

EFEKTY SPEKTROSKOPOWE GRUPY X-Ph W WIDMACH ^1H NMR
4,4'-DIPODSTAWIONYCH SULFIDÓW 3,3'-DICHINOLINYLOWYCH

Krystian Pluta

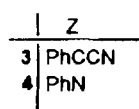
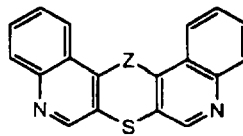
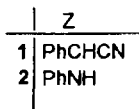
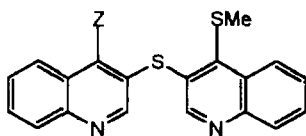
Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Śląska Akademia Medyczna
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec



PL9801087

W poprzednich komunikatach ^{1,2} rozpatrywano efekty spektroskopowe obserwowane w widmach ^1H i ^{13}C NMR 4,4'-dipodstawionych sulfidów 3,3'-dichinolinylowych i 3,4-dipodstawionych chinolin. Stwierdzono, że podstawnik typu OR, SR i Cl w poz. 4 w pierścieniu chinoliny oddziałuje poprzez przestrzeń na atom wodoru w poz. 5 (efekt *peri*). Wynikiem tego oddziaływania jest odsłanianie sygnału protonu H-5_{chinolinył} w porównaniu z analogicznym sygnałem w samej chinolinie (7,68 ppm³). To odsłanianie dochodzi nawet do 1 ppm i powoduje, że sygnał protonu H-5_{chinolinył} bywa rejestrowany w polu o niższym natężeniu niż sygnał protonu H-8_{chinolinył} (8,05 ppm³). Wielkość efektu *peri* zależy od rodzaju podstawnika w poz. 4 (a w szczególności od elektroujemności heteroatomu i efektu indukcyjnego grupy alkilowej) oraz od obecności dodatkowego podstawnika w poz. 3 (oddziaływującego na podstawnik w poz. 4 - efekt *orto*).

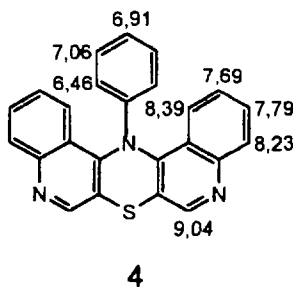
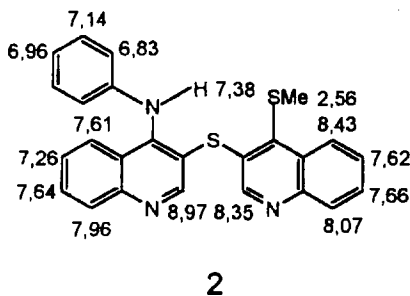
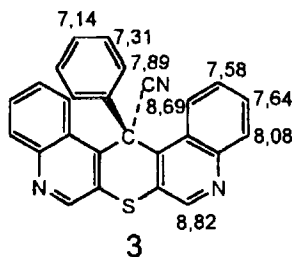
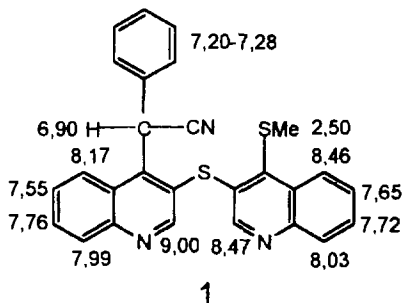
W niniejszym komunikacie rozpatrywane są efekty spektroskopowe, jakie wywołują podstawniki typu X-Ph (X = CHCN i NH) a w szczególności oddziaływanie grupy fenylowej w widmach 4-podstawionych sulfidów 4'-metylotio-3,3'-dichinolinylowych **1** i **2** oraz ich cyklicznych analogów **3** i **4**.



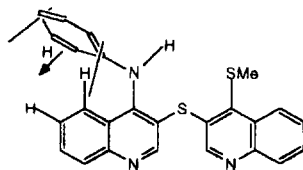
Widma ^1H NMR związków **1** - **4**⁵ rejestrowano w roztworze CDCl_3 na aparacie Bruker MSZ 300 przy 300 MHz. Sygnały protonów benzenowych i fenylowych występowały w postaci multipletów o układach ABCD i ABC. Rozwiązanie tych układów dokonano przy pomocy korelacji homojądrowej (COSY) i metody LAOCOON-3. Przesunięcia chemiczne protonów w związkach **1** - **4** przedstawiono na diagramach.

Sygnał protonu H-5_{chinolinył} w związku **1** (efekt oddziaływania grupy PhCHCN) występuje przy 8,17 ppm (efekt odsłaniania $\Delta\delta = +0,49$ ppm). Natomiast analogiczny sygnał w związku **3** (efekt oddziaływania grupy PhCCN) występuje przy 8,69 ppm (efekt odsłaniania $\Delta\delta = +1,01$ ppm). Tak duży efekt *peri* wydaje się być wynikiem nie tylko oddziaływania pomiędzy grupą PhCCN a atomami H-1 i H-13 (tj atomami H-5_{chinolinył}) ale także pomiędzy samymi atomami H-1 i H-13. Z kolei sygnał protonu H-5_{chinolinył} w związku **2** (efekt oddziaływania grupy Ph.NH) występuje nieoczekiwanie przy 7,61 ppm a więc w polu o wyższym natężeniu, co wskazuje na obecność efektu przesłaniania ($\Delta\delta = -0,43$ ppm). Natomiast analogiczny sygnał

w związku 4 występuje przy 8,39 ppm (efekt odsłaniania $\Delta\delta = +0,71$ ppm) Również sygnał protonu H-6_{chinoliny} w związku 2 występuje nieoczekiwanie przy 7,26 ppm a więc w polu o wyższym natężeniu w porównaniu z odpowiednim sygnałem w samej chinolinie (7,43 ppm³). Jednakże efekt przesłaniania tego sygnału ($\Delta\delta = -0,17$ ppm) jest jednak mniejszy od efektu przesłaniania sygnału H-5_{chinoliny}. Tak diametralnie różny wpływ grup PhNH i PhN ($\Delta\delta = +1,14$ ppm) wynika z różnego oddziaływania grupy fenylowej, będącego rezultatem różnej rotacji wokół wiązań N - C_{4-_{chinoliny}} i N - P.



Większe wartości efektu odsłaniania w związkach 3 i 4 niż w związkach 1 i 2 (w tym ostatnim związku obserwuje się nawet efekty przesłaniania) wynika z oddziaływania o-fenylowych atomów wodoru z atomami H-1 i H-13. To oddziaływanie zostało zaobserwowane podczas naświetlania o-fenylowych protonów w związkach 3 i 4 (odpowiednio 7,89 i 6,46 ppm), co spowodowało wzrost intensywności sygnałów protonów H-1 i H-13 (efekt NOE) odpowiednio 8,69 ppm - 18,4% i 8,39 ppm - 10,2%. Efekty przesłaniania sygnałów protonów H-5_{chinoliny} i H-6_{chinoliny} w związku 2 są rezultatem takiego ułożenia grupy fenylowej, której indukowany prąd pierścieniowy powoduje przesunięcie sygnałów tych protonów w kierunku pola o wyższym natężeniu.



Literatura

1. K. Pluta, T. Głowiak, XXV Ogólnopolskie Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków, 1-2. 12. 1992.
2. K. Pluta, XXVI Ogólnopolskie Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków, 1-2. 12. 1993.
3. P. J. Black, M. C. Heffernan, *Austr. J. Chem.*, **17**, 558 (1964).
4. K. Pluta, *Sulfur Lett.*, **13**, 9 (1991).
5. K. Pluta, *Phosphorus and Sulfur* (w druku).