонилна група се наблюдават при 1310–1300 и 1140–1130 cm⁻¹. Тези ивици са с висока интензивност, тъй като сулфофенилната група не се разполага в една равнина с останалите заместители. При 3100–3000 cm⁻¹ са регистрирани ивици на поглъщане, отговарящи на валентни C-H арил трептения. В тази област се наблюдава характерен триплет с намаляващ интензитет на ивиците с по-висока честота, тъй като в молекулите на изследваните съединения има монозаместени бензенови ядра. Ивици на поглъщане за монозаместено бензеново ядро се наблюдават при 720–700 cm⁻¹, а за р-дизаместване – 810 cm⁻¹. В областта 850-840 cm⁻¹ е регистрирана характеристична ивица за валентно C-N трептение. Валентни трептения за връзка C-Br се наблюдават при 640–650 cm⁻¹. Наличието на халогенен атом на α-място спрямо нитрогрупата не влияе на положението на характеристичните ивици за нитро- и сулфофенилна групи. При 1090 cm⁻¹ се проявява средна по интензитет ивица на поглъщане, характеризираща валентните S-арил трептения. Присъствие на метокси група в р-позиция на бензеновото ядро се доказва с характеристична ивица за валентни трептения на CH₃ група във Ph-OCH₃ при 2840 cm⁻¹ и валентни асиметрични и симетрични трептения (=C-O-C) в областите 1275 и 1025 cm⁻¹. В областта 810-790 cm⁻¹ се наблюдават ивици, характеризиращи деформационни C-H трептения за три съседни водородни атома в нафталинсулфонилната група. Въвеждането на халогенен атом във фенилсулфонилната група води до поява на характеристична ивица в интервал 800–610 cm⁻¹. В областта 1720–1520 cm⁻¹ се наблюдават две ивици, характерни за вюрлични амиди.

В ¹H-ЯМР спектрите на синтезираните съединения се наблюдава ароматен мултиплет в интервал 7.20–7.75 ppm. Сигналите за метинови протони се регистрират в интервал 5.15–5.18, съотв. 6.18–6.20 ppm. Във всички случаи интегралната крива отчита наличие на един протон. Химичното отместване на протоните на метиловата група на бензеновите ядра е при 2.42 ppm (синглет) и не

влияят съществено върху положението на ароматния мултиплет. От проведените изследвания става ясно, че получените съединения са смес от две изомерни форми, като преобладаващи са threo-изомерите.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Изходните сулфинови киселини и 1-метокси-4-(2-бромо-2-нитроетенил)-бензен са получени по описани методики [1,2].

ИЧ- и ^1H -ЯМР спектрите са снети съответно на Perkin-Elmer FTIR-1750 (таблетки от KBr) и Bruker 350 MHz (стандарт TMS и разтворител деутериран хлороформ).

Синтез на нитросулфони 1-8. Към 1-метокси-4-(2-бромо-2-нитроетенил)-бензен (0.1 mol), разтворени в 20 ml етанол, се прибавя еквимолно количество от съответната сулфинова киселина. Реакционната смес престоява 12ч, след което получените кристали се филтруват и прекристализират от толуен/диоксан.

Избрани данни на получените съединения

1. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1550, 1360 (NO_2); 1300, 1130 (SO_2); 720 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 810 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.20-7.70 (m, 9H, Ar-H); 5.15 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH); 2.41 (s, CH_3).

2. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1550, 1360 (NO_2); 1305, 1130 (SO_2); 710 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 810 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.25-7.72 (m, 8H, Ar-H); 5.15 (d, 1H, CH); 6.18 (d, 1H, CH); 2.41 (s, CH_3).

3. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1560, 1365 (NO_2); 1305, 1135 (SO_2); 720 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 800 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.22-7.70 (m, 8H, Ar-H); 5.16 (d, 1H, CH); 6.18 (d, 1H, CH); 2.40 (s, CH_3).

4. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1555, 1360 (NO_2); 1300, 1130 (SO_2); 7.20 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 810 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.25-7.72 (m, 8H, Ar-H); 5.15 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH); 2.41 (s, CH_3).

5. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1550, 1360 (NO_2); 1300, 1135 (SO_2); 710 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 805 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.20-7.71 (m, 8H, Ar-H); 5.15 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH); 2.40 (s, CH_3).

6. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1560, 1360 (NO_2); 1300, 1130 (SO_2); 710 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 805 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.25-7.70 (m, 8H, Ar-H); 5.16 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH); 2.40 (s, CH_3).

7. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1560, 1360 (NO_2); 1310, 1135 (SO_2); 710 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 810 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.25-7.72 (m, 11H, Ar-H); 5.15 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH); 2.41 (s, CH_3).

8. ИЧС (ν , cm^{-1} , KBr): 1550, 1360 (NO_2); 1305, 1330 (SO_2); 705 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 805 ($\delta_{\text{Ar-H}}^{\text{p-дизам}}$). ^1H -ЯМР (δ , ppm, CDCl_3/TMS): 7.25-7.70 (m, 8H, Ar-H); 5.15 (d, 1H, CH); 6.20 (d, 1H, CH); 2.41 (s, CH_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. S.Patai ,The chemistry of Sulfinic acids,esters and their derivatives, 1990, John Wiley&Sons.
2. Perekalin V.V., E.S.Lipina, V.M.Berestovitskaya, D.A.Efremov, Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds, London, 1994, John Wiley&Sons.