

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ  
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

РОЖЕНКО АЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ

УДК 543.422.25 + 539.194

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР  $^{33}\text{S}$  ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В АЦИКЛИЧЕСКИХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФОНАХ.

02.00.03 - органическая химия

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

К и е в - 1 9 9 2

Работа выполнена в Институте органической химии  
Академии Наук Украины

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
В. М. Бжезовский

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
Н. М. Сергеев (г. Москва, МГУ)  
доктор химических наук, старший научный сотрудник  
Ю. Г. Шермолович (г. Киев, ИОХ АН Украины)

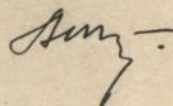
Ведущая организация:  
Киевский университет имени Тараса Шевченко, г. Киев.

Защита состоится "29" ОКТАБРЯ 1992 г. в 10 часов  
на заседании специализированного совета  
Д. 16. 05. 01 при Институте органической химии АН Украины  
по адресу: 253 660, Киев-94, ул. Мурманская, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института органической химии АН Украины

Автореферат разослан "23" сентября 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
доктор химических наук, профессор



А. Я. Ильченко

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00816375 (U)

Актуальность темы. В последние годы одним из наиболее быстро развивающихся физико-химических методов является мультиядерная спектроскопия ЯМР, в том числе ядер элементов VIA группы:  $^{17}\text{O}$ ,  $^{77}\text{Se}$  и  $^{125}\text{Te}$ . Впервые сигнал ЯМР  $^{33}\text{S}$  был получен в 1951 году, однако метод спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  не получил широкого распространения. Этому препятствовали низкое природное содержание изотопа  $^{33}\text{S}$  (0.76 %), малый магнитный момент (0.643 ед.  $\mu_N$ ), значительный квадрупольный момент ( $5.5 \cdot 10^{-30}$  м) и, соответственно, крайне низкая чувствительность метода и большие (до 10 кГц) ширины сигналов. Дополнительные проблемы при регистрации спектров  $^{33}\text{S}$  возникают вследствие характерного для всех низкочастотных ядер акустического звона приемной катушки датчика, вызывающего сильные искажения базовой линии и появление в спектрах ложных сигналов. Кроме того, развитие метода спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  сдерживалось, на наш взгляд, отсутствием реальных представлений о возможностях и перспективах его использования. До начала настоящих исследований систематизация результатов применения спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  для изучения электронного и пространственного строения серосодержащих соединений не проводилась. Не были выяснены многие методические вопросы регистрации спектров ЯМР  $^{33}\text{S}$ : выбор оптимальных импульсных последовательностей, влияние растворителей на значения химических сдвигов ( $\delta S$ ) и ширину сигналов на полувысоте ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) и др. Опубликованные в литературе химические сдвиги  $^{33}\text{S}$  приводились от разных эталонных соединений. Отсутствовали примеры практического использования метода для идентификации серосодержащих молекул. В связи с этим были определены направление и основные задачи данного исследования.

#### Цели работы:

1. Определение возможностей и перспектив применения метода спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  для изучения различных классов серосодержащих органических молекул.
2. Анализ и разработка методик регистрации спектров и измерения химических сдвигов  $^{33}\text{S}$ .
3. Выяснение основных закономерностей влияния структурных параметров заместителей на экранирование ядер  $^{33}\text{S}$  в ациклических и циклических сульфонах. Изучение характера внутримолекулярных взаимодействий в этих соединениях.
4. Демонстрация на конкретных примерах возможностей метода спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  при идентификации серосодержащих соединений.

Научная новизна. В работе:

- а) разработаны методики регистрации спектров ЯМР  $^{33}\text{S}$  в условиях нежелательного влияния акустического звона приемной катушки датчика и широких (более 1 кГц) резонансных сигналов;
- б) предложены удобные эталонные соединения для измерения химических сдвигов  $^{33}\text{S}$ . Проведена оценка эффектов среды на значения  $\delta\text{S}$  и  $\Delta\nu_{1/2}$  в сульфонах;
- в) изучено влияние электроотрицательных заместителей через ароматический фрагмент на экранирование ядер  $^{33}\text{S}$ ;
- г) изучено влияние заместителей на экранирование ядер  $^{33}\text{S}$  в различных по структуре циклических сульфонах;
- д) впервые продемонстрированы возможности спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  для идентификации серосодержащих молекул в сложных смесях соединений.

Научно-практическая ценность. Проведенные исследования дают реальные представления о возможностях применения спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  для исследования различных классов серосодержащих соединений. Разработанные методики позволяют расширить область применения спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  в соединениях с шестивалентным атомом серы. Комплексное использование спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  и квантовохимических расчетов позволило получить новые данные о характере внутримолекулярных взаимодействий в линейных и циклических сульфонах. Положительные результаты практического применения спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  открывают новые перспективы для анализа сложных смесей серосодержащих соединений - продуктов переработки нефти, горючих сланцев и др.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Конференции молодых ученых ИОХ АН Украины, г. Киев, 1986 г.; на XV Республиканской конференции по органической химии, г. Ужгород, 1986 г.; на XVII Всесоюзной конференции по синтезу и реакционной способности органических соединений серы, г. Тбилиси, 1989 г.; на III Всесоюзной конференции по спектроскопии ЯМР тяжелых ядер элементарноорганических соединений, г. Иркутск, 1989 г.; на Всесоюзном семинаре "ЯМР и структурная теория органических молекул", Кацивели, 1990 г.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 7 научных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав результатов, экспериментальной части и выводов. Она изложена на 148 страницах; включая 24 рисунков и 33

таблицы. Список цитируемой литературы содержит 165 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении формулируются цели работы и обосновывается ее актуальность.

В первой главе проведен обзор и критический анализ работ в области спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$ . Подробно анализируются результаты применения спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  для изучения соединений, содержащих двух-, четырех- и шестивалентную серу; рассматриваются вопросы влияния растворителей на химические сдвиги ЯМР  $^{33}\text{S}$  и взаимосвязи между экранированием ядер  $^{33}\text{S}$  и зарядом на атоме серы. Кратко проанализированы имеющиеся в литературе данные по константам спин-спинового и квадрупольного взаимодействия ядер  $^{33}\text{S}$  и работы, посвященные измерению времен релаксации ядер  $^{33}\text{S}$ . Сделан вывод о том, что регистрация сигналов  $^{33}\text{S}$  в соединениях с двух- и четырехвалентным атомом серы крайне затруднена вследствие их значительной ширины на полувысоте. Такие эксперименты, кроме больших затрат приборного времени, требуют применения спектрометров с высокой напряженностью постоянного магнитного поля (10 Тл и выше), оснащенных радиочастотной частью и датчиком для твердотельного ЯМР. С другой стороны, спектры с широкими ( $\Delta\nu_{1/2} > 1000$  Гц) сигналами мало информативны из-за невозможности проследить взаимосвязь структуры молекул и экранирования ядер  $^{33}\text{S}$ . В соединениях с шестивалентным атомом серы и, в частности, в сульфонах вследствие высокой симметрии электронного окружения и уменьшения на ядрах  $^{33}\text{S}$  градиента электрического поля ширина сигналов  $^{33}\text{S}$  значительно меньше, чем в соединениях с двух- и четырехвалентным атомом серы, что создает благоприятные условия для применения спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$ . В большинстве работ спектры ЯМР  $^{33}\text{S}$  обсуждаются без сопоставления с информацией, которую можно получить методом спектроскопии ЯМР на других ядрах. Недостаточно изучены вопросы влияния растворителей на  $\delta\text{S}$  и  $\Delta\nu_{1/2}$ . Не исследована возможность применения внутреннего стандарта для измерения  $\delta\text{S}$ . Отсутствует общепринятая шкала значений  $\delta\text{S}$ .

Во второй главе рассмотрены вопросы, связанные с разработкой методических аспектов спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$ .

Проведены специальные исследования с целью выбора оптимальных импульсных последовательностей для борьбы с акустическим звоном при регистрации спектров ЯМР  $^{33}\text{S}$ . Установлено, что для детектирования узких сигналов ( $\Delta\nu_{1/2} < 300$  Гц) ЯМР  $^{33}\text{S}$  ряда сульфонов достаточно ис-

пользовать методику "спиновое эхо". Для регистрации более широких линий пригодны многоимпульсные последовательности типа ACOUSTIC.

Предложено приводить значения химических сдвигов от  $CS_2$  ( $\delta S = 0$  м. д.). В то же время в качестве эталонов для измерения  $\delta S$ , на наш взгляд, более пригодны тиолан-1,1-диоксид (сульфолан), диметил- и дивинилсульфон (табл. 1). Использование трех эталонных соединений позволяет осуществлять выбор внутреннего стандарта таким образом, чтобы сигналы эталона и исследуемого соединения не перекрывались. Определенные относительно этих стандартов значения  $\delta S$  должны переводиться в шкалу  $\delta_{CS_2}$ .

Изучено влияние растворителей на значения  $\delta S$  в эталонных соединениях (табл. 1). Количественная оценка эффектов среды на  $\delta S$  проводилась по многопараметровому уравнению Коппеля-Пальма.

Таблица 1.

Значения  $\delta S$  в сульфолане ( $\delta S^1$ ), диметил- и дивинилсульфоне ( $\delta S^2$  и  $\delta S^3$  соответственно) и  $\Delta\nu_{1/2}$  сигналов  $^{33}S$  в различных растворителях.

No.	Растворитель	$\delta S^1$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta S^2$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta S^3$	$\Delta\nu_{1/2}$
		м. д.	Гц	м. д.	Гц	м. д.	Гц
1	$CCl_4$	370.1	6	нерастворим		нерастворим	
2	Тетрагидрофуран	371.0	12	321.9	10	309.0	25
3	Бензол	370.0	6	нерастворим		309.8	23
4	Ацетон	371.4	4	323.9	7	310.2	16
5	Диметилсульфоксид	373.5	15	327.4	22	312.0	40
6	Хлороформ	370.9	5	322.7	15	309.6	25
7	Диоксан	370.9	5	322.7	10	309.8	26
8	Уксусная кислота	373.4	30	327.7	60	311.4	45
9	Вода	378.2	12	332.5	32	нерастворим	
10	Трифторуксусная к-та	-	-	330.8	150	314.0	180

Значения  $\delta S$  в сульфолане и диметилсульфоне в использованных растворителях удовлетворительно описываются двухпараметровыми уравнениями, включающими параметры электрофильности и полярности.

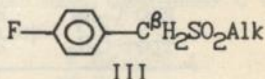
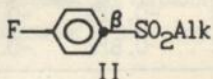
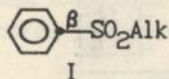
Дивинилсульфон характеризуется малым диапазоном изменений  $\delta S$ . Вследствие этого не представляется возможным проведение количественной оценки влияния растворителей на  $\delta S^3$ . Однако, в изменениях  $\delta S^2$  и  $\delta S^3$  наблюдается симбатность ( $r = 0.971$ ).

Таким образом, установлено, что значения  $\delta S$  в сульфонах линейно возрастают с увеличением способности растворителя электрофильно

сольватировать молекулу субстрата и с увеличением полярности среды.

В третьей главе обсуждаются основные закономерности влияния структурных параметров заместителей на экранирование ядер  $^{33}\text{S}$  и внутримолекулярные взаимодействия в ациклических и циклических сульфонах.

На примере сульфонов (I-III) нами изучено влияние алкильных заместителей на экранирование ядер  $^{33}\text{S}$ .



При варьировании алкильных заместителей от  $\text{CH}_3$  до трет- $\text{C}_4\text{H}_9$  изменения  $\delta\text{S}$ ,  $\delta\text{O}$  и  $\delta\text{C}^\beta$  в сериях (I-III) (табл. 2) хорошо коррелируют между собой ( $r \approx 0.99$ ). Экранирование ядер атомов, находящихся в  $\beta$ -положении к алкильным заместителям ( $^{13}\text{C}^\beta$  и  $^{17}\text{O}$ ), изменяются строго антибатно значениям  $\delta\text{S}$ , то есть эффект алкильных групп альтернирует по цепи атомов, составляющих каркас молекулы. С увеличением разветвленности алкильных групп в ряду  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7 < \text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$  увеличивается их электронодонорный эффект, что находит отражение в значениях индукционных ( $\delta^*$ ) и поляризационных ( $\delta_\alpha$ ) констант. Выполненные нами квантовохимические расчеты полуэмпирическим методом AM1 (с полной оптимизацией геометрии) для сульфонов серии (I) также свидетельствуют об увеличении электронного заряда на атоме серы в ряду от  $\text{CH}_3$  до трет- $\text{C}_4\text{H}_9$  (табл. 3). Значения  $\delta\text{S}$  хорошо коррелируют со структурными константами  $\delta^*$  и  $\delta_\alpha$ , а также со значениями электронного заряда на атоме серы  $q^{\text{S}}$  (рис. 1).

Таблица 2.

Значения  $\delta\text{C}^\beta$ ,  $\delta\text{S}$  и  $\delta\text{O}$  в сериях I-III.

Alk	$\delta\text{C}^\beta$ , м. д.			$\delta\text{S}$ , м. д.			$\delta\text{O}$ , м. д.		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
$\text{CH}_3$	142.19	138.49	59.90	317.6	316.1	328.4	153.7	154.5	155.9
$\text{C}_2\text{H}_5$	139.91	136.49	57.53	328.5	324.6	334.8	141.2	141.9	142.4
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	138.23	134.71	54.99	338.0	333.3	342.1	131.6	133.0	134.4
трет- $\text{C}_4\text{H}_9$	136.66	132.81	51.65	343.9	339.7	346.5	126.5	126.7	127.8

<sup>a</sup>Здесь и в последующих таблицах: значения  $\delta\text{C}$  и  $\delta\text{N}$  приведены от ТМС,  $\delta\text{S}$  - от  $\text{CS}_2$ ,  $\delta\text{O}$  - от  $\text{H}_2\text{O}$ ; растворитель - ацетон- $\text{d}_6$ .

Таблица 3.

Полные электронные заряды ( $q$ ) на атомах в серии  
сульфонов  $C_6H_5SO_2Alk$  ( $e$ , AM1).

Alk	$q^S$	$q^{O1}$	$q^{O2}$	$q^{C^{\beta}}$
$CH_3$	2.239	-0.836	-0.836	-0.569
$C_2H_5$	2.214	-0.834	-0.830	-0.563
изо- $C_3H_7$	2.194	-0.829	-0.829	-0.555
трет- $C_4H_9$	2.182	-0.826	-0.826	-0.552

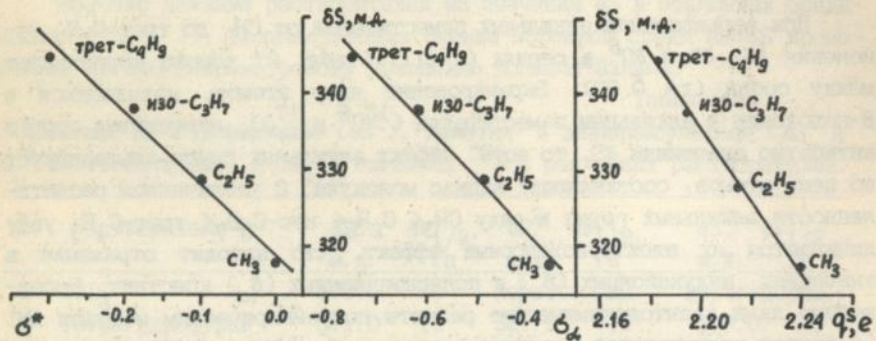


Рис. 1. Линейная взаимосвязь значений  $\delta S$  в серии (I) с константами  $\sigma^*$  и  $\sigma_{\alpha}$ , а также с полными зарядами на атоме серы  $q^S$  (AM1).

Указанные линейные зависимости имеют антибатный характер - с увеличением электронодонорного влияния алкильных групп и росте электронной плотности на атоме серы экранирование ядер  $^{33}S$  не увеличивается, а уменьшается. Подобное влияние алкильных заместителей на экранирование отстоящих от них на одну связь ядер наблюдалось и ранее, например, на ядрах  $^{17}O$  в диалкиловых эфирах,  $^{77}Se$  в диалкилселенидах и  $^{125}Te$  в диалкилтеллуридах, а также на ядрах  $^{13}C$  в рядах алканов  $CH_3Alk$  и алкенов  $CH_2=CHalk$ .

Для выяснения природы наблюдаемого эффекта нами с помощью модифицированного для расчета спектральных параметров ЯМР полуэмпирического метода INDO-CS рассчитаны значения констант экранирования для ядер  $^{13}C^{CH_3}$  ( $\delta$ ) в наиболее простом ряду алканов  $CH_3-Alk$ . Они изменяются симбатно с экспериментальными химическими сдвигами  $^{13}C^{CH_3}$  и антибатно изменениям заряда на атоме углерода метильной группы (табл. 4). Диамагнитная составляющая константы экранирования ( $\delta_D$ ) по абсо-

лютной величине превосходит парамагнитную ( $\delta_p$ ) и практически не меняется, в то время как на значения  $\delta_p$  природа заместителя Alk оказывает заметное влияние. Итак, уменьшение константы экранирования ядер  $^{13}\text{CCH}_3$  при варьировании заместителей от  $\text{CH}_3$  до трет- $\text{C}_4\text{H}_9$  преимущественно обусловлены увеличением отрицательных значений парамагнитной составляющей, наблюдающейся на фоне роста заряда на соответствующем углеродном атоме. По нашему мнению, подобное объяснение механизма влияния алкильных заместителей на экранирование ядер связанных с ними атомов является правочным и для других ядер.

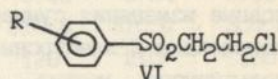
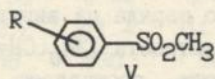
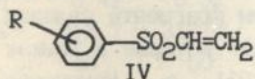
Таблица 4.  
Значения  $\delta\text{CCH}_3$ , констант экранирования ядер  $^{13}\text{CCH}_3$  ( $\delta$ ), их диамагнитных ( $\delta_d$ ) и парамагнитных ( $\delta_p$ ) составляющих (INDO-CS) в серии алканов  $\text{CH}_3\text{-R}$ , а также зарядов на атомах углерода ( $q^{\text{C}}$ ) метильных групп (ab initio, 6-31G<sup>\*\*</sup>)<sup>a</sup>.

R	$\delta\text{CCH}_3$ , м. д.	$q^{\text{C}}$ , e	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$
$\text{CH}_3$	5.7	0.237	175.0	255.7	-80.7
$\text{C}_2\text{H}_5$	15.4	0.225	173.7	257.3	-83.6
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	25.6	0.218	169.6	257.7	-88.1
трет- $\text{C}_4\text{H}_9$	31.4	0.214	164.8	257.9	-93.1

<sup>a</sup>Wiberg K.B., Bader R.F.W., Lau C.D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol.109. N 4. P. 1002-1012.

Таким образом, изменения  $\delta\text{S}$  в сериях (I-III) не противоречат увеличению электронодонных свойств алкильных заместителей в ряду от  $\text{CH}_3$  до трет- $\text{C}_4\text{H}_9$  и росту значений электронного заряда на атоме серы.

Влияние различных заместителей на экранирование ядер  $^{33}\text{S}$  через ароматический фрагмент изучено нами на примере широких серий сульфонов (IV-VI).



Арилвиниловые сульфоны (IV) являются удобными модельными системами, на примере которых можно исследовать широкий круг теоретических проблем, связанных со взаимодействием ненасыщенных фрагментов через группу  $\text{SO}_2$ . Нами выполнены квантовохимические расчеты указанных соединений полуэмпирическим методом AM1 (с полной оптимизацией геометрии). В таблице 5 приведены значения полных,  $\delta$ - и  $\pi$ -зарядов на

атомах и атомных группах, нормированные по отношению к значениям для незамещенного ( $R=H$ ) соединения (приведено в скобках). Увеличение отрицательных величин соответствует росту электронного заряда.

Таблица 5.

Рассчитанные значения полных ( $\delta+\pi$ ),  $\pi$ - и  $\delta$ -зарядов на атомах ( $\Delta q$ ) и атомных группах ( $\Sigma \Delta q$ ) в сульфонах серии (IV) ( $e \cdot 10^{-4}$ ).

No. пара-метра	Параметр	З а м е с т и т е л ь R							
		H	4-OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-Cl	4-Br	3-Br	4-NO <sub>2</sub>	3-NO <sub>2</sub>
1	$\Sigma \Delta q_{\delta+\pi}(RC_6H_4)$	0(5069)	24	20	-76	-92	-104	-267	-297
2	$\Sigma \Delta q_{\delta+\pi}(CH=CH_2)$	0(-5043)	-26	-10	22	25	36	104	100
3	$\Sigma \Delta q_{\pi}(CH=CH_2)$	0(162)	-3	-1	8	10	11	18	28
4	$\Sigma \Delta q_{\delta}(CH=CH_2)$	0(-5205)	-23	-9	14	15	25	86	72
5	$\Delta q_{\delta+\pi}(S)$	0(28880)	62	13	14	-5	0	-33	19
6	$\Delta q_{\delta+\pi}(O^I)$	0(-9321)	-42	-13	22	33	25	105	141
7	$\Delta q_{\delta+\pi}(O^{II})$	0(-9447)	-18	-10	18	29	43	91	37
8	$\Delta q_{\delta+\pi}(C^\alpha)$	0(-9150)	23	18	-31	-37	-51	-126	-126
9	$\Delta q_{\delta+\pi}(C^\beta)$	0(-172)	-28	-15	41	52	59	150	159
10	$\Delta q_{\pi}(C^\alpha)$	0(-1915)	36	22	-39	-53	-64	-170	-166
11	$\Delta q_{\pi}(C^\beta)$	0(2077)	-39	-23	47	63	75	188	194
12	$\Delta q_{\delta}(H^A)$	0(1738)	-9	-1	15	21	18	52	67
13	$\Delta q_{\delta}(H^B)$	0(1189)	-10	-6	15	20	20	62	61
14	$\Delta q_{\delta}(H^C)$	0(1352)	-11	-7	-3	0	6	18	8

Вариация заместителей R в изученных соединениях приводит к изменению суммарного заряда на фрагменте  $4-(3-)RC_6H_4$  примерно в 2.4 раза больше, чем на винильном фрагменте. Следовательно, группа SO<sub>2</sub> заметно уменьшает влияние ароматического фрагмента на двойную связь. Основные изменения суммарного заряда на винильном фрагменте связаны с изменением  $\delta$ -электронной плотности  $\Sigma \Delta q_{\delta}(CH=CH_2)$ , которые в рамках используемого метода расчета составляют 0.011 e. Изменения  $\pi$ -электронного заряда  $\Sigma \Delta q_{\pi}(CH=CH_2)$  малы и свидетельствуют о практическом отсутствии его переноса с ароматического фрагмента на винильный. В то же время на самой винильной группе под влиянием заместителей R происходит существенное перераспределение  $\pi$ -заряда между атомами C<sup>α</sup> и C<sup>β</sup>. Увеличение акцепторных свойств заместителей R со-

проводается увеличением  $\pi$ -электронной плотности на атомах  $C^\alpha$  и ее уменьшением на  $C^\beta$ . Между значениями  $q_\pi(C^\alpha)$  и  $q_\pi(C^\beta)$  наблюдается хорошая линейная корреляция, независимо от положения заместителей в кольце (рис 2а).

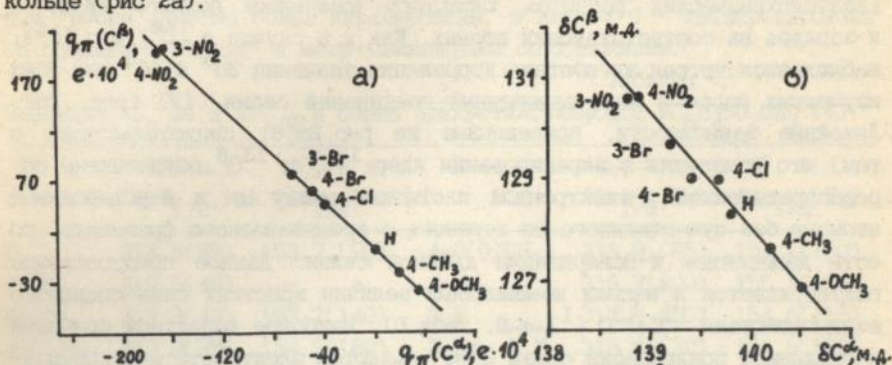


Рис. 2. Линейные корреляции значений  $q_\pi(C^\alpha)$  и  $q_\pi(C^\beta)$  (а) и  $\delta C^\alpha$  и  $\delta C^\beta$  (б).

В табл. 6 приведены значения химических сдвигов ядер  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{17}O$  и  $^{33}S$  ряда изученных арилвиниловых сульфонов.

Таблица 6.

Значения  $\delta C$ ,  $\delta H$ ,  $\delta S$  и  $\delta O$  (м.д.), соответствующие значения  $\Delta\nu_{1/2}$  (Гц),  $^1J_{C^\alpha C^\beta}$  (Гц), а также  $\Delta SK_\alpha$  (эВ) в сульфонах (IV).

Пара-метр	Заместитель R							
	H	4-OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-Cl	4-Br	3-Br	4-NO <sub>2</sub>	3-NO <sub>2</sub>
$\delta C^\alpha$	139.82	140.49	140.20	139.68	139.40	139.23	138.80	138.82
$\delta C^\beta$	128.31	126.94	127.64	129.01	129.04	129.70	130.66	130.60
$\delta H^A$	6.92	6.89	6.91	6.99	6.96	7.02	7.08	7.11
$\delta H^B$	6.13	6.08	6.11	6.22	6.21	6.25	6.34	6.35
$\delta H^C$	6.41	6.32	6.35	6.44	6.43	6.48	6.54	6.58
$\delta S$	312.7	312.0	312.2	311.4	311.5	310.6	310.0	309.8
$\nu_{1/2}$	40	50	35	130	90	120	210	160
$\delta O$	140.6	140.6	139.5	140.6	142.9	141.6	139.8	140.5
$\nu_{1/2}$	150	170	220	250	320	260	400	300
$^1J_{C^\alpha C^\beta}$	69.6	69.7	69.7	69.7	69.5	69.6	69.4	69.4
$\Delta SK_\alpha$	80.8	83.1	82.0	81.9	78.8	-	77.9	-

Варьирование заместителей 4-(3-)R от донорных до акцепторных сопровождается увеличением экранирования ядер  $^{13}\text{C}^\alpha$  и дезэкранированием  $^{13}\text{C}^\beta$ . Экранирование ядер  $^{13}\text{C}^{\alpha,\beta}$  соответствует полученному из квантовохимических расчетов характеру изменений полного ( $\sigma+\pi$ ) и  $\pi$ -зарядов на соответствующих атомах. Как и в случае  $q_\pi(\text{C}^\alpha)$  и  $q_\pi(\text{C}^\beta)$ , наблюдается четкая антибатная корреляция значений  $\delta\text{C}^\alpha$  и  $\delta\text{C}^\beta$  для всех изученных пара- и мета-замещенных соединений серии (IV) (рис. 2б). Линейные зависимости, приведенные на рис. 2а,б, свидетельствуют о том, что изменения в экранировании ядер  $^{13}\text{C}^\alpha$  и  $^{13}\text{C}^\beta$  обусловлены перераспределением  $\pi$ -электронной плотности между  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродными атомами без существенного ее переноса с ароматического фрагмента, то есть изменением  $\pi$ -поляризации двойной связи. Данное предположение подтверждается и малыми изменениями величин констант спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  ( $J_{\text{C}^\alpha\text{C}^\beta}$ , табл. 6). Наиболее вероятной причиной наблюдаемой поляризации связи  $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$  являются электростатические взаимодействия между фрагментом 4-(3-)RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> в целом и винильной группой. Значения  $\delta\text{H}^{\text{A,B,C}}$  хорошо коррелируют со значениями рассчитанных зарядов на этих атомах (табл. 5).

Значения  $\delta\text{S}$  и  $\delta\text{O}$  в обсуждаемой серии изменяются в малом диапазоне и без видимой зависимости от акцепторных свойств заместителей 4-(3-)R. Можно лишь отметить некоторое увеличение экранирования ядер  $^{33}\text{S}$  в случае R = 4-NO<sub>2</sub> (см. табл. 6). С целью независимой проверки зарядового состояния атома серы соединения серии (IV) были изучены нами (совместно с Г.Н. Доленко) методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Подобно величинам  $\delta\text{S}$ , положения SK<sub>α</sub>-линий (см. табл. 6), отражающие заряд на атоме серы, под влиянием заместителей R изменяются в небольших пределах. Однако прослеживается тенденция к уменьшению значений  $\Delta\text{SK}_\alpha$  с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей R, что соответствует увеличению заряда на атоме серы. Квантовохимические расчеты (см. табл. 5) также свидетельствуют о том, что с ростом электроноакцепторных свойств заместителей R в ряду от OCH<sub>3</sub> до NO<sub>2</sub> электронная плотность на атоме серы увеличивается, а на атомах кислорода - уменьшается. Однако обнаружению более четкой взаимосвязи между изменениями заряда на атомах серы и кислорода и значениями  $\delta\text{S}$  и  $\delta\text{O}$  мешают большие величины  $\Delta\nu_{1/2}$  соответствующих резонансных сигналов.

В соединениях серии (V) значения  $\delta\text{S}$  и  $\delta\text{O}$  под влиянием заместителей 4-(3-)R также изменяются в небольшом диапазоне. Прослеживается

тенденция к увеличению экранирования ядер  $^{33}\text{S}$  и дезэкранированию ядер  $^{17}\text{O}$  при сильных индукционных электроноакцепторных заместителях 4- $\text{NO}_2$  и 4-F (табл. 8). В соединении с 2-R=  $\text{OCH}_3$  ядра  $^{33}\text{S}$  сульфонильной группы заметно более экранированы, а ядра  $^{17}\text{O}$  - дезэкранированы по сравнению с пара- и мета-замещенными соединениями.

Таблица 7.

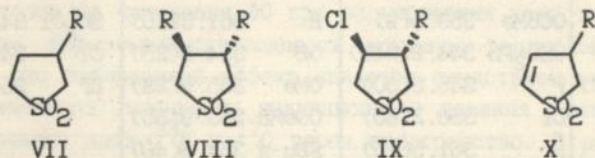
Значения  $\delta\text{S}$ ,  $\delta\text{O}$  и  $\Delta\nu_{1/2}$  в серии ариметилсульфонов  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$  (V).

R	$\delta\text{S}$ , м. д. ( $\Delta\nu_{1/2}$ , Гц)	$\delta\text{O}$ , м. д. ( $\Delta\nu_{1/2}$ , Гц)	R	$\delta\text{S}$ , м. д. ( $\Delta\nu_{1/2}$ , Гц)	$\delta\text{O}$ , м. д. ( $\Delta\nu_{1/2}$ , Гц)
H	318.8(35)	153.7 (90)	4-C(O)CH <sub>3</sub>	318.9 (85)	154.2(150)
4-NH <sub>2</sub>	319.5(45)	- -	4-NO <sub>2</sub>	316.7(200)	155.2(100)
4-OCH <sub>3</sub>	317.7(40)	153.7(140)	3-F	317.8 (50)	154.6(115)
4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	317.9(75)	154.3(180)	3-Br	318.0 (30)	154.8(130)
4-F	316.4(85)	154.5(125)	2-OCH <sub>3</sub>	313.2 (70)	159.4(180)
4-Cl	318.8(85)	153.5(130)			

Сходные изменения  $\delta\text{S}$  и  $\delta\text{O}$  наблюдаются и в сульфонах серии (VI).

Таким образом, экранирование ядер  $^{33}\text{S}$  в ароматических сульфонах мало чувствительно к влиянию пара- и мета-заместителей в ароматическом фрагменте.

Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{33}\text{S}$  нами изучены ряды пятичленных циклических сульфонов - замещенных тиолан- и тиолен-1,1-диоксидов (VII-X) (табл. 8-10).



Обнаружена линейная корреляция значений  $\delta\text{S}$  в сульфонах (VII-X) (соответственно, уравнения 1-3) с индукционными константами  $\delta_I$  заместителей R, причем увеличение их электроноакцепторной способности сопровождается экранированием ядер  $^{33}\text{S}$ , а не дезэкранированием, которое должно наблюдаться, если исходить из классических представлений об индукционном эффекте.

$$\delta\text{S} = 367.18(\pm 0.26) - 11.32(\pm 0.71)\delta_I, \quad r = 0.970, \quad s_0 = 0.60, \quad n = 18 \quad (1)$$

$$\delta\text{S} = 368.99(\pm 1.68) - 41.70(\pm 3.96)\delta_I, \quad r = 0.970, \quad s_0 = 2.28, \quad n = 9 \quad (2)$$

$$\delta\text{S} = 361.03(\pm 0.42) - 23.40(\pm 0.99)\delta_I, \quad r = 0.996, \quad s_0 = 0.60, \quad n = 7 \quad (3)$$

Таблица 8.

Значения  $\delta S$ ,  $\delta O$  (м. д.) и  $\Delta\nu_{1/2}$  (Гц) в 3-замещенных тиолан-1,1-диоксидах (VII).

R	$\delta S(\Delta\nu_{1/2})$	$\delta O(\Delta\nu_{1/2})$	R	$\delta S(\Delta\nu_{1/2})$	$\delta O(\Delta\nu_{1/2})$
H	371.4(3.5)	164(45)	OPh	364.2(15)	169(140)
Me	368.0(40)	-	OCOMe	363.5(12)	171(200)
Ph	366.3(4.0)	168(100)	SBu-н	365.2(5)	170(190)
CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	365.2(15)	169(100)	SCSNET <sub>2</sub>	362.5(20)	168(250)
NH <sub>2</sub>	365.2(10)	170(100)	SO <sub>2</sub> NET <sub>2</sub>	362.9(100)	168(250)
NHPh	362.6(9)	169(150)	SO <sub>2</sub> OPh	362.2(120)	168(160)
NO <sub>2</sub>	360.3(40)	170(100)	SO <sub>2</sub> Cl	357.6(85)	167(90)
OH	365.3(10)	171(140)	SO <sub>2</sub> OH	365.8(120)	-
OMe	364.6(8)	169(150)	Cl	361.5(10)	173(150)
OPr-н	364.0(9)	-			

Таблица 9.

Значения  $\delta S$  (м. д.) и  $\Delta\nu_{1/2}$  (Гц) в транс-дизамещенных тиолан-1,1-диоксидах (VIII) и (IX).

Соединения (VIII) <sup>a</sup>			Соединения (IX) <sup>b</sup>		
R	$\delta S(\Delta\nu_{1/2})$	R	$\delta S(\Delta\nu_{1/2})$	R	$\delta S(\Delta\nu_{1/2})$
H	370.6(5)	OCOMe	353.6(9)	H	361.5(10)
NMe	345.8(38)	OSO <sub>2</sub> Ph	344.2(240)	OH	354.8(25)
NHMe <sub>2</sub>	344.0(300)	F	345.8(30)	OMe	355.5(28)
OH	361.2(7)	Cl	350.2(80)	OCOMe	353.9(65)
OMe	357.2(5)	Br	351.5(15)	SBu-н	351.8(40)
				SO <sub>2</sub> Cl	342.5(60)
				Cl	349.8(50)
				Br	351.4(15)

<sup>a</sup> Ацетон-d<sub>6</sub>. <sup>b</sup> ДМСО-d<sub>6</sub>.

В ряду 4-замещенных 2-тиолан-1,1-диоксидов (X) тенденция увеличения экранирования ядер <sup>33</sup>S с ростом значений  $\delta_1$  заместителей R сохраняется (табл. 10). Наряду с этим в спектрах ЯМР <sup>17</sup>O наблюдается неэквивалентность сигналов син- и анти-ориентированных по отношению к заместителю R ядер кислорода группы SO<sub>2</sub>. Между значениями  $\delta O^{\text{син}}$  и  $\delta O^{\text{анти}}$  существует антибатная взаимосвязь:

$$\delta O^{\text{син}} = 333.3(\pm 9.4) - 0.88(\pm 0.06)\delta O^{\text{анти}}, \quad r = 0.979, \quad s_0 = 0.56, \quad n = 15$$

Таблица 10.

Значения химических сдвигов ЯМР  $^{33}\text{S}$  ( $\delta\text{S}$ , м. д.),  $^{17}\text{O}$  ( $\delta\text{O}$ , м. д.)  
и ширин соответствующих сигналов на полувысоте ( $\nu_{1/2}$ , Гц)  
в 4-замещенных 2-тиолен-1,1-диоксидах (X).

R	$\delta\text{S}$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$\delta\text{O}^{\text{СИН}}$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$\delta\text{O}^{\text{АНТИ}}$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )
H	371.5( 10)	176.5( 90)	176.5( 90)
$\text{CH}_2\text{COOH}$	367.1( 30)	180.5(200)	173.0(250)
$\text{CH}(\text{COOMe})_2$	365.6(100)	180.0(250)	173.0(200)
$\text{CBr}(\text{COOEt})_2$	364.6(120)	-a	-a
Ph	370.5( 50)	182.0(160)	171.5(160)
NHPh	363.4( 55)	184.0(230)	168.5(380)
OH	362.5( 30)	182.5(150)	165.5(160)
OMe	361.5( 45)	184.5( 70)	167.5( 90)
OCOMe	358.5(120)	184.5(120)	168.0(130)
OCOPh	360.9( 60)	185.5(130)	167.0(160)
$\text{OSO}_2\text{Me}$	359.6( 70)	185.5(140)	168.0(140)
$\text{OSO}_2\text{Ph}$	359.9( 80)	185.5(180)	166.5(200)
SBu-n	366.3( 30)	182.5(170)	171.5(240)
$\text{SCSN}(\text{Me})_2$	363.0( 60)	182.5(100)	170.5(190)
Cl	361.1( 40)	184.0(140)	169.5(160)
Br	360.1( 30)	183.0(110)	170.5(120)

<sup>a</sup> Получен один сигнал  $\delta\text{O} = 177$  м. д.,  $\nu_{1/2} = 1100$  Гц.

Таким образом, экспериментально обнаружено влияние геометрических факторов на изменения  $\delta\text{O}$  при варьировании заместителей R с сохранением формальной однородности механизма взаимодействия. Мы полагаем, что наблюдаемый эффект является следствием полевого (электростатического) механизма индукционного влияния заместителей R на экранирование ядер  $^{33}\text{S}$  и  $^{17}\text{O}$  через пространство. В рассматриваемых соединениях "обратный" индукционный эффект может быть следствием поляризационного взаимодействия связей C-R и S=O.

В главе 4 продемонстрированы возможности практического использования спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  для анализа сложных смесей серосодержащих органических соединений.

Нами изучены окисленные фракции серосодержащих нефтей методом спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$ . В качестве объектов исследования были взяты сульфоны дизельной фракции Ромашкинской нефти, полученные окислением сернистых соединений и разделением на фракции. Анализ спектра ЯМР -

$^{33}\text{S}$  (рис. 3а) позволяет оценить содержание в смеси производных пятичленных циклических сульфонов и бензотиофендиоксидов.

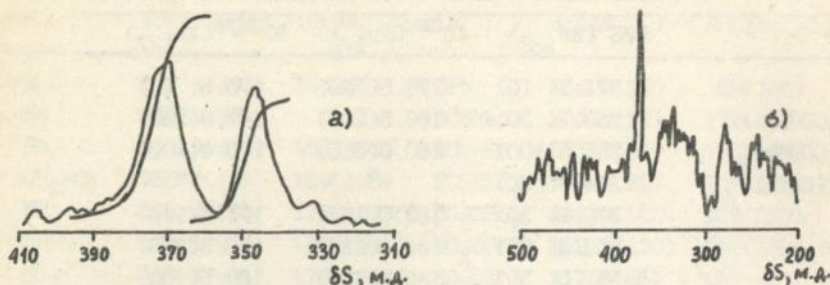


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{33}\text{S}$  смеси двух серосодержащих фракций Ромашкинской нефти (а) и продуктов переработки горючих сланцев (б).

В спектре ЯМР  $^{33}\text{S}$  окисленной фракции продуктов переработки горючих сланцев (рис 3б) присутствует узкий сигнал при 370 м.д., что соответствует значению  $\delta\text{S}$  в сульфолане.

Таким образом, низкая чувствительность спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  компенсируется высокой избирательностью по отношению к различным серосодержащим органическим соединениям, а также широким диапазоном химических сдвигов ЯМР  $^{33}\text{S}$ .

В пятой главе приведены описание оборудования, условия регистрации спектров ЯМР и выполнения квантовохимических расчетов.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана методика регистрации спектров ЯМР  $^{33}\text{S}$  в растворах серосодержащих соединений. Впервые определены химические сдвиги ЯМР  $^{33}\text{S}$  широкого ряда ациклических и циклических сульфонов.
  - При регистрации резонансных сигналов ЯМР  $^{33}\text{S}$  рекомендуется использовать специальные импульсные последовательности для борьбы с проявлениями в спектрах акустического звона.
  - Значения химических сдвигов ЯМР  $^{33}\text{S}$  рекомендуется приводить относительно сигнала  $^{33}\text{S}$  в сероуглероде ( $\delta\text{S} = 0$  м.д.). При регистрации спектров ЯМР  $^{33}\text{S}$  в качестве внутренних стандартов предлагается использовать тиолан-1,1-диоксид (сульфолан) ( $\delta\text{S} = 371$  м.д.), диметилсульфон ( $\delta\text{S} = 324$  м.д.) и дивинилсульфон ( $\delta\text{S} = 310$  м.д.).
  - Количественная оценка эффектов среды на значения  $\delta\text{S}$  в сульфолане, диметил- и дивинилсульфоне с использованием многопараметрового

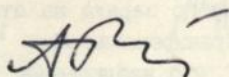
уравнения Коппеля-Пальма показывает, что основное влияние на значения  $\delta S$  в сульфолане и диметилсульфоне оказывают параметры электрофильности (кислотности) и полярности среды.

2. Методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{33}\text{S}$  и квантовой химии изучен характер внутримолекулярных взаимодействия в алкилариловых, арилвиниловых и пятичленных циклических сульфонах.
  - Показано, что увеличение электронодонорной способности алкильных заместителей в ряду от  $\text{CH}_3$  до трет- $\text{C}_4\text{H}_9$  вызывает нарастающее дезэкранирование связанных с ними ядер серы-33 при одновременном увеличении электронного заряда на атоме серы. Квантовохимические расчеты констант экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  модельных соединений свидетельствуют о том, что наблюдаемый эффект определяется уменьшением константы экранирования  $b$  при одновременном росте заряда на углеродных атомах метильной группы за счет изменений парамагнитного вклада в константу экранирования  $b_p$ .
  - Установлено, что различные по электронным эффектам заместители в пара- и мета-положении ароматического фрагмента мало влияют на экранирование ядер  $^{17}\text{O}$  и  $^{33}\text{S}$  сульфонильной группы.
  - Измерены и проанализированы химические сдвиги  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$  и КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  в широком ряду пара- и мета-замещенных арилвиниловых сульфонов. Установлено и подтверждено квантовохимическими расчетами, что влияние заместителей на двойную связь вызывает заметное перераспределение электронной плотности между  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениями без существенного переноса заряда с ароматического фрагмента.
  - Установлено преимущественное влияние полевых (электростатических) взаимодействий в ряду пятичленных циклических сульфонов на экранирование ядер  $^{17}\text{O}$  и  $^{33}\text{S}$ .
3. Показаны потенциальные возможности практического применения спектроскопии ЯМР  $^{33}\text{S}$  для идентификации и количественного анализа сложных смесей серосодержащих органических соединений.

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Валеев Р. Б., Рожено А. Б. // Докл. АН УССР. сер. В. 1987. Вып. 7. С. 44-49.
2. Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф., Рожено А. Б. и др. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. Вып. 2. С. 181-187.
3. Рожено А. Б., Кулик Н. И., Бжезовский В. М., Калабин Г. А. // Укр. хим. журнал. 1990. Т. 56. Вып. 10. С. 1081-1084.

4. Роженко А. Б., Бжезовский В. М., Кулик Н. И., Калабин Г. А., Безменова Т. Э. // ЖОрХ, 1990. Т. 26. Вып. 5. С. 1079-1083.
5. Роженко А. Б., Бжезовский В. М. // Химия гетероцикл. соед. 1990. Вып. 7. С. 993.
6. Роженко А. Б., Бжезовский В. М., Слуцкий В. И. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 1. С. 2254-2260.
7. Роженко А. Б. Бжезовский В. М. // Укр. хим. журнал. 1992. Т. 58. Вып. 4. С. 331-335.



---

Подписано к печати 11.08.92. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.  
Офсетная печать. Усл.печ.л. 0,93. Тир. 100 экз. Зак. 1250к.

---

Ордена Ленина и Ордена Дружбы народов Академия наук Украины,  
253660, Киев-94, ул. Мурманская, 5.

ІІІІ корпорации УкрНГІ, 252171, Киев, ул. Горького, 180.

467863

AB 25.609  
AB 25.609