

ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ
“Паисий Хилендарски”



ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА “АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ И КОМПЮТЪРНА ХИМИЯ”

Димитър Генчев Стоицов

**Отнасяне на ЯМР и вибрационни спектри при
потвърждаване и разкриване на структурите на
ароматни органични и металоорганични
координационни съединения**

АВТОРЕФЕРАТ

за присъждане на образователна и научна степен „доктор”
в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика;
професионално направление 4.2. Химически науки; докторска програма Аналитична
химия

Научни ръководители:

Проф. д.х.н. Пламен Николов Пенчев
Доц. д-р Марин Нейков Маринов

Рецензенти:

Проф. д-р Николай Георгиев Василев
Доц. д-р Никола Томов Бурджиев

Пловдив
2025 г.

Дисертационният труд е обсъден и предложен за защита на разширено заседание на катедра „Аналитична химия и компютърна химия“ при Химически факултет на ПУ „Паисий Хилендарски“.

Дисертационният труд съдържа 144 страници, от които 133 в основната си част и 11 страници използвана литература. Използваната литература включва 157 източника, от които 4 на кирилица и 153 на латиница.

Списъкът на авторските публикации по дисертацията се състои от 4 заглавия.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 05.11.2025 г. от 11.00 ч. в Заседателната зала в Ректората на ПУ „Паисий Хилендарски“, ул. „Цар Асен“ 24, гр. Пловдив. Материалите по защитата са на разположение в Отдел „Развитие на академичния състав и докторантури“ и са публикувани на интернет страницата на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“ – <https://procedures.uni-plovdiv.bg>.

Автор: Димитър Генчев Стоицов

Заглавие: Отнасяне на ЯМР и вибрационни спектри при потвърждаване и разкриване на структурите на ароматни органични и металоорганични координационни съединения.

Тираж: 20 бр.

Пловдив, 2025 г.

СЪДЪРЖАНИЕ

Увод.....	4
Резултати от спектралните отнасяния	6
1.1. Методи и материали	6
1.2. Отнасяне на ЯМР спектрални данни за заместени флуоренилспирохидантоини	7
1.3. Отнасяне на ЯМР спектрални данни за нафтопиранони	10
1.4. Разкриване на структурите на комплекси на Cu(II) и Au(III) с 2,4-дитиоурацил и негови оксопроизводни	13
1.5. Потвърждаване на структурите на диспироимидазолидинови производни	16
1.6. Потвърждаване на структурите на някои бензамидови производни	22
1.7. Производни на 2-амино-1 <i>H</i> -бензо[<i>d</i>]изохинолин	30
Заклучение	31
Научни и научноприложни приноси.....	32
Публикации по темата на дисертационния труд.....	32
Участие в конференции.....	32
Участие в проекти	33
Благодарности	33
Литературни източници	33

УВОД

Спектралните отнасяния намират приложимост в две основни направления. Едното е обогатяването на научната литература със спектрални данни отнесени за нови или известни съединения от различни класове, за които не съществуват или се срещат единствено частично и/или недостатъчно надеждни спектрални отнасяния. Другото направление е създаването и обогатяването на спектрални бази данни, предназначени за структурно търсене и/или симулиране на спектри. В двата случая се изисква структурите да бъдат надеждно потвърдени или разкрити, поради което отнасянето на едномерни и двумерни ЯМР спектри се явява като един от основните и предпочитани подходи, прилагани за надеждно структурно определяне.

Цел и задачи

Целта на дисертацията е да предостави напълно отнесени ЯМР данни, подкрепени с частично отнесени вибрационни данни, за нови или познати органични съединения от различни класове, за които не съществуват или съществуват само частично и/или грешно отнесени ЯМР и вибрационни данни в литературата.

За постигането на целта са изпълнени следните задачи:

1. Да се отнесат напълно $1D$ (1H и ^{13}C) и $2D$ (1H - 1H COSY, HMQC, HMBC и 1H - 1H NOESY) ЯМР спектри при потвърждаване на структурите на три заместени флуоренилспирохидантоина - 1,3-бис(хидроксиметил)спиро[флуорен-9',5-имидазолидин]-2,4-дион (I), 2'-бромоспиро[флуорен-9',5-имидазолидин]-2,4-дион (II), 5'-оксоспиро(флуорен-9,4'-имидазолидин)-2'-тион (III).
2. Да се отнесат напълно $1D$ (1H и ^{13}C) и $2D$ (1H - 1H COSY, HSQC, HMQC, HMBC) ЯМР спектри при потвърждаване на структурите на три заместени нафтопиранона - 3-[(4-метоксифенил)метилен]-1H,3H-нафто[1,8-с,d]-пиран-1-он (IV), 3-[(4-флуорофенил)метилен]-1H,3H-нафто[1,8-с,d]-пиран-1-он (V) и 3-[(тиофен-3-ил)метилен]-1H,3H-нафто[1,8-с,d]-пиран-1-он (VI).
3. Да се отнесат напълно $1D$ (1H и ^{13}C) и $2D$ (1H - 1H COSY, HSQC, HMBC) ЯМР спектри при потвърждаване на структурата на 2,4-дитиоурацил (VII) и 2-тиоурацил (VIII).
4. Да се отнесат напълно $1D$ (1H и ^{13}C) и $2D$ (HSQC) ЯМР спектри при разкриване на структурите на някои метални комплекси на Cu(II) (X) и Au(III)(IX) с 2,4-дитиоурацил (VII) и неговите оксопроизводни (2-тиоурацил (VIII) и урацил).
5. Да се отнесат напълно $1D$ (1H и ^{13}C) и $2D$ (1H - 1H COSY, HSQC, HMBC) ЯМР спектри при потвърждаване на структурите на четири диспироимидазолидинови производни - 3-(2'-оксоспиро[1,2,3,4-тетрахидро-1,4-дiazепин-7,3'-индолин]-5-ил)спиро[имидазолидин-5,1'-тетралин]-2,4-дион (XI), 3-(2'-оксоспиро[5H-1,5-бензотиазепин-4,3'-индолин]-2-ил)спиро[имидазолидин-5,1'-тетралин]-2,4-дион (XII), 3'-(2'-оксоспиро[5H-1,5-бензотиазепин-4,3'-индолин]-2-ил)спиро[флуорен-9,5'-имидазолидин]-2',4'-дион (XIII), 4-(8-пропил-2,4-дитиоксо-1,3-диазапиро[4.5]декан-3-ил)спиро[1,5-дихидро-1,5-бензодиазепин-2,3'-индолин]-2'-он (XIV).
6. Да се отнесат напълно $1D$ (1H и ^{13}C) и $2D$ (1H - 1H COSY, HSQC, HMQC, HMBC) ЯМР спектри при потвърждаване на структурите на 2-(2,2,2-трихлороацетамидо)бензамид (XV) и шест негови производни (XVI - XXI).
7. Да се отнесат напълно $1D$ (1H и ^{13}C) и $2D$ (1H - 1H COSY, HSQC, HMBC) ЯМР спектри при потвърждаване на структурите на 2-амино-1H-бензо[d]изохинолин-1,3(2H)-дион (XXII) и 2-(2-хидроксиетил)-1H-бензо[d]изохинолин-1,3(2H)-дион (XXIII).

8. Да се отнесат характеристичните вибрационни ивици от *FT-IR*, *ATR* и *Раман спектри*, потвърждаващи наличието на някои функционални групи в структурите на съединенията.
9. Да се верифицират ^{13}C химичните отмествания, отнесени за сигналите на въглеродните ядра в нафтопираноните, 2-тиоурацил, 2,4-дитиоурацил и бензамидите с ^{13}C химични отмествания, предсказани с *HOSE* код, като се използва онлайн базата данни *NMRShiftDB*.
10. Да се симулират спектрите на *AA'XX'*, *AA'BB'*, *AA'BB'X*, *AA'MM'X* и *ABX* системите с опцията *Spin Simulation* в софтуера *MestreNova* и с *Python NMRSim*, за да се установят константите на взаимодействие и да се верифицират ^1H химичните отмествания на протоните в дадените системи.
11. Да се импортират структурите на флуоренилспирохидантоините и нафтопираноните, заедно с ^1H и ^{13}C химичните отмествания на отнесените за тях сигнали, мултиплетността на ^1H сигналите и суровите едномерни и двумерни ЯМР спектри, в базата данни *NMRShiftDB* (<https://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/>).

В **Приложението** са включени статиите по темата на дисертацията, придружени с помощни материали, съдържащи експериментално измерените ЯМР и вибрационни спектри на съединенията, както и симулираните протонни спектри за три, четири и петспинови системи. За всеки клас съединения е направена отделна директория, съдържаща поддиректории със съответните спектри и/или статии. Приложението е представено в дигитален формат на дисков носител, прикрепен към дисертационния труд.

РЕЗУЛТАТИ ОТ СПЕКТРАЛНИТЕ ОТНАСЯНИЯ

В автореферата са описани накратко само най-интересните ЯМР отнасяния за всяка от представените структури, придружени от отнесените за тях вибрационни ивици.

1.1. Методи и материали

Апаратура и условия за регистрация на вибрационни спектри

Всички вибрационни спектри са заснети в лабораторията по Молекулна спектроскопия, катедра Аналитична химия и компютърна химия, Химически факултет, Пловдивски университет "Паисий Хилендарски". Една част от тях са измерени от проф. д.х.н. Пламен Пенчев, а друга от гл. ас. д-р Слава Цонева.

IR спектрите са регистрирани в таблетки KBr на VERTEX 70 FT-IR (Bruker Optics) спектрометър в интервала от 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} при конкретна резолюция и брой сканирания:

- 4 cm^{-1} и 9 сканирания за флуоренилспирохидантоините;
- 2 cm^{-1} и 25 сканирания за нафтопираноните и бензамидите.

Раман спектрите (стрити кристали, поставени в алуминиев диск) са измерени на RAM II (Bruker Optics) спектрометър при резолюция 2 cm^{-1} и 25 сканирания. Мощността на лазерния лъч (Nd:YAG лазер, 1064 nm):

- 50 mW за флуоренилспирохидантоините, с изключение на съединение III, където мощността е 500 mW;
- 100 mW, 40 mW, 10 mW съответно за нафтопираноните;
- 700 mW за 2,4-дитиоурацил, 300 mW за Au(III) комплекса и 150 mW за Cu(II) комплекса;

Раман спектрите на бензамидите са измерени при резолюция 1 cm^{-1} , мощност на лазера 200 mW и 100 сканирания.

Представени са частично отнесени Раман и IR данни в обхвата $(4000 - 400)\text{ cm}^{-1}$ за конкретните съединения.

ATR спектрите на съединения I, II и III са измерени от 4000 cm^{-1} до 600 cm^{-1} с VERTEX 70 FT-IR (Bruker Optics) спектрометър при резолюция и брой сканирания:

- 2 cm^{-1} и 16 сканирания за I и II;
- 2 cm^{-1} и 25 сканирания за III, 2,4-дитиоурацил, металните комплекси и диспироимидазолидините.

ATR инструментът е MIRacle™ с отражателен елемент ZnSe (Pike Technology), а кристалите са пресовани към отражателния елемент с помощта на наковалня.

Апаратура и условия за регистрация на ЯМР спектри

^1H , ^{13}C и 2D ЯМР спектрите на флуоренилспирохидантоини, нафтопиранони, лигандите 2-тиоурацил и 2,4-дитиоурацил и бензамидите са заснети с Bruker Avance II + 600MHz ЯМР спектрометър с работни честоти 600.130 MHz (^1H) и 150.903 MHz (^{13}C), използващ TMS като вътрешен стандарт и DMSO- d_6 като разтворител. Измерванията са проведени в лабораторията по ЯМР спектроскопия, Институт по органична химия с център по фитохимия – БАН. Температурата за всички ЯМР експерименти е 293.0K. Химичните отмествания (δ) са изразени в ppm, а константите на взаимодействие (J) в Hz. 1D и 2D ЯМР спектрите са заснети със стандартна Bruker пулс програма.

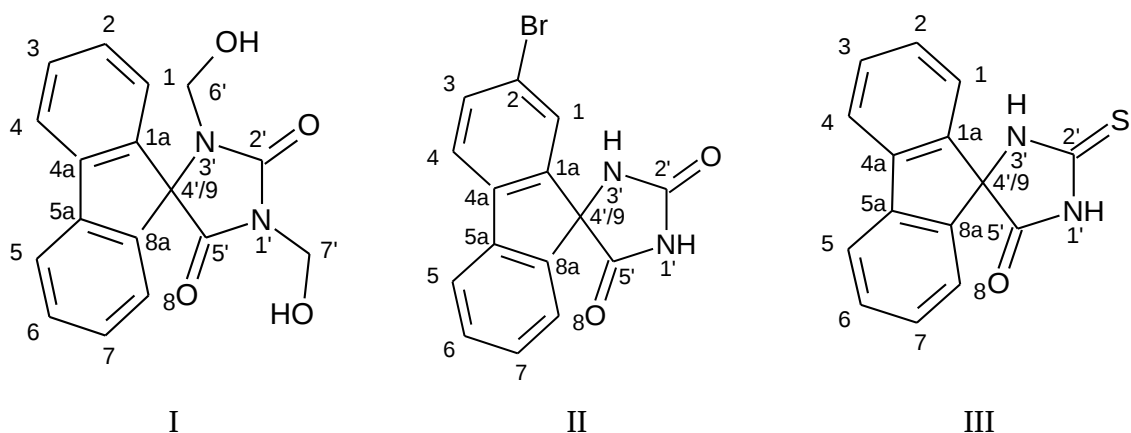
ЯМР спектрите на Au(III) и Cu(II) комплексите, диспироимидазолидините и на 2-амино-1H-бензо[d]изохинолините, са заснети на Bruker Avance III HD спектрометър в

лабораторията по ЯМР спектроскопия, катедра Органична химия и фармакогнозия, Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Климент Охридски“ с работни честоти - 500.130 MHz (^1H) и 125.76 MHz (^{13}C), респективно. Твърдофазните CP-MAS и CPPI-MAS спектри на комплексите са заснети на същия апарат при ^{13}C честота 500.13 MHz. α -Глицин е използван като външен стандарт (α -Глицин карбонил C-176.03 ppm), а приложената MAS скорост е 15 kHz. Всички ЯМР спектри са заснети при стайна температура.

Софтуерът MestReNova (версия 6.0.2-5475) е използван при обработката и отнасянето на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за всяко съединение.

1.2. Отнасяне на ЯМР спектрални данни за заместени флуоренилспирохидантони

I, II, III (Фигура 1) са синтезирани от екипа на доц. д-р Марин Маринов и сътрудници (Аграрен Университет-Пловдив).



Фигура 1. Предполагаеми структури на I, II и III

Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за I

Молекулната формула на съединение I е $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. DEPT 135 спектърът показва два отрицателни пика на δ_{C} 63,83 ppm и 61,89 ppm, потвърждаващи наличието на метиленови групи в структурата (Таблица 1).

Таблица 1. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за I^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
2' (C=O)	155.34	C				
5' (C=O)	171.10	C				
6'	63.83	CH ₂	4.40	d (6.7)	ОН (C-6')	2', 4'/9
7'	61.89	CH ₂	4.91	d (7.0)	ОН (C-7')	2', 5'
4'/9	73.71	C				
1/8	124.27	CH	7.37 ^c	m	2	3, 4a, 4'/9
1a/8a	140.68	C				
2/7	128.15	CH	7.35 ^c	m	1.3, 4 ^e	1 ^e , 1a, 3 ^d , 4
3/6	130.08	CH	7.51	td (7.4; 1.4)	2, 4	1, 2 ^d , 4 ^e , 4a
4/5	120.86	CH	7.93	d (7.6)	2 ^e , 3	1 ^e , 2, 1a
4a/5a	141.15	C				
ОН (C-7')			6.57	t (7,1)	7'	7'
ОН (C-6')			5.77	t (6,8)	6'	6'

^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от COSY, HMQC и HMBC спектрите.

^b Тези корелации са дадени само за един от двата бензенови пръстени.

^c Притисано от HMQC.

^d Тези корелации са слаби.

^e Тези корелации са изключително слаби.

HMBC, (δ_{H} 4,40 ppm – δ_{C} 63,83 ppm) и (δ_{H} 4,91 ppm – δ_{C} 61,89 ppm), и HMBC корелациите за всеки от сигналите на δ_{H} 4,40 ppm (с δ_{C} 73,71 ppm и δ_{C} 155,34 ppm) и δ_{H} 4,91 ppm (с δ_{C} 155,34 ppm и δ_{C} 171,10 ppm), показват, че δ_{H} 4,40 ppm и δ_{C} 63,83 ppm са отнасят за протоните и ядрото на въглеродния атом в C^6H_2 групата, докато δ_{H} 4,91 ppm и δ_{C} 61,89 ppm – за протоните и ядрата на въглеродните атоми в C^7H_2 групата. Въз основа на силните COSY и HMBC корелации – (δ_{H} 4,40 ppm – δ_{H} 5,77 ppm), (δ_{H} 4,91 ppm – δ_{H} 6,57 ppm), (δ_{H} 5,77 ppm – δ_{C} 63,83 ppm) и (δ_{H} 6,57 ppm – δ_{C} 61,89 ppm), δ_{H} 5,77 ppm и δ_{H} 6,57 ppm са отнесени респективно за протоните в OH (C-6') и OH (C-7') групите.

Отнесени вибрационни спектрални данни за I

IR ивици (KBr, cm^{-1}): 3377 ($\nu(\text{CO-H})$), 3331 ($\nu(\text{CO-H})$), 3063 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3010 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 2948 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2925 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2900 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2853 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1770 ($\nu(\text{C=O})$), 1704 ($\nu(\text{C=O})$), 1081 ($\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$), 1066, 1042, 1032 ($\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$)

Раман ивици, (cm^{-1}): 3086 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3071 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3043 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 2949 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 1769 ($\nu(\text{C=O})$), 1080 ($\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$), 1023 ($\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$)

ATR ивици, (cm^{-1}): 3372 ($\nu(\text{CO-H})$), 3319 ($\nu(\text{CO-H})$), 3063 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3011 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 2948 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 1768 ($\nu(\text{C=O})$), 1699 ($\nu(\text{C=O})$), 1078 ($\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$), 1030 ($\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$)

Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за II

Молекулната формула е $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. ^{13}C ЯМР спектърът на II показва 15 сигнала, съответстващи на броя на въглеродните атоми в съединението (Таблица 2). Съгласно със следните силни HMBC корелации, (δ_{H} 8,61 ppm – δ_{C} 72,16 ppm; δ_{H} 8,61 ppm – δ_{C} 157,52 ppm; δ_{H} 8,61 ppm – δ_{C} 173,56 ppm), сигналът на δ_{H} 8,61 ppm е отнесен за протона в N^3H групата, а този на δ_{H} 11,31 ppm – за протона в N^1H .

Таблица 2. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за II^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT	δ (^1H), ppm	Мултиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY	HMBC
3' (NH)			8,61	s		2', 5', 4'/9
2' (C=O)	157,52	C				
1' (NH)			11,31	s		
5' (C=O)	173,56	C				
4'/9	72,16	C				
1	126,83	CH	7,75	s		2, 3, 4a, 4'/9 ^b
1a	145,12	C				
2	121,08	C				
3	132,76	CH	7,70	dd (8,2; 1,2)	4	1, 2, 4a
4	122,63	CH	7,88	d(8,1)	3	1a, 2, 3 ^b , 5a
4a	140,00	C				
5	121,05	CH	7,92	d (7,5)	6	4a, 8a, 7
5a	139,52	C				
6	130,00	CH	7,50	d(7,5)	5, 7 ^b	5a, 8
7	128,81	CH	7,40	t(7,4)	6 ^b , 8 ^b	5, 8a
8	123,54	CH	7,48	d(7,5)	7 ^b	5a, 6, 4'/9
8a	142,85	C				

^a В разтвор на $\text{DMSO}-d_6$. Всички отнасяния са в съгласие с COSY, HMQC и HMBC спектрите.

^b Корелациите са слаби.

DEPT 135 спектърът не показва пикове, съответстващи на химичните отмествания (δ_{C}) 121,08 ppm, 139,52 ppm, 140,00 ppm, 142,85 ppm и 145,12 ppm. Въз основа на мета (вицинални) взаимодействия ($^3J_{\text{CH}}$) в бензеновите пръстени, сигналите на δ_{H} 7,48 ppm и δ_{H} 7,75 ppm са отнесени за протоните, H-8 и H-1, докато тези на δ_{C} 130,00 ppm, δ_{C} 132,76 ppm, δ_{C} 139,52 ppm и δ_{C} 140,00 ppm – за C-6, C-3, C-5a и C-4a. Само една COSY корелация,

(δ_{H} 7,70 ppm - δ_{H} 7,88 ppm), е намерена за Н-3. Установена е също една силна HMBC корелация между Н-3 и С-4а, (δ_{H} 7,70 ppm - δ_{C} 140,00 ppm), както и други две силни HMBC корелации, (δ_{H} 7,88 ppm – δ_{C} 139,52 ppm) и (δ_{H} 7,88 ppm – δ_{C} 145,12 ppm), показващи взаимодействието на Н-4 с С-5а и С-1а. Открита е една NOESY корелация между Н-3 и Н-4, (δ_{H} 7,70 ppm - δ_{H} 7,88 ppm), потвърждаваща хипотезата, че бромът е свързан с въглеродния атом, С-2, чийто сигнал е на δ_{C} 121,08 ppm.

Напълно отнесените ЯМР спектрални данни за първите две съединения са публикувани в специално издание *D* на списание *Bulgarian Chemical Communications* [7].

Отнесени вибрационни спектрални данни за II

IR ивици (KBr, cm⁻¹): 3349 ($\nu(\text{N-H})$), 3194 ($\nu(\text{N-H})$), 3069 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 1782 ($\nu(\text{C=O})$), 1756 ($\nu(\text{C=O})$), 1717 ($\nu(\text{C=O})$)

Раман ивици, (cm⁻¹): 3071 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3050 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 1763 ($\nu(\text{C=O})$)

ATR ивици, (cm⁻¹): 3354 ($\nu(\text{N-H})$), 3185 ($\nu(\text{N-H})$), 3073 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 1779 ($\nu(\text{C=O})$), 1713 ($\nu(\text{C=O})$)

Отнасяне на ¹H и ¹³C ЯМР спектрални данни за III

За структурата на III съществуват единствено отнесени едномерни ¹H и ¹³C ЯМР данни, публикувани в предишна статия [8].

Таблица 3. Отнасяне на ¹H и ¹³C ЯМР спектрални данни за III.^a

Атом	δ (¹³ C), ppm	DEPT	δ (¹ H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	¹ H- ¹ H COSY ^b	HMBC ^b
3' (NH)			10.64	s	1'	2', 5', 4'/9
2' (C=S)	183.60	C				
1' (NH)			12.39	s	3'	2', 5', 4'/9
5' (C=O)	174.80	C				
4'/9	74.84	C				
1/8	123.76	CH	7.42 ^c	m	2	2,3,4a,4'/9, 5' ^e
1a/8a	141.40	C				
2/7	128.64	CH	7.39 ^c	m	1, 3	1, 1a, 3, 4, 4'/9
3/6	130.27	CH	7.52	m	2, 4	1, 2, 4, 4a, 4'/9 ^e
4/5	121.07	CH	7.93	d (7.6)	3	1, 2, 3, 4'/9 ^d , 1a
4a/5a	140.79	C				

^a В разтвор на DMSO-d₆. Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от COSY, HMQC и HMBC спектрите.

^b Тези корелации са дадени само за един от двата бензенови пръстени.

^c Приписано от HMQC.

^d Тези корелации са слаби.

^e Тези корелации са изключително слаби.

Молекулната формула на III е C₁₅H₁₀N₂OS. Двата сигнала на δ_{C} 183.60 ppm и δ_{C} 174.80 ppm са отнесени към ядрата на тиокарбонилния и карбонилния въглероден атом, съответно C^{2'}=S и C^{5'}=O (Таблица 3). В статия [8] сигналите на δ_{C} 183.60 ppm и δ_{C} 174.80 ppm са отнесени погрешно, като сигналът на δ_{C} 183.60 е даден за C^{5'}=O, а този на δ_{C} 174.80 ppm за C^{2'}=S. Сигналът на δ_{C} 74.84 ppm се отнася за ядрото на спиро-въглеродния атом, С-4'/9. Протонът в N^{1'}H групата се намира между тиокарбонилната и карбонилната група, C^{2'}=S и C^{5'}=O, откъдето следва, че той ще бъде по-силно деекраниран, поради тяхната магнитна анизотропия [4][5][10]. Следователно, синглетът на δ_{H} 12.39 ppm е отнесен към N^{1'}H протона, докато този на δ_{H} 10.64 ppm - за N^{3'}H протона.

Напълно отнесените ЯМР спектрални данни за съединението са публикувани в списание *Molbank* на MDPI, секция *Structure Determination* [18]. Структурите на трите флуоренилспирохидантоина, заедно с отнесените ¹H и ¹³C химични отмествания и

мултиплетностите на ^1H сигналите, са изпратени към базата данни *NMRShiftDB* [15][16], където са рецензирани, одобрени и импортирани.

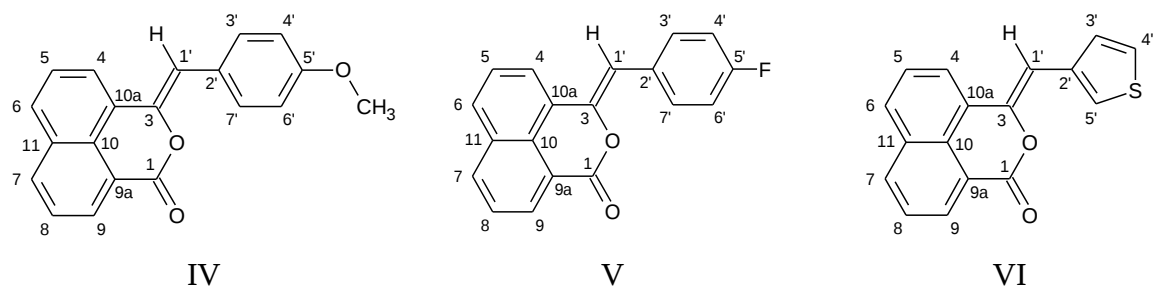
Отнесени вибрационни спектрални данни за III

ATR ивици (ν , cm^{-1}): 3244 (sh., ν_{NH}), 3153 (ν_{NH}), 3091 (ν_{CH}), 1729 (ν_{CO}), 1249 (ν_{CS})

Раман ивици (ν , cm^{-1}): 3067 (ν_{CH}), 3050 (ν_{CH}), 1728 (ν_{CO}), 1233 (ν_{CS})

1.3. Отнасяне на ЯМР спектрални данни за нафтопиранони

IV, V, VI са синтезирани от екипа на доц. д-р Марин Маринов и сътрудници (Аграрен Университет-Пловдив) (Фигура 2).



Фигура 2. Предполагемите структури на съединения IV, V и VI

Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за IV

IV има молекулна формула $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Значително по-високият интензитет на ^{13}C сигналите на δ_{C} 131,17 ppm и δ_{C} 114,13 ppm, в сравнение с интензитетите на останалите ^{13}C сигнали, показва, че се отнасят за ядрата на въглеродните атоми, C-3'/7' и C-4'/6' (Таблица 4).

Таблица 4. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за IV^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мултиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
1(C=O)	159.80	C				
3	144.61	C				
4	121.57	CH	8.26	dd(7.6; 0.5)	5, 6 ^d	3, 10, 11 ^c
5	127.42	CH	7.70	t (7.9)	4, 6	4 ^c , 10 ^d , 10a, 11
6	127.74	CH	8.03	d (8.1)	4 ^d , 5	4, 7, 10, 10a ^c , 11 ^c
7	134.35	CH	8.31	dd(8.3; 0.8)	8	9, 9a ^d , 10a ^d , 10, 11 ^d
8	126.85	CH	7.75	dd (8.2; 7.3)	7, 9	9 ^c , 9a, 11
9	128.99	CH	8.29	dd (7.2; 1.1)	8	1, 7, 10
9a	119.21	C				
10	127.47	C				
10a	124.08	C				
11	132.11	C				
1'	108.19	CH	6.98	s	3'/7' ^c	1 ^c , 2 ^c , 3, 10a, 3'/7'
2'	126.79	C				
3'	131.17	CH	7.89	m	1 ^c , 4'	1', 2' ^d , 4 ^c , 5', 7'
4'	114.13	CH	7.03	m	3'	2', 5', 6', 7' ^d
5'	158.75	C				
6'	114.13	CH	7.03	m	7'	2', 3' ^d , 4', 5'
7'	131.17	CH	7.89	m	1 ^c , 6'	1', 2' ^d , 3', 5', 6' ^c
OCN ₃	55.18	C	3.80	s		5'

^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от COSY, HMQC и HMBC спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Тези корелации са слаби.

^d Тези корелации са изключително слаби.

Константите на взаимодействие на сигналите на протоните, H-3'/7' и H-4'/6', са определени чрез симулация на AA' и XX' частите от AA'XX' спектъра. За тази задача са използвани опцията „Spin Simulation“ от софтуера MestreNova, както и Python NMRSim

пакета. Най-доброто подобие между симулирания и реалния AA'XX' спектър е постигнато с параметрите - (δ_{H} 7.03 ppm за H-4'/6' (AA' половина); δ_{H} 7.89 ppm за H-3'/7' (XX' половина); $J^4_{\text{AA}'} = 3.8$ Hz, $J^4_{\text{XX}'} = 3.0$ Hz, $J^3_{\text{AX}} = J^3_{\text{A'X'}} = 7.8$ Hz, $J^5_{\text{AX}} = J^5_{\text{A'X'}} = 0.45$ Hz). Намерени са силни HMBC корелации между сигналите на H-3'/7' и C-1', както и между сигналите на H-1' и C-3'/7'. Открита е също една изключително слаба HMBC корелация (δ_{H} 7.89 ppm - δ_{C} 126.79 ppm), поради което сигналът на δ_{C} 126.79 ppm е приписан на ядрото на въглеродния атом, C-2'. Този извод е подкрепен също от силните HMBC корелации между сигналите на протоните, H-4' и H-6', и сигнала на ядрото на въглеродния атом, C-2'. За ^1H синглета на δ_{H} 3.80 ppm с площ 2.73 са намерени HMQC и HMBC корелациите, респективно, (δ_{H} 3.80 ppm – δ_{C} 55.18 ppm) и (δ_{H} 3.80 ppm - δ_{C} 158.75 ppm). Съответно сигналите на δ_{H} 3.80 ppm и δ_{C} 55.18 ppm са отнесени към протоните и ядрото на въглеродния атом в метокси групата, -OCH₃, а сигналът на δ_{C} 158.75 ppm – към ядрото на въглеродния атом, C-5'.

Отнесени вибрационни спектрални данни за IV

IR ивици (cm^{-1}): 3058 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 2838 ($\nu(-\text{OCH}_3)$), 1726 ($\nu(\text{C=O})$), 1626 ($\nu(\text{C=C})$), 1605 ($\nu(\text{C=C})$, arom.), 1513 ($\nu(\text{C=C})$, arom.), 768 ($\gamma(\text{C-H})$, arom.)

Раман ивици (cm^{-1}): 3067 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 1728 ($\nu(\text{C=O})$), 1627 ($\nu(\text{C=C})$), 1604 ($\nu(\text{C=C})$, arom.), 1509 ($\nu(\text{C=C})$, arom.), 703 ($\gamma(\text{C-H})$, arom.).

Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за V

V има молекулна формула C₁₉H₁₁O₂F. Установено е, че F причинява удвояване на сигналите на ядрата на въглеродните атоми, C-2', C-3'/7', C-4'/6' и C-5', и разцепване на сигнала на C-3, проявяващ се почти като дублет.

Таблица 5. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за V^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
1(C=O)	159.61	C				
3	145.93 ^c	C				
4	122.18	CH	8.33	dd(7.5; 0.5)	5, 6 ^d	3, 6
5	127.42	CH	7.73	t (7.9)	4, 6	10a, 11
6	128.36	CH	8.08	d (8.1)	4 ^d , 5	4, 7, 10, 11 ^d
7	134.49	CH	8.35	dd (8.3; 0.8)	8	9, 9a ^e , 11 ^d
8	126.91	CH	7.77	dd (8.2; 7.2)	7, 9	9 ^e , 9a, 11
9	129.29	CH	8.34	dd (7.2; 1.1)	8	1, 7
9a	119.09	C				
10	127.52	C				
10a	123.68	C				
11	132.05	C				
1'	107.03	CH	7.06	s	3'/7 ^d	1, 3, 4 ^e , 10a, 3'/7'
2'	130.78 ^c	C				
3'	131.60 ^c	CH	7.96	m	1 ^d , 4'	1', 5', 7'
4'	115.57 ^c	CH	7.30	m	3'	2', 5', 6'
5'	161.25 ^c	C				
6'	115.57 ^c	CH	7.30	m	7'	2', 4', 5'
7'	131.60 ^c	CH	7.96	m	1 ^d , 6'	1', 3', 5'

^a В разтвор на DMSO-d₆. Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от COSY, HSQC и HMBC спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Средно аритметично от две стойности

^d Тези корелации са слаби.

^e Тези корелации са изключително слаби.

Така, химичните отмествания на сигналите на ядрата на въглеродните атоми, C-3, C-2', C-3'/7', C-4'/6' и C-5', са представени като средно аритметично от две стойности в Таблица 5.

Константите на взаимодействие ($^nJ_{CF}$) в бензеновия пръстен са установени - $^1J_{CF}$ (246.1 Hz), $^2J_{CF}$ (21.4 Hz), $^3J_{CF}$ (8.0 Hz), $^4J_{CF}$ (3.2 Hz). Флуорът и протоните в бензеновия пръстен образуват петспинова $AA'MM'X$ система. Опцията “Spin Simulation” от *MestreNova* е използвана за симулация на AA' и MM' спектрите, основана на следните параметри: (δ_H 7.96 ppm за H-3'/7' (AA' компонент); δ_H 7.30 ppm за H-4'/6' (MM' компонент); δ_F -59 254.16 ppm (X компонент)); $J^3_{MX}=J^3_{M'X}=11.0$ Hz, $J^4_{AX}=J^4_{A'X}=7.5$ Hz, $J^4_{AA'}=J^4_{MM'}=3.25$ Hz, $J^3_{AM}=J^3_{A'M'}=10.5$ Hz, $J^5_{AM'}=J^5_{A'M}=0.35$ Hz). Открити са още силни НМВС корелации между сигналите на H-3'/7' и C-1', както и между сигналите на H-1' и C-3'/7', потвърждаващи отнасянето на сигналите на δ_H 7.96 ppm и δ_H 7.30 ppm към H-3'/7' и H-4'/6'.

Отнесени вибрационни спектрални данни за V

IR ивици (cm^{-1}): 3056 ($\nu(C-H)$, arom.), 1747($\nu(C=O)$), 1630 ($\nu(C=C)$), 1599 ($\nu(C=C)$, arom.), 1506 ($\nu(C=C)$, arom.), 1466 ($\nu(C=C)$, arom.), 765 ($\gamma(C-H)$, arom.), 711($\gamma(C-H)$, arom.)

Раман ивици (cm^{-1}): 3069 ($\nu(C-H)$, arom.), 1736 ($\nu(C=O)$), 1630 ($\nu(C=C)$), 1600 ($\nu(C=C)$, arom.), 1507($\nu(C=C)$, arom.), 1468 ($\nu(C=C)$, arom.), 703 ($\gamma(C-H)$, arom.)

Отнасяне на 1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за VI

Молекулната формула на VI е $C_{17}H_{10}O_2S$. Трите тиюфенови протона образуват АВХ система, продуцираща сложен спектър. За да се отнесат коректно сигналите на тиюфеновите протони, АВХ спектърът е симулиран с опцията “Spin Simulation” от *MestreNova*.

Таблица 6. Отнасяне на 1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за VI^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	1H - ^{13}C COSY ^b	НМВС ^b
1(C=O)	159.75	C				
3	144.95	C				
4	121.62	CH	8.26	dd (7.5; 0.5)	5, 6 ^c , 1 ^c	3, 5, 6, 9a ^d , 11 ^d
5	127.48	CH	7.72	t (7.8)	4, 6	10a, 11
6	128.05	CH	8.07	d (8.1)	4 ^c , 5, 7 ^d	4, 7, 10, 11 ^c
7	134.44	CH	8.34	dd (8.3; 0.8)	6 ^d , 8	9, 9a ^d , 11 ^c
8	126.95	CH	7.78	dd (8.2; 7.2)	7, 9	9 ^c , 9a, 11
9	129.20	CH	8.32	dd (7.2; 1.1)	8	1, 7, 10
9a	119.23	C				
10	127.51	C				
10a	123.69	C				
11	132.11	C				
1'	103.35	CH	7.18	s	4 ^c , 3' ^c , 5' ^d	1, 3, 10a, 2' ^d , 3', 4', 5'
2'	135.07	C				
3'	125.64	CH	7.92	m	1 ^c , 4'	1' ^d , 2' ^c , 4' ^c , 5' ^c
4'	128.90	CH	7.66 (7.655)*	m	3'	2', 3', 5'
5'	126.27	CH	7.66 (7.664)*	m	1' ^d	1' ^d , 2', 3', 4' ^c

^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от COSY, HMQC и НМВС спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; 1H - ^{13}C COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; НМВС, Long range 1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Тези корелации са слаби.

^d Тези корелации са изключително слаби.

*Химичните отмествания в скобите са получени от симулацията на АВХ спектърта.

Възможно най-доброто подобие между симулирания и реалния АВХ спектър е постигнато при следните параметри - δ_H 7.92 ppm за H-3' ($^3J_{HH} = 2.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz),

както и δ_{H} 7.655 ppm и δ_{H} 7.664 ppm за H-4' ($^4J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz) и H-5' ($^4J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz). Допълнително, симулацията е подкрепена от следните слаби COSY и HMBC корелации - (δ_{H} 7.664 ppm – δ_{H} 7.18 ppm), (δ_{H} 7.92 ppm – δ_{H} 7.18 ppm), (δ_{H} 7.664 ppm – δ_{C} 103.35 ppm) и (δ_{H} 7.92 ppm – δ_{C} 103.35 ppm).

Напълно отнесените ЯМР данни за трите структури (Таблица 6) са публикувани в списание *Crystals* на MDPI [17]. Структурите на IV, V и VI, заедно с отнесените ^1H и ^{13}C химични отмествания и мултиплетностите на отнесените ^1H сигнали, са изпратени към базата данни *NMRShiftDB*, където са рецензирани, одобрени и импортирани.

Отнесенi вибрационни спектрални данни за VI

IR ивици (cm^{-1}): 3096 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3061 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 1740 ($\nu(\text{C=O})$), 1627 ($\nu(\text{C=C})$), 1516 ($\nu(\text{C=C})$, arom.), 1464 ($\nu(\text{C=C})$, arom.)

Раман ивици, (cm^{-1}): 3100 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3064 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 3006 ($\nu(\text{C-H})$, arom.), 1736 ($\nu(\text{C=O})$), 1627 ($\nu(\text{C=C})$), 1598 ($\nu(\text{C=C})$, arom.), 1508 ($\nu(\text{C=C})$, arom.), 1466 ($\nu(\text{C=C})$, arom.)

1.4. Разкриване на структурите на комплекси на Cu(II) и Au(III) с 2,4-дитиоурацил и негови оксопроизводни

Нови комплекси на Cu(II) и Au(III) с 2,4-дитиоурацил и някои негови оксопроизводни са синтезирани от екипа на доц. д-р Петя Маринова и сътрудници (ПУ „Паисий Хилендарски“).

Структурна верификация на 2,4-дитиоурацил и 2-тиоурацил

Структурите на 2,4-дитиоурацил (VII) и 2-тиоурацил (VIII) е представена на Фигура 3. Молекулните формули са $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$ и $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}$. Пълните отнасяния на сигналите за VII и VIII са представени в Таблица 7 и Таблица 8, подкрепени от HOSE предсказанията, включени в дисертацията. Вследствие на отнасянето само на едномерни ЯМР спектри, в публикация [14] се забелязва грешка при отнасянето на ^{13}C сигналите на ядрата на въглеродните атоми C-5 и C-6 в структурата на VII – ^{13}C сигналът на 136.80 ppm е отнесен за ядрото на въглеродния атом C-5, а ^{13}C сигналът на 117.24 ppm е отнесен съответно за ядрото на въглеродния атом, C-6.



Фигура 3. Структури на VII и VIII

Таблица 7. Отнесенi ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за VII [600.13 MHz (^1H) и 150.903 MHz (^{13}C)]^a

Атом	δ (^{13}C) ppm	DEPT-135	δ (^1H) ppm	Мултиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY	HMBC
1 (NH)			12.90	s		
2 (C=S)	172.87	C				
3 (NH)			13.64	s		
4 (C=S)	187.81	C				
5	117.16	CH	6.50	d (7.1)	6	4, 6
6	136.69	CH	7.27	d (7.1)	5	2, 4, 5

^a В разтвор на $\text{DMSO}-d_6$. Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от COSY, HSQC и HMBC спектрите.

Таблица 8. Отнесени ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за VIII [600.13 MHz (^1H) и 150.903 MHz (^{13}C)]^a

Атом	δ (^{13}C) ppm	DEPT-135	δ (^1H) ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^{13}C COSY	HMBC
1 (NH)			12.29	s	3 ^c ,5 ^c ,6	
2 (C=S)	176.09	C				
3 (NH)			12.45	s	1 ^c ,5 ^b	
4 (C=O)	161.03	C				
5	105.32	CH	5.81	ddd (7.6, 1.9, 1.3)	1 ^c ,3 ^b ,6	4 ^c , 6
6	142.14	CH	7.41	dd (7.6, 5.6)	1,5	2, 4, 5

^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички спектрални отнасяния са в съгласие с COSY, HSQC и HMBC спектрите.

^b Тези корелации са слаби.

^c Тези корелации са изключително слаби.

Разкриване на структурата на Au комплекса чрез ЯМР

Повечето ^1H сигнали и HSQC корелации за Au комплекса в сравнение с броя им за 2,4-дитиоурацила, показват, че 2,4-дитиоурацила се десулфурира под влияние на NaOH [11], използвана при синтеза на комплекса, като се получават 2-тиоурацил и урацил в реакционната смес.

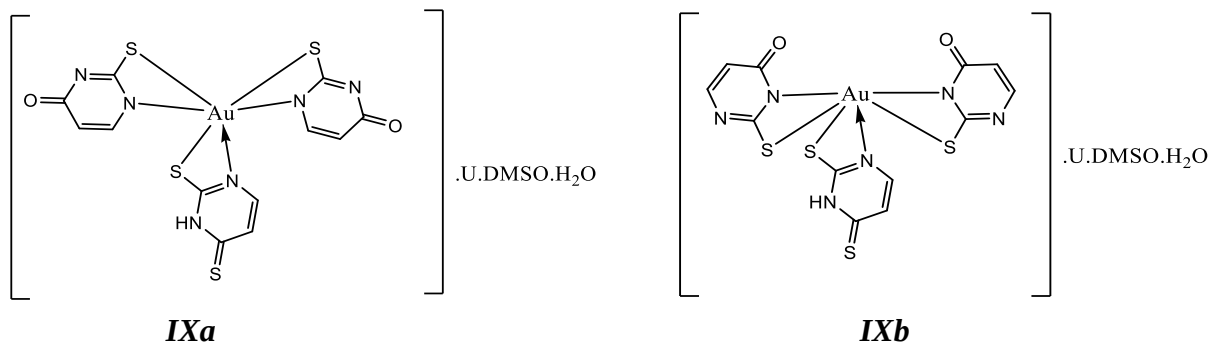
Таблица 9. Отнесени ^1H ЯМР спектрални данни за Au комплекса [500.13 MHz]^a

Атом	2,4-DTu ^b	2-Tu ^b	U ^b	2,4-DTu.(2-Tu) ₂ Au ^c
1	12.88, s	12.27, s	10.81, s	14.13, s (2,4-DTu)
2				
3	13.62, s	12.43, s	11.00, s	-
4				
5	6.51, d(6.7 Hz)	5.81, d(7.50 Hz)	5.44, m	7.10, d(6.8 Hz), (2,4-DTu) 7.39, m, (2-Tu) 7.39, m, (2-Tu)
6	7.26, t(6.2 Hz)	7.39, m	7.39, m	7.76, d(6.7 Hz), (2,4-DTu) 8.31, d(4.7 Hz), (2-Tu) 8.31, d(4.7 Hz), (2-Tu)

^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от HSQC спектрите.

^b Съответните отнасяния засягат некоординираните лиганди – 2,4-дитиоурацил (2,4-DTu), 2-тиоурацил (2-Tu), урацил (U).

^c Спектралните данни показват, че лигандите във вътрешната координационна сфера на златния комплекс са 2,4-DTu и 2-Tu.



Фигура 4. Възможни структури на Au комплекса

Двойките HSQC корелации (5.44 ppm – 99.94 ppm) и (5.81 ppm -104.91 ppm) са отнесени съответно за протоните и ядрата на въглеродните атоми, H-5 и C-5, в респективните структури на некоординираните лиганди урацил и 2-тиоурацил. При мултиплета на 7.39 ppm с площ 3.48 в ^1H ЯМР спектъра на комплекса има четири сигнали, разположени много близко един до друг. Два от тези сигнала на 7.39 ppm са отнесени към протоните, H-6, в структурите на некоординираните урацил и 2-тиоурацил, подкрепени от HSQC корелациите (7.39 ppm – 142.04 ppm). Другите два сигнала на 7.39 ppm са отнесени за протоните в тавтомерната форма на 2-тиоурацила, координирана с Au (Фигура 4). Сигналите на 10.81 ppm и 11.00 ppm, както и тези на 12.27 ppm и 12.43 ppm са отнесени, респективно към NH-1 и NH-3 протоните в некоординираните урацил

и 2-тиоурацил. Отнесените ^1H ЯМР спектрални данни за златния комплекс са представени в Таблица 9.

Сигналът на 14.13 ppm с площ 1.00 е индикация за налична тавтомерна форма на 2,4-дитиоурацила с един депротониран азот, координиран с Au, като 14.13 ppm съответства на сигнала на NH-3 протона. ^1H ЯМР спектърът показва сигнал на 2.54 ppm, което е индикация за присъствието на DMSO- h_6 в Au комплекса, като допълнително се намира следната HSQC корелация (2.54 ppm – 40.11 ppm). Присъствието на DMSO- h_6 , намиращ се във външната сфера на Au комплекса е потвърдено чрез сигнала на 42.1 ppm в твърдофазните CP-MAS и CPPI MAS спектри.

Разкриване на структурата на Cu комплекса чрез ЯМР

Синглетите на 10.80 ppm, 11.00 ppm, 12.26 ppm и 12.43 ppm (Таблица 10), подобно на онези в ^1H ЯМР спектъра на Au комплекса, установени за 2-тиоурацила и урацила, показват отново, че 2,4-дитиоурацилът преминава през десулфуриране при алкалните условия на синтеза на Cu комплекса, поради употребената NaOH.

Таблица 10. Отнесени ^1H ЯМР спектрални данни за Cu комплекса [500.13 MHz]^a

Атом	2-Tu ^b	U ^b	2-Tu.U.Cu ^c
1	12.26, s	10.80, s	
2			
3	12.43, s	11.00, s	
4			
5	5.81, d (7.3 Hz)	5.45, d (8.2 Hz)	7.28, d (5.5 Hz) (U) 7.40 ^d , m (2-Tu)
6	7.38 ^d , m	7.38 ^d , m	8.33, m (U) 8.33, m (2-Tu)

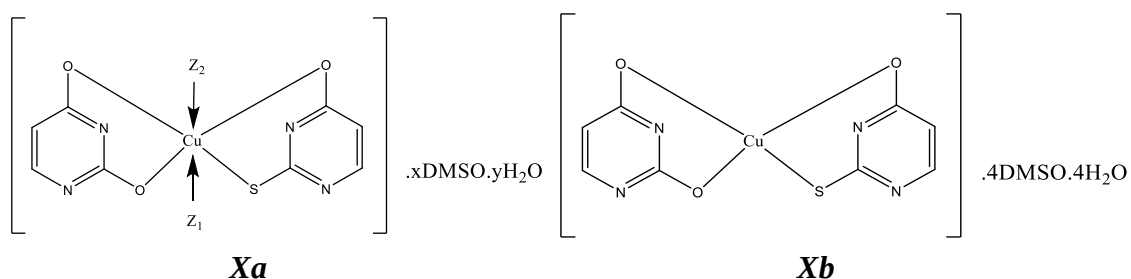
^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички тези отнасяния са в съгласие с данните от HSQC спектрите.

^b Съответните отнасяния засягат некоординираните лиганди – 2-тиоурацил (2-Tu) и урацил (U).

^c Спектралните данни предлагат 2-Tu и U са лигандите във вътрешната координационна сфера на медния комплекс.

^d Това химично отместване е отнесено от HSQC спектъра.

Намерените HSQC корелации (5.45 ppm - 99.78 ppm) и (5.81 ppm – 105.03 ppm) са близки до онези, наблюдавани в HSQC спектъра на Au комплекса за протоните и ядрата на въглеродните атоми (H-5 и C-5) в некоординираните урацил и 2-тиоурацил, респективно. Забелязва се мултиплет на 7.39 ppm с площ 3.27, съставен от три близко разположени сигнала. HSQC спектърът показва следните корелации: (7.40 ppm–115.27 ppm) и (7.38 ppm–141.85 ppm), където сигналите на 7.38 ppm и 141.85 ppm са отнесени към протоните и ядрата на въглеродните атоми, H-6 и C-6, в структурите на некоординираните лиганди, т.е. урацил и 2-тиоурацил. Така, за лигандите, координирани с Cu, остават по един сигнал на 7.40 ppm, един сигнал на 7.28 ppm и два сигнала на 8.33 ppm в ^1H ЯМР спектъра.



Фигура 5. Възможни структури на Cu комплекса. Ако $Z_1 = \text{H}_2\text{O}$ или DMSO- h_6 , тогава $Z_2 = \text{H}_2\text{O}$ или DMSO- h_6 .

HSQC корелациите, (7.40 ppm – 115.27 ppm) и (8.33 ppm – 156.26 ppm) показват, че 7.40 ppm, 8.33 ppm, 115.27 ppm и 156.26 ppm се отнасят за сигналите на протоните и

ядрата на въглеродните атоми (H-5, H-6, C-5 и C-6) в координирания 2-тиоурацил. Другата двойка сигнали (7.28 ppm и 115.48 ppm) и (8.33 ppm и 156.26 ppm) съответства на протоните и ядрата на въглеродните атоми H-5, C-5, H-6 и C-6, респективно в координирания урацил (Фигура 5). Течният ^1H ЯМР спектър показва сигнал на 2.54 ppm, който е индикация за присъствието на $\text{DMSO-}h_6$ в комплекса. В допълнение, има една HSQC корелация (2.54 ppm – 40.06 ppm). Твърдофазните CP-MAS и CPPI MAS спектри показват сигнал на 40.5 ppm, потвърждаващ присъствието на $\text{DMSO-}h_6$ в Cu комплекса.

Таблица 11. Отнесени Raman и ATR данни за 2,4-дитиоурацила, Au и Cu комплексите

2,4-DTu		Au комплекс		Cu комплекс	
Raman, cm^{-1}	ATR, cm^{-1}	Raman, cm^{-1}	ATR, cm^{-1}	Raman, cm^{-1}	ATR, cm^{-1}
3097 ($\nu(\text{C-H})$)	3168 ($\nu(\text{NH})$)	3066 ($\nu(\text{C-H})$)	3064 ($\nu(\text{C-H})$)	3018 ($\nu(\text{C-H})$)	3386 ($\nu(\text{O-H})$)
3080 ($\nu(\text{C-H})$)	3096 ($\nu(\text{C-H})$)	1544 ($\nu(\text{C=C})$)	1539 ($\nu(\text{C=C})$)		3078 ($\nu(\text{C-H})$)
1547 ($\nu(\text{C=C})$)	3080 ($\nu(\text{C-H})$)	1253 ($\nu(\text{C=S})$)	1252 ($\nu(\text{C=S})$)	1546 ($\nu(\text{C=C})$)	1546 ($\nu(\text{C=C})$)
1254 ($\nu(\text{C=S})$)	1565 ($\nu(\text{C=C})$)				
	1252 ($\nu(\text{C=S})$)				

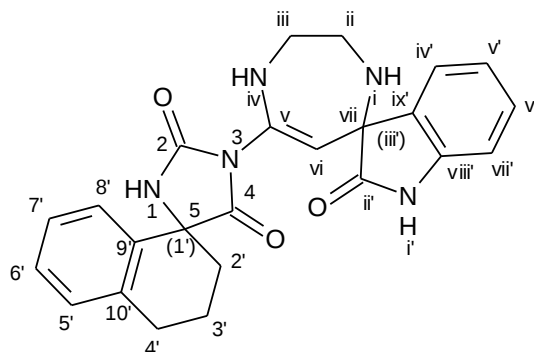
Разкриването на структурите на Au(III) и Cu(II) комплексите с пълните ЯМР отнасяния е публикувано в списание *Applied Sciences* на MDPI [9].

1.5. Потвърждаване на структурите на диспироимидазолидинови производни

Диспироимидазолидиновите производни са синтезирани за първи път от екипа на доц. д-р Марин Маринов и сътрудници (Аграрен Университет-Пловдив).

Структурна верификация на XI

На Фигура 6 е представена предполагаемата структура на XI с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отнасяния (Таблица 12).



Фигура 6. Предполагаема структура на XI

Молекулната формула на XI е $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3$. Двата най-високи сигнала на 174.47 ppm и 177.93 ppm съответстват на ядрата на карбонилните въглеродни атоми, респективно на $\text{C}^4=\text{O}$ и $\text{C}^{\text{ii}'}=\text{O}$, докато сигналят на 154.23 ppm се отнася за $\text{C}^2=\text{O}$. Сигналите на 63.08 ppm и 66.25 ppm съответстват на ядрата на двата спиро-въглеродни атома - $\text{C}^{\text{iii}'}$ и $\text{C}^{\text{(1)'}}$. Сигналят на 8.51 ppm с площ 0.52 се отнася за NH-i' протона в изатиновия фрагмент. НМВС корелациите – (8.51 ppm – 63.08 ppm), (8.51 ppm – 177.93 ppm) и (8.51 ppm – 156.47 ppm), потвърждават отнасянето на сигналите на 177.93 ppm и 156.47 ppm респективно за ядрата на въглеродите, C-ii' и C-viii' . Уширеният синглет на 11.78 ppm с площ 1.01 обхваща сигналите на NH-1 и NH-iv протоните, а синглетът на 10.81 ppm с площ 0.53 е отнесен за NH-i протона.

Отнесени вибрационни спектрални данни за XI

ATR, cm⁻¹: 3212 (ν(N-H)), 3108 ν(C-H), 3034 (ν(C-H)), 2948 (ν_{as}(CH₂)), 1758 ν(C=O), 1707 ν(C=O), 1679 ν(C=O), 1497 (ν(C=C)), 1449 (ν(C=C)), 1435 (ν(C=C))

Таблица 12. Отнасяне на ¹H и ¹³C ЯМР спектрални данни за XI [¹H [500.13 MHz] и ¹³C [125.76 MHz]]^a

Атом	δ (¹³ C), ppm	DEPT ^b	δ (¹ H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	¹ H- ¹ H COSY ^b	HMBC ^b
2(C=O)	154.23	C				
4(C=O)	174.47	C				
1(NH)			11.78	br. s		
(1')	66.25	C				
2'	29.75	CH ₂	2.12(H _a) ^c 2.48(H _b) ^c	m dd(12.9, 3.9)	2'(H _b), 3'(H _c), 3'(H _d); 2'(H _a), 3'(H _c) ^d , 3'(H _d) ^d	4 ^f (1'), 3', 4', 4
3'	19.38	CH ₂	1.88(H _c) ^c 2.18 (H _a) ^c	m	2'(H _a), 2'(H _b) ^d , 3'(H _d), 4'; 2'(H _a) ^d , 2'(H _b) ^d , 3'(H _c), 4'	(1') ^f 2 ^f , 4 ^f
4'	28.47	CH ₂	2.76	dd(7.6;4.5)	3'(H _c), 3'(H _d)	2', 3', 5', 9', 10'
9'	132.51	C				
10'	138.46	C				
8'	124.03	CH	7.03 ^d	m	7'	(1'), 6', 10'
7'	126.56	CH	7.12 ^d	m	6', 8'	5'
6'	127.50	CH	7.16 ^d	m	5', 7'	8', 10'
5'	129.26	CH	7.15 ^d	m	6'	4 ^e
ii'(C=O)	177.93	C				
v	167.79	C				
iv (NH)			11.78	br. s		
iii	33.52	CH ₂	2.06 (H _e) ^c 1.90 (H _f) ^c	m	ii(H _g), ii(H _h), iii(H _i); ii(H _g), ii(H _h), iii(H _e)	
ii	18.41	CH ₂	1.80(H _g) ^c 2.09(H _h) ^c	m	ii(H _h), iii(H _e), iii(H _f) ii(H _g), iii(H _e), iii(H _f)	(iii') ^e , iv ^f
i(NH)			10.81	s		
(iii')	63.08	C				
i'(NH)			8.51	s		
viii'	156.47	C				(iii'), ii', viii'
ix'	137.72	C				
iv'	126.52	CH	7.07 ^d	m	v'	(iii') ^e
v'	126.61	CH	7.20 ^c	m	iv', vi'	
vi'	134.37	CH	7.17	m	v', vii'	
vii'	127.94	CH	7.21 ^c	m	vi'	ix'
vi	25.93	CH	2.42	s		v

^aВ разтвор на DMSO-d₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HSQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ¹H-¹H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ¹H-¹³C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^cХимичното отместване е отнесено от HSQC спектъра.

^dХимичното отместване е отнесено от HMBC спектъра.

^eКорелациите са слаби.

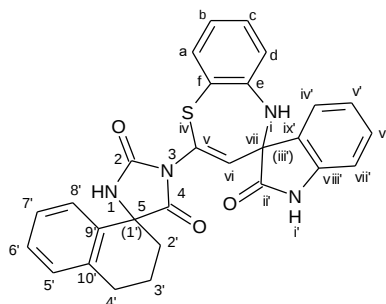
^fКорелациите са изключително слаби.

Структурна верификация на XII

Предполагаемата структура на XII е показана на Фигура 7 с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отнасяния.

Молекулната формула на XII е C₂₈H₂₂SN₄O₃. Забелязва се ¹H синглет на 7.25 ppm с площ 1.04, за който са намерени HMBC корелациите – (7.25 ppm – 74.31 ppm), (7.25 ppm – 108.42 ppm), (7.25 ppm – 124.11 ppm), (7.25 ppm – 147.20 ppm), (7.25 ppm – 176.17 ppm). Слабата HMBC корелация (7.25 ppm – 108.42 ppm) е индикация за взаимодействието на три връзки на NH-i протона с най-близкоразположения до него въглероден атом от бензеновото ядро в бензотиазепина – C-d. Въз основа на силните мета HMBC корелации – (7.03 ppm – 125.70 ppm), (7.03 ppm – 147.20 ppm), (6.63 ppm – 124.11 ppm), (6.63 ppm – 108.42 ppm), (6.91 ppm – 121.09 ppm), (6.91 ppm – 147.20 ppm), (6.55 ppm – 118.65 ppm) и (6.55 ppm – 124.11 ppm), може да се направи извод, че 7.03 ppm, 6.63 ppm, 6.91 ppm и

6.55 ppm се отнасят респективно за сигналите на протоните Н-а, Н-в, Н-с, Н-д (Таблица 13).



Фигура 7. Предполагаема структура на XII

Таблица 13. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XII. [^1H [500.13 MHz] и ^{13}C [125.76 MHz]]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
2(C=O)	154.13	C				
4(C=O)	174.36	C				
1(NH)			11.83	s		(1') ^f , 2' ^f
(1')	66.25					
2'	29.74	CH ₂ ^g	2.12(H _a) ^{c,g} 2.48(H _b) ^{c,g}	dt(13.3, 3.9) dd(12.9, 3.8)	2'(H _b), 3'(H _c), 3'(H _d); 2'(H _a), 3'(H _c) ^e , 3'(H _d) ^e	4' ^f (1'), 3', 4', 4
3'	19.37	CH ₂ ^g	1.88(H _c) ^{c,g} 2.18 (H _d) ^{c,g}	m	2'(H _a), 2'(H _b) ^e , 3'(H _d), 4'; 2'(H _a) ^e , 2'(H _b) ^e , 3'(H _c), 4'	(1') ^f
4'	28.46	CH ₂	2.76	dd(7.9; 4.3)	3'(H _c), 3'(H _d)	2', 3', 5', 9', 10'
9'	132.47	C				
10'	138.46	C				
8'	124.03	CH	7.04 ^d	m	7'	(1'), 10'
7'	126.56	CH	7.13 ^d	m	6', 8'	5'
6'	127.51	CH	7.16 ^d	m	5', 7'	8', 10'
5'	129.26	CH	7.17 ^d	m	6'	4' ^f , 9'
ii'(C=O)	176.17	C				
v	167.79	C				
i'(NH)			7.25	s		(iii') ^f , d' ^f , e, ii' ^e
(iii')	74.31	C				
i'(NH)			10.36	s		(iii'), ii' ^e , viii', ix'
viii'	141.31	C				
ix'	129.79	C				
iv'	125.61	CH	7.55	d(7.1)	v', vi' ^f , vii' ^f	(iii'), vi', vii' ^e , viii'
v'	122.46	CH	7.05 ^d	m	iv', vi', vii' ^e	vii', ix'
vi'	130.48	CH	7.29	td(7.7, 1.2)	iv' ^f , v', vii'	iv', vii', viii'
vii'	110.04	CH	6.85	d(7.8)	iv' ^f , vi', v' ^e	(iii') ^e , v', ix'
vi	25.93	CH	2.42	s		v
a	121.09	CH	7.03 ^g	m	b, c ^e , d ^f	c, e
b	118.65	CH	6.63 ^g	td(7.5, 1.0)	a, c, d ^e	d, f, e ^e
c	125.70	CH	6.91 ^g	td(7.7, 1.2)	a ^e , b, d	a, d ^e , e
d	108.42	CH	6.54 ^g	d(7.8)	d ^f , b ^e , c	b, f
e	147.20	C				
f	124.11	C				

^a В разтвор на DMSO-d₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HSQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Химичното отместване е отнесено от HSQC спектъра.

^d Химичното отместване е отнесено от HMBC спектъра.

^e Корелациите са слаби.

^f Корелациите са изключително слаби.

^g Химично нееквивалентните протони в CH₂ групите се бележат с главна буква H и долен индекс от a до d, за разлика от бензеновите протони, свързани с C-a, C-b, C-c, C-d, които ще се бележат в текста по следния начин H-a, H-b, H-c, H-d.

Установени са следните HMBC корелации за синглета на 10.36 ppm, отнесен за NH-i' протона – (10.36 ppm – 141.31 ppm), (10.36 ppm – 129.79 ppm), (10.36 ppm – 176.17

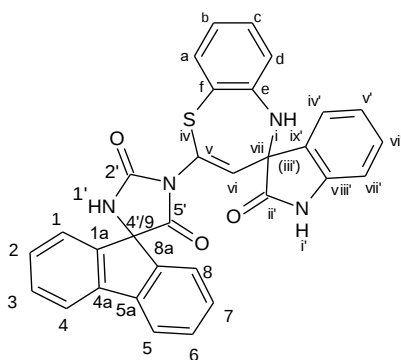
ppm), (10.36 ppm – 74.31 ppm), показващи взаимодействието му с ядрата на въглеродните атоми, C-viii', C-ix', C-ii', и C-iii'. Синглетът на 11.83 ppm се отнася за NH-1 протона, подкрепено от наличните изключително слаби HMBC корелации, (11.83 ppm – 66.25 ppm) и (11.83 ppm – 154.13 ppm), показващи взаимодействието на NH-1 протона със съседните ядра на спировъглерода C-1' и карбонилния въглерод C-2.

Отнесени вибрационни спектрални данни за XII

ATR, cm⁻¹: 3313 (ν(N-H)), 3191 ν(N-H), 3084 (ν(C-H)), 3071 (ν(C-H)), 3037 (ν(C-H)), 1754 (ν(C=O)), 1706 (ν(C=O)), 1680 (ν(C=O)), 1619 (ν(C=C)), 1604 (ν(C=C)), 1578 (ν(C=C)), 1498 (ν(C=C)), 1473 (δ_s(CH₂)), 1463 (ν(C=C))

Структурна верификация на XIII

Предполагамата структура на XIII с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отнасяния, е показана на Фигура 8.



Фигура 8. Предполагаема структура на XIII

Молекулната формула е C₃₁H₂₀SN₄O₃. Протоните и въглеродните ядра от двете бензенови ядра във флуореновия фрагмент са химически еквивалентни едни на други, поради което сигналите им в ¹H, ¹³C, DEPT 135, HSQC и HMBC спектрите, са най-силно интензивни (Таблица 14).

Силната HMBC корелация (7.54 ppm – 74.14 ppm) показва, че 7.54 ppm се отнася за сигнала на протона H-1/8, намиращ се само на три връзки от ядрото на спировъглеродния атом, C-4'/9 (74.14 ppm). За всеки от дублетите на 7.88 ppm и 7.54 ppm, са намерени три COSY корелации, респективно (7.88 ppm – 7.54 ppm), (7.88 ppm – 7.30 ppm), (7.54 ppm – 7.45 ppm), (7.88 ppm - 7.45 ppm), (7.54 ppm – 7.30 ppm). Така, 7.88 ppm, 7.45 ppm и 7.30 ppm са отнесени съответно за протоните H-4/5, H-3/6 и H-2/7. Слабата HMBC корелация (7.30 ppm – 74.14 ppm) допълнително показва взаимодействието на протона H-2/7 със спировъглерода C-4'/9 (74.14 ppm). В резултат от силните HMBC корелации - (7.54 ppm – 140.95 ppm), (7.45 ppm – 140.95 ppm), (7.30 ppm – 141.36 ppm) и (7.88 ppm – 141.36 ppm), следва че 140.95 ppm и 141.36 ppm се отнасят респективно за сигналите на ядрата на непротонираните въглеродни атоми, C-4a/5a и C-1a/8a.

Отнесени вибрационни спектрални данни за XIII

ATR, cm⁻¹: 3313 (ν(N-H)), 3183 ν(N-H), 3071 (ν(C-H)), 3037 (ν(C-H)), 1757 (ν(C=O)), 1705 (ν(C=O)), 1690 (ν(C=O)), 1619 (ν(C=C)), 1604 (ν(C=C)), 1578 (ν(C=C)), 1462 (ν(C=C)), 1452(ν(C=C))

Таблица 14. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XIII. [^1H [500.13 MHz] и ^{13}C [125.76 MHz]]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
2'(C=O)	154.19	C				
5'(C=O)	170.74	C				
1'(NH)			12.24	s		
4'/9	74.14					
1/8	122.37	CH	7.54 ^c	d(7.6)	2/7, 3/6 ^d , 4/5 ^e	4'/9, 3,4a
2/7	127.95	CH	7.30 ^c	td(7.5, 0.9)	1/8, 3/6, 4/5 ^d	(4'/9) ^d , 4,1a
3/6	129.37	CH	7.45 ^c	td(7.5;0.9)	1/8 ^d , 2/7, 4/5	1,2,4a
4/5	120.71	CH	7.88 ^c	d(7.5)	1/8 ^e , 2/7 ^d , 3/6	1 ^d , 3,1a
1a/8a	141.36	C				
4a/5a	140.95	C				
ii'(C=O)	176.17	C				
v	166.90	C				
i(NH)			7.27	s		(iii'), ii' ^d , d ^d , e, f
(iii')	74.32	C				
i'(NH)			10.36	s		(iii'), ii' ^d , viii', ix'
viii'	141.31	C				
ix'	129.80	C				
iv'	125.60	CH	7.55 ^c	d(6.9)	v', vi' ^e , vii' ^e	vii' ^d , vi'
v'	122.47	CH	7.05 ^c	td(7.6, 1.4)	iv', vi', vii' ^d	vii', ix'
vi'	130.49	CH	7.29 ^c	td(7.7, 1.3)	iv' ^e , v', vii'	iv'
vii'	110.06	CH	6.84	d(7.7)	iv' ^e , v' ^d , vi'	v', ix'
vi	25.24	CH	2.40	s		v
a	121.10	CH	7.03 ^c	dd(7.5, 0.5)	b, c ^d , d ^e	c, e
b	118.65	CH	6.64	td(7.5, 1.0)	a, c, d ^d	d, f, e ^d
c	125.71	CH	6.90	td(7.7, 1.2)	a ^d , b, d	a, d ^d , e
d	108.43	CH	6.54	dd(7.8, 0.6)	a ^e , b ^d , c	b, f
e	147.20	C				
f	124.11	C				

^a В разтвор на DMSO-d₆. Всички спектрални отношения са в съгласие с HSQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

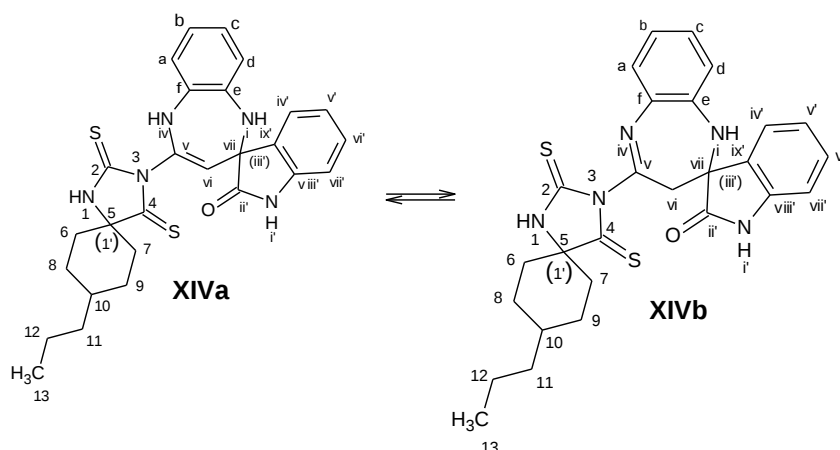
^c Химичното отместване е отнесено от HSQC спектъра.

^d Корелациите са слаби.

^e Корелациите са изключително слаби.

Структурна верификация на XIV

Структурите на двата тавтомера (XIVa и XIVb), намиращи се в равновесие, са показани на Фигура 9 с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отношения.



Фигура 9. Предполагаеми структури на XIVa и XIVb

Молекулната формула на съединение XIVa и неговия тавтомер XIVb е C₂₇H₂₉N₅S₂O. Причината за представянето на тавтомера на съединение XIVa е

липсващият сигнал на NH-iv протона в ^1H ЯМР спектъра. ^1H синглетът на 2.72 ppm с площ 1.81 показва трансфера на NH-iv протона към въглеродния атом C-vi, образувайки CH_2 групата в структурата на тавтомера XIVb. Освен това, HSQC спектърът показва две корелации, включващи сигнала на 2.72 ppm – (2.72 ppm – 28.90 ppm) и (2.72 ppm – 32.09 ppm). Първата HSQC корелация е положителна, показваща наличието на H-vi протона и въглеродния атом C-vi в CH групата в съединение XIVa. Втората HSQC корелация е отрицателна, включваща химичните отмествания на сигналите на метиленовите протони и въглеродния атом в CH_2 -vi групата, налична в съединение XIVb. Така, ^1H синглетът на 2.72 ppm се отнася за двата протона в CH_2 -vi в тавтомер XIVb. Вместо да има 25 сигнала в ^{13}C спектъра, наблюдават се общо 26, като тези на 29.17 ppm и 32.14 ppm, както е предположено от HSQC спектъра, съответстват на въглеродния атом C-vi в тавтомери XIVa и XIVb. От друга страна, DEPT 135 показва положителен ^{13}C сигнал на 29.17 ppm, като сигнал на 32.14 ppm няма. Следователно, ^1H ЯМР спектърът показва резонанси специфично за съединение XIVb, докато ^{13}C ЯМР и HSQC спектрите показват някои резонанси за двата тавтомера. DEPT 135 спектърът съдържа сигналите само на въглеродните атоми в CH , C^6H_2 , C^7H_2 , C^8H_2 , C^9H_2 , C^{11}H_2 и C^{12}H_2 групите в тавтомер XIVa.

Таблица 15. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XIVa и XIVb. [^1H [500.13 MHz] и ^{13}C [125.76 MHz]]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
2(C=S)	180.25	C				
4(C=S)	208.63	C				
1(NH)			13.91	s		
(1')	79.79	C				
6/7	30.77	CH_2	2.66 ^c (H_a) ^f 1.80 ^c (H_b) ^f	td(13.4, 4.7) m	$\text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_d$ $\text{H}_a, \text{H}_c, \text{H}_d$	(1'), 8/9, 4
8/9	21.13	CH_2	2.20 ^c (H_c) ^f 1.59 ^c (H_d) ^f	qd(13.2, 4.0) m	$\text{H}_a, \text{H}_a, \text{H}_b, 10$ $\text{H}_c, \text{H}_a, \text{H}_b, 10$	6/7 ^d , 10 ^e
10	45.05	CH	1.06 ^c	m	H_c, H_d	
11	20.31	CH_2	2.17 ^c (H_e) ^f 1.55 ^c (H_f) ^f	qd(13.2, 4.0) m	$\text{H}_f, 10, \text{H}_g, \text{H}_h$ $\text{H}_e, 10, \text{H}_h, \text{H}_g$	
12	35.05	CH_2	1.86 ^c (H_g) ^f 1.63 ^c (H_h) ^f	m m	$\text{H}_e, \text{H}_f, \text{H}_h$ $\text{H}_e, \text{H}_f, \text{H}_g$	
13	27.38	CH_3	0.86 ^c	s		10
ii'(C=O)	176.15	C				
v	171.30	C				
i(NH)			7.26	s		
(iii')	74.30	C				
iv(NH)			10.34	s		
i'(NH)						(iii'), viii', ix'
viii'	141.30	C				
ix'	129.78	C				
iv'	125.59	CH	7.55	d(7.4)	v', vi'^e	(iii'), viii', vi'
v'	122.44	CH	7.07 ^c	td(7.6, 0.9)	$\text{iv}', \text{vi}', \text{vii}'^e$	vii', ix'
vi'	130.46	CH	7.29	td(7.7, 1.2)	$\text{v}', \text{vii}', \text{iv}'^e$	iv', viii'
vii'	110.03	CH	6.84	d(7.8)	v'^e, vi'	v', ix'
vi	29.17/32.14	CH/CH_2	2.72	s		v
a	121.07	CH	7.04 ^{c,f}	dd(7.5, 0.8)	b, c^e	c, e
b	118.63	CH	6.63 ^f	td(7.5, 1.0)	$\text{a}, \text{c}, \text{d}^e$	d, f
c	125.68	CH	6.90 ^f	td(7.7, 1.2)	$\text{a}^e, \text{b}, \text{d}$	a, e
d	108.41	CH	6.53 ^f	dd(7.8, 0.8)	b^e, c	b, f
e	147.19	C				
f	124.10	C				

^aВ разтвор на DMSO- d_6 . Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HSQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^cХимичното отместване е отнесено от HSQC спектъра.

^dКорелациите са слаби.

^eКорелациите са изключително слаби.

^fH-a, H-b, H-c и H-d са бененовите протони, докато химично нееквивалентните метиленови протони се означават с главна буква H и със съответната буква от a до h като долен индекс.

Очевидно е, че ЯМР данните индикират взаимното присъствие на двата тавтомера XIVa и XIVb в реакционната смес като подвижният NH-iv протон участва в тавтомерното превръщане. Поради тази причина, няма сигнал за NH-iv протона в ^1H ЯМР спектъра (Таблица 15).

Отнесени вибрационни спектрални данни за XIVa и XIVb

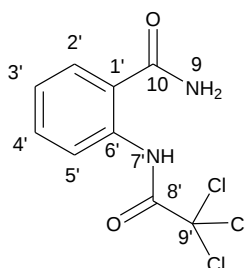
ATR, cm^{-1} : 3313 ($\nu(\text{N-H})$), 3136 ($\nu(\text{C-H})$), 3085 ($\nu(\text{C-H})$), 3070 ($\nu(\text{C-H})$), 3060 ($\nu(\text{C-H})$), 2953 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2937 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 1705 ($\nu(\text{C=O})$), 1619 ($\nu(\text{C=C})$), 1603 ($\nu(\text{C=C})$), 1577 ($\nu(\text{C=C})$), 1493 ($\nu(\text{C=C})$), 1473 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1462 ($\nu(\text{C=C})$), 1257 ($\nu(\text{C=S})$)

1.6. Потвърждаване на структурите на някои бензамидови производни

Бензамидовите производни са синтезирани за първи път от екипа на доц. д-р Жан Петров и сътрудници (Химически факултет, ПУ „Паисий Хилендарски“) [13]. Всички отнасяния на ^{13}C сигналите на бензамидовите производни са потвърдени от NOSE предсказания, включени към Раздел 3 на дисертацията - “ Резултати от спектралните отнасяния“.

Структурна верификация на XV

Специално за XV (Фигура 10) могат да се намерят само частично отнесени ЯМР и вибрационни данни [13][12], подкрепени от квантово химични изчисления [12], но напълно отнесени ЯМР данни липсват за тази структура.



Фигура 10. Предполагаема структура на XV

Таблица 16. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XV. [^1H [600.13 MHz] и ^{13}C [150.90 MHz]]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
1'	119.91	C				
2'	128.93	CH	7.96	d(7.1)	3', 4' ^{cd}	4', 6', 10
3'	124.50	CH	7.31	t(7.6)	2', 4', 5' ^{cd}	1', 2' ^d
4'	133.02	CH	7.64	t(7.5)	2' ^{cd} , 3', 5'	1' ^c , 2', 6'
5'	119.86	CH	8.43	d(8.3)	3' ^{cd} , 4'	1', 3'
6'	138.17	C				
7'(NH)			13.72	s		5', 8'
8'(C=O)	159.33	C				
9'	92.92	C				
9(NH ₂)			8.01- H_a 8.55- H_b	s s		1' 1' ^c , 10 ^d
10(C=O)	170.64	C				

^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HMQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Корелациите са слаби

^d Корелациите са изключително слаби.

Молекулната формула на XV е $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$. В ^1H ЯМР спектъра, ще се забележи, че има два дублета на 7.96 ppm и 8.43 ppm, както и два триплета на 7.31 ppm и 7.64 ppm

(Таблица 16). От COSY спектъра се забелязва, че сигналят на протона Н-2' има само една силна COSY корелация, която е със сигнала на неговия съседен протон Н-3' – (7.96 ppm – 7.31 ppm). Двете силни COSY корелации (7.64 ppm – 7.31 ppm) и (7.64 ppm – 8.43 ppm), наред с мултиплетността на сигналите на 7.64 ppm и 8.43 ppm, са индикация, че 7.64 ppm и 8.43 ppm се отнасят респективно за сигналите на протоните Н-4' и Н-5'.

Въз основа на силните мета HMBC корелации – (7.31 ppm – 119.91 ppm), (8.43 ppm – 119.91 ppm), (7.96 ppm – 138.17 ppm) и (7.64 ppm – 138.17 ppm), 138.17 ppm и 119.91 ppm са отнесени към сигналите на ядрата на въглеродните атоми, С-6' и С-1'. HMBC корелациите (8.01 – 119.91 ppm), (8.55 ppm – 119.91 ppm) и (8.55 ppm – 170.64 ppm) показват, че синглетите на 8.01 и 8.55 ppm се отнасят за NH₂ протоните.

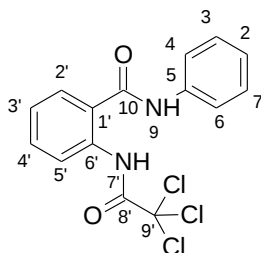
Отнесени вибрационни спектрални данни за XV

IR, cm⁻¹: 3395 (ν_{as}(NH₂)), 3302 (ν_s(NH₂)), 3224 (ν(NH)), 3106 (ν(Csp²-H)), 3084 (ν(Csp²-H)), 3067 (ν(Csp²-H)), 3028 (ν(Csp²-H)), 1698 (ν(C=O)), 1657(ν(C=O)), 1593(ν(C=C)), 1518(ν(C=C)), 1459(ν(C=C)), 1308 (ν(C=C)), 1048 (ν(C=C)), 763 (γ(C-H))

Раман, cm⁻¹: 3074(ν(Csp²-H)), 3028(ν(Csp²-H)), 1697 ν(C=O), 1657 ν(C=O), 1584 (ν(C=C)), 1520 (ν(C=C)), 1462 (ν(C=C)), 1307 (ν(C=C)), 1049(ν(C=C)), 761 (γ(C-H))

Структурна верификация на XVI

За структурата (Фигура 11) са представени отнесени данни от едномерни и двумерни ЯМР спектри във втория дисертационен труд [1] на проф. д.х.н. Пламен Пенчев (Химически факултет, ПУ „Паисий Хилендарски“).



Фигура 11. Предполагаема структура на XVI

Въпреки това, Таблица 17 представя независимо пълно отнасяне на ЯМР данните за XVI, като новостта в случая е симулацията на ¹H спектъра на AA'MM'X системата в бензеновия пръстен, свързан с NH-9 групата, с цел установяване константите ѝ на взаимодействие. Молекулната формула на XVI е C₁₅H₁₁N₂Cl₃O₂.

¹³C сигналите на химичноеквивалентните ядра на въглеродите, С-3/7 и С-4/6, респективно на 128.76 ppm и на 121.33 ppm, са най-силноинтензивни. COSY корелациите (7.39 ppm - 7.16 ppm) и (7.71 ppm - 7.39 ppm), показват, че 7.39 ppm се отнася за сигналите на протоните, Н-3/7, а 7.71 ppm и 7.16 ppm за сигналите на протоните, Н-4/6 и Н-2. Слабата HMBC корелация (7.16 ppm – 138.19 ppm) е индикация за взаимодействието на протона, Н-2, с ядрото на непротонирания въглерод, С-5. Силните HMBC корелации, (7.39 ppm – 138.19 ppm) и (7.71 ppm – 138.19 ppm), са индикации за по-близките взаимодействия на протоните, Н-3/7 и Н-4/6, с С-5. Открити са силни HMBC корелации на сигнала на NH-9 протона със сигналите на ядрата на въглеродните атоми, С-4/6, (10.65 ppm – 121.33 ppm). ¹H спектърът на AA'MM'X системата е симулиран чрез опцията *Spin Simulation* с входни параметри - (δ_H 7.71 ppm за Н-4/6 (AA' компонент); δ_H 7.39 ppm за

H-3/7 (MM' компонент); δ_H 7.16 (X компонент)); $J^3_{MX}=J^3_{M'X}= 7.4$ Hz, $J^4_{AX}=J^4_{A'X}=1.3$ Hz, $J^4_{AA'}= 1.5$ Hz, $J^4_{MM'}= 2.0$ Hz, $J^3_{AM}= J^3_{A'M'}= 8.2$ Hz, $J^5_{AM'}=J^5_{A'M}= 0.3$ Hz).

Таблица 17. Отнасяне на 1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XVI. [1H [600.13 MHz] и ^{13}C [150.90 MHz]]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	1H - 1H COSY ^b	HMBC ^b
1'	123.17	C				
2'	129.27	CH	8.02	dd(7.9, 1.3)	3',4' ^d	1' ^d ,5' ^d ,4',6',10
3'	125.02	CH	7.42 ^c	td(7.6, 1.0)	2',4',5' ^e	1',4',5'
4'	132.74	CH	7.69 ^c	td(7.9, 1.5)	2' ^d , 3', 5'	2',6'
5'	121.05	CH	8.29	dd(8.3, 0.8)	3' ^e , 4'	1',3', 6', 10 ^d
6'	136.87	C				
7'(NH)			12.43	s		1',5',8'
8'(C=O)	159.39	C				
9'	92.72	C				
2	124.57	CH	7.16	tt(7.4, 1.2)	3/7, 4/6 ^d	4/6, 3/7, 5 ^d
3/7	128.76	CH	7.39 ^c	m	2, 4/6	3/7, 5
4/6	121.33	CH	7.71 ^c	m	2 ^d , 3/7	2, 4/6,5
5	138.19	C				
9(NH)			10.65	s		4/6,10
10(C=O)	166.91	C				

^aВ разтвор на DMSO-d₆. Всички спектрални отношения са в съгласие с HSQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; 1H - 1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range 1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Химичните отмествания са отнесени от HSQC спектъра.

^dКорелациите са слаби.

^eКорелациите са изключително слаби.

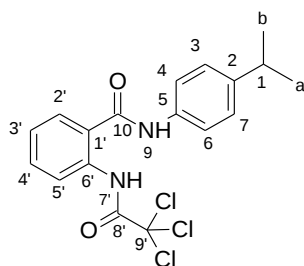
Отнесени вибрационни спектрални данни за XVI

IR, cm⁻¹: 3427 (ν(NH)), 3286 (ν(NH)), 3109 (ν(Csp²-H)), 3063 (ν(Csp²-H)), 1772 (ν(C=O)), 1588 (ν(C=C)), 1509 (ν(C=C)), 1495 (ν(C=C)), 1447 (ν(C=C)), 757 (γ(C-H)).

Раман, cm⁻¹: 3064 (ν(Csp²-H)), 1725 ν(C=O), 1588 (ν(C=C)), 1494 (ν(C=C)), 1449 (ν(C=C))

Структурна верификация на XVII

Структурата на XVII е представена на Фигура 12 с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отношения (Таблица 18).



Фигура 12. Предполагаема структура на XVII

Молекулната формула на XVII е C₁₈H₁₇N₂Cl₃O₂. Протоните H-3, H-7, H-4 и H-6 образуват AA'XX' система. Използвана е опцията *Spin Simulation* за симулиране на спектрите на AA' и на XX' частите с параметри - δ_H 7.25 ppm за H-3/7 (AA' половина), δ_H 7.59 ppm за H-4/6 (XX' половина), $J^4_{AA'}= 2.0$ Hz, $J^4_{XX'}= 1.5$ Hz, $J^3_{AX}= J^3_{A'X'}= 6.0$ Hz, $J^5_{AX'}=J^5_{A'X}= 0.3$ Hz. Най-силно интензивните ^{13}C сигнали на 126.50 ppm и 121.52 ppm съответстват на ядрата на въглеродните атоми, C-3/7 и C-4/6. 1H дублета на 1.20 ppm с площ 6.07 се отнася за протоните в двете -CH₃ групи а и b, подкрепено от силната COSY корелация между сигналите на -CH₃ протоните и протона H-1 – (1.20 ppm – 2.87 ppm).

Забелязва се силна HMBC корелация (7.25 ppm – 33.02 ppm), показваща взаимодействието между протоните Н-3/7 и ядрото на въглеродния атом, С-1. HMBC корелациите (7.59 ppm – 144.82 ppm), (2.87 ppm – 144.82 ppm) и (1.20 ppm – 144.82 ppm) се отнасят за взаимодействието на протоните Н-4/6, Н-1 и Н-а/б с ядрото на непротонирания въглероден атом, С-2.

Таблица 18. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XVII. [^1H [600.13 MHz] и ^{13}C [150.90 MHz]]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
1'	122.90	C				
2'	129.20	CH	8.01	d(7.4)	3', 4' ^d	4', 6', 10
3'	124.97	CH	7.41	t(7.6)	2', 4', 5' ^d	1', 2' ^c , 5'
4'	132.74	CH	7.68	t(7.8)	2' ^d , 3', 5'	2', 5' ^d , 6'
5'	120.86	CH	8.31	d(8.3)	3' ^d , 4'	1', 3'
6'	136.95	C				
7'(NH)			12.53	s		5' ^c , 8' ^c
8'(C=O)	159.37	C				
9'	92.72	C				
1	33.02	CH	2.87	sept(6.9)	a/b	2, 3/7, a/b
2	144.82	C				
3/7	126.50	CH	7.25	m	4/6	1, 3/7, 4/6 ^c , 5
4/6	121.52	CH	7.59	m	3/7, 9 ^d	2, 4/6, 5 ^c
5	135.84	C				
a/b	23.98	CH ₃	1.20	d(6.9)	1	a/b, 1, 2
9(NH)			10.60	s	4/6 ^d	4/6, 10
10(C=O)	166.80	C				

^aВ разтвор на DMSO-d₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HMQC, HMBC и COSY спектрите.

^bСъкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Корелациите са слаби.

^dКорелациите са изключително слаби.

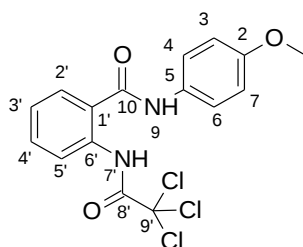
Отнесени вибрационни спектрални данни за XVII

IR, cm^{-1} : 3431 ($\nu(\text{NH})$), 3273 ($\nu(\text{NH})$), 3063 ($\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$), 3047($\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$), 2966 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2867 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1725 ($\nu(\text{C=O})$), 1600 $\nu(\text{C=C})$, 1449 ($\nu(\text{C=C})$), 755 ($\gamma(\text{C-H})$)

Раман, cm^{-1} : 3063 ($\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$), 3047($\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$), 2969 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2867 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1725 ($\nu(\text{C=O})$), 1612 ($\nu(\text{C=C})$), 1596 $\nu(\text{C=C})$, 1589 ($\nu(\text{C=C})$), 1448 ($\nu(\text{C=C})$), 763 ($\gamma(\text{C-H})$)

Структурна верификация на XVIII

Структурата на XVIII е представена на Фигура 13 с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отнасяния (Таблица 19).



Фигура 13. Предполагаема структура на XVIII

Молекулната формула на XVIII е $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_3$. Протоните Н-3/7 и Н-4/6 сформират АА‘XX’ система, продуцираща сложни мултиплети в ^1H спектъра на 7.60 ppm и 6.96 ppm. Лесно могат да се забележат най-високо интензивните ^{13}C сигнали на 113.88 ppm и 123.04 ppm, съответстващи на химичноеквивалентните двойки ядра на

въглеродните атоми, C-3/7 и C-4/6. Използвана е опцията *Spin Simulation*, за да се симулира спектъра на AA'XX' системата с входни параметри - δ_H 6.96 ppm за H-3/7 (AA' половина); δ_H 7.60 ppm за H-4/6 (XX' половина), $J_{AA'}^4 = 3.0$ Hz, $J_{XX'}^4 = 2.2$ Hz, $J_{AX}^3 = J_{A'X'}^3 = 7.8$ Hz, $J_{AX}^5 = J_{A'X'}^5 = 0.45$ Hz. Сигналите на 55.25 ppm и 3.75 ppm се отнасят респективно за ядрата на въглерода и протоните в -OCH₃ групата.

Таблица 19. Отнасяне на ¹H и ¹³C ЯМР спектрални данни за XVIII. [¹H [600.13 MHz] и ¹³C [150.90 MHz]]^a

Атом	δ (¹³ C), ppm	DEPT ^b	δ (¹ H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	¹ H- ¹ H COSY ^b	HMBC ^b
1'	122.71	C				
2'	129.09	CH	8.02	dd(7.9, 1.2)	3', 4' ^d	4', 6', 10
3'	124.91	CH	7.40	t(7.6)	2', 4', 5' ^d	1', 2', 5', 6' ^d
4'	132.67	CH	7.68	m	2' ^d , 3', 5'	2', 6'
5'	120.76	CH	8.32	d(8.3)	3' ^d , 4'	1', 3', 6' ^d
6'	137.00	C				
7'(NH)			12.62	s		5', 8' ^c
8'(C=O)	159.34	C				
9'	92.73	C				
2	156.24	C				
3/7	113.88	CH	6.96	m	4/6	2, 3/7, 5
4/6	123.04	CH	7.60	m	3/7, 9 ^d	2, 4/6, 5
5	131.02	C				
-OCH ₃	55.25	CH ₃	3.75	s		2
9(NH)			10.55	s	4/6 ^d	4/6, 10
10(C=O)	166.56	C				

^aВ разтвор на DMSO-d₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HMQC, HMBC и COSY спектрите.

^bСъкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ¹H-¹H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ¹H-¹³C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^cКорелациите са слаби.

^dКорелациите са изключително слаби.

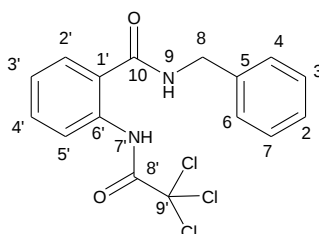
Отнесени вибрационни спектрални данни за XVIII

IR, cm⁻¹: 3431 (ν(NH)), 3295 (ν(NH)), 3118 (ν(Csp²-H)), 3058 (ν(Csp²-H)), 2977 (ν_{as}(CH₃)), 2841 (ν(O-CH₃)), 1682(ν(C=O)), 1603 (ν(C=C), 1591 (ν(C=C)), 1512 ν(C=C), 1474 (ν(C=C)), 761(γ(C-H))

Раман, cm⁻¹: 3085 (ν(Csp²-H)), 3059 (ν(Csp²-H)), 3006 (ν(Csp²-H)), 2977 (ν_{as}(CH₃)), 2841 (ν(O-CH₃)), 1724 (ν(C=O)), 1600 ν(C=C), 1591 (ν(C=C)), 1512 ν(C=C), 1448 (ν(C=C))

Структурна верификация на XIX

Предполагаемата структура на XIX е представена на Фигура 14 с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отнасяния (Таблица 20).



Фигура 14. Предполагаема структура на XIX

Молекулната формула е C₁₆H₁₃N₂Cl₃O₂. Протоните, H-3/7 и H-4/6, сформират AA'BB'X система, продуцираща мултиплет на 7.34 ppm в ¹H спектъра с площ 5.17, обхващащ сигналите на протоните H-3/7, H-4/6 и H-3'. Диференцирането на сигналите им се основава на силните HMBC корелации, (4.52 ppm – 127.29 ppm) и (7.33 – 42.67 ppm), показващи взаимодействията на -CH₂ протоните с ядрата на въглеродните атоми,

С-4/6, както и взаимодействието на протоните Н-4/6 с ядрото на въглеродния атом, С-8. Симулацията на спектъра на $AA'BB'X$ системата е извършена въз основа на следните параметри - (δ_H 7.33 ppm за Н-4/6 (AA' компонент)); δ_H 7.34 ppm за Н-3/7 (BB' компонент); δ_H 7.25 (X компонент)); $J^3_{BX}=J^3_{B'X}=6.5$ Hz, $J^4_{AX}=J^4_{A'X}=3.9$ Hz, $J^4_{AA'}=1.2$ Hz, $J^4_{BB'}=4.0$ Hz, $J^3_{AB}=J^3_{A'B'}=8.5$ Hz, $J^5_{AB}=J^5_{A'B'}=0.8$ Hz). НМВС корелацията (7.34 ppm – 138.75 ppm) е индикация за силното взаимодействие между протоните Н-3/7 и ядрото на непротонирания въглероден атом, С-5.

Таблица 20. Отнасяне на 1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XIX. [1H [600.13 MHz] и ^{13}C [150.90 MHz]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	1H - 1H COSY ^b	НМВС ^b
1'	120.97	C				
2'	128.45	CH	7.97	dd(8.0, 1.4)	3', 4' ^c	1' ^c , 4', 6', 10
3'	124.77	CH	7.35 ^e	td(7.5, 1.0)	2', 4', 5' ^c	1', 4' ^c
4'	132.83	CH	7.65	m	2' ^c , 3', 5'	5' ^c , 2', 6'
5'	120.22	CH	8.39	dd(8.4, 1.0)	3' ^c , 4'	1', 3', 6' ^c , 10 ^d
6'	137.50	C				
7'(NH)			13.19	s		5', 8'
8'(C=O)	159.35	C				
9'	92.82	C				
2	127.02	CH	7.25	dt(8.6, 4.4)	3/7, 4/6 ^c	3/7 ^c
3/7	128.44	CH	7.34 ^e	m	2, 4/6	3/7, 4/6, 5
4/6	127.29	CH	7.33 ^e	m	2 ^c , 3/7	3/7, 4/6, 2, 8
5	138.75	C				
8	42.67	CH ₂	4.52	d(6.0)	9	4/6, 5, 10
9(NH)			9.58	t(6.0)	8	10
10(C=O)	168.14	C				

^a В разтвор на DMSO-*d*₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HMQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; 1H - 1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range 1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Корелациите са слаби.

^d Корелациите са изключително слаби.

^e Химичните отмествания са отнесени от НМВС спектъра.

Слабата НМВС корелация (7.35 ppm – 132.83 ppm) показва, че 7.35 ppm се отнася за сигнала на протона Н-3', взаимодействащ слабо с ядрото на въглеродния атом, С-4'. Друга слаба НМВС корелация, показваща взаимодействието между протона, Н-2, и ядрата на въглеродните атоми, С-3/7, е (7.25 ppm – 128.44 ppm).

Отнесени вибрационни спектрални данни за XIX

IR, cm⁻¹ : 3388 (ν (NH)), 3088 (ν (Csp²-H)), 3067(ν (Csp²-H)), 3029 (ν (Csp²-H)), 2942 (ν_{as} (CH₂)), 1722 (ν (C=O)), 1599 (ν (C=C)), 1588 (ν (C=C)), 1523 (ν (C=C)), 1495 (ν (C=C)), 1452 (ν (C=C)), 1435 (ν (C=C)), 762 (γ (C-H))

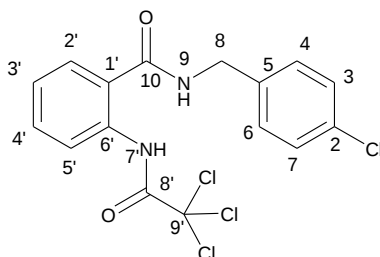
Раман, cm⁻¹ : 3068 (ν (Csp²-H)), 3046 (ν (Csp²-H)), 2946 (ν_{as} (CH₂)), 1718 (ν (C=O)), 1603 (ν (C=C)), 1586 (ν (C=C)), 1519 (ν (C=C)), 1453 (ν (C=C)), 1436 (ν (C=C)), 763 (γ (C-H))

Структурна верификация на XX

Структурата на XX е показана на Фигура 15, с номерацията на атомите, използвана единствено за спектралните отнасяния (Таблица 21).

Молекулната формула на XX е C₁₆H₁₂N₂Cl₄O₂. Протоните Н-3/7 и Н-4/6 сформират $AA'BB'$ система, продуцираща сложни мултиплети на 7.40 ppm и 7.36 ppm. ^{13}C сигналите на 128.35 ppm и 129.19 ppm, отнесени за химичноеквивалентните ядра на въглеродите, С-3/7 и С-4/6, са най-силноинтензивни. Силните НМВС корелации (7.36 ppm – 42.04 ppm) и (4.50 ppm – 129.19 ppm), показват взаимодействията на протоните, Н-4/6, и на метиленовите протони, респективно с ядрата на въглеродните атоми, С-8 и С-4/6. НМВС

корелацията (4.50 ppm – 137.79 ppm) показва взаимодействието на метиленовите протони с ядрото на непротонирания въглероден атом, C-5.



Фигура 15. Предполагаема структура на XX

Таблица 21. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XX. [^1H [600.13 MHz] и ^{13}C [150.90 MHz]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
1'	120.86	C				
2'	128.44	CH	7.96	dd(8.0, 1.3)	3', 4' ^d	4', 6', 10
3'	124.74	CH	7.35 ^e	td(7.6, 1.0)	2', 4', 5' ^d	1', 5'
4'	132.86	CH	7.66	m	2' ^d , 3', 5'	2', 6'
5'	120.24	CH	8.39	dd(8.3, 0.6)	3' ^d , 4'	1', 3'
6'	137.50	C				
7'(NH)			13.15	s		5' ^c , 8' ^c
8'(C=O)	159.32	C				
9'	92.79	C				
2	131.54	C				
3/7	128.35	CH	7.40 ^e	m	4/6	3/7, 5
4/6	129.19	CH	7.36 ^e	m	3/7	2, 4/6, 8
5	137.79	C				
8	42.04	CH ₂	4.50	d(5.9)	9	4/6, 5, 10
9(NH)			9.59	t(6.1)	8	10
10(C=O)	168.17	C				

^aВ разтвор на DMSO-*d*₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HMQC, HMBC и COSY спектрите.

^bСъкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Корелациите са слаби.

^d Корелациите са изключително слаби.

^eХимичните отмествания са отнесени от HMBC спектъра.

Другата HMBC корелация (7.36 ppm – 131.54 ppm) е индикация за взаимодействието на протоните H-4/6 с ядрото на въглеродния атом, C-2. HMBC корелациите (7.35 ppm – 120.24 ppm) и (7.35 ppm – 120.86 ppm) са резултат от мета взаимодействията на протона H-3' с ядрата на въглеродните атоми, C-5' и C-1'. Параметрите, използвани за симулация на AA'BB' спектъра с Spin Simulation са: δ_{H} 7.40 ppm за H-3/7 (AA' половина); δ_{H} 7.36 ppm за H-4/6 (BB' половина) $J_{\text{AA}'}^4 = J_{\text{BB}'}^4 = 2.0$ Hz, $J_{\text{AB}}^3 = J_{\text{A'B}'}^3 = 8.0$ Hz, $J_{\text{AB}'}^5 = J_{\text{A'B}}^5 = 0.2$ Hz.

Отнесени вибрационни спектрални данни за XX

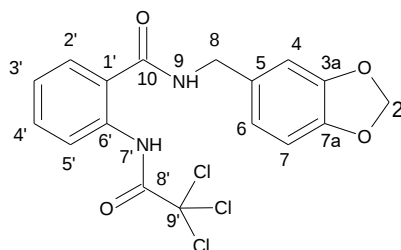
IR, cm⁻¹: 3303 ($\nu(\text{NH})$), 3196 ($\nu(\text{NH})$), 3115 ($\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$), 3072 ($\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$), 2853 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1716 ($\nu(\text{C=O})$), 1596 ($\nu(\text{C=C})$), 1588 ($\nu(\text{C=C})$), 1522($\nu(\text{C=C})$), 1493($\nu(\text{C=C})$), 1449 ($\nu(\text{C=C})$), 762 ($\gamma(\text{C-H})$)

Раман, cm⁻¹: 3070 ($\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$), 2928 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2853($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1715 ($\nu(\text{C=O})$), 1600($\nu(\text{C=C})$), 1586 ($\nu(\text{C=C})$), 1520 ($\nu(\text{C=C})$), 1449 ($\nu(\text{C=C})$), 763 ($\gamma(\text{C-H})$)

Структурна верификация на XXI

За структурата на XXI (Фигура 16) съществуват отнасяния от едномерни и двумерни ЯМР спектри, които са описани във втория дисертационен труд [1] на проф.

д.х.н. Пламен Пенчев (Химически факултет, ПУ „Паисий Хилендарски“). Въпреки това, там не е симулиран спектъра на АВХ системата, образувана от сигналите на протоните Н-4, Н-6 и Н-7, с цел да се предскажат съответните константи на взаимодействие. Забелязана е също лека неточност при отнасянето на сигналите на ядрата на въглеродните атоми, С-4 и С-7, като са разменени химичните им отмествания едно с друго.



Фигура 16. Предполагаема структура на XXI

Молекулната формула на съединението е $C_{17}H_{13}N_2Cl_3O_4$. Чрез опцията *Spin Simulation* е симулиран АВХ спектъра, като са използвани съответно следните параметри - δ_H 6.92 ppm за Н-4 ($^4J_{HH} = 1.3$ Hz, $^5J_{HH} = 0.1$ Hz), както и δ_H 6.81 ppm и δ_H 6.86 ppm за Н-6 ($^4J_{HH} = 1.3$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz) и Н-7 ($^5J_{HH} = 0.1$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz). Налична е силна COSY корелация (6.81 ppm – 6.86 ppm), която е признак, че протоните Н-6 и Н-7 са съседни (Таблица 22). Други полезни НМВС корелации са (6.81 ppm - 42.82 ppm) и (6.86 ppm – 132.92 ppm), показващи взаимодействията на протоните Н-6 и Н-7, респективно с ядрата на въглеродните атоми, С-8 и С-5.

Таблица 22. Отнасяне на 1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XXI. [1H [600.13 MHz] и ^{13}C [150.90 MHz]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	1H - 1H COSY ^b	НМВС ^b
1'	121.54	C				
2'	128.67	CH	7.94	dd(7.9, 1.3)	3', 4' ^d	1' ^d , 4', 6', 10
3'	125.24	CH	7.33	td(7.7, 1.1)	2', 4', 5' ^d	1', 5', 2' ^c , 4' ^d , 6' ^d
4'	133.13	CH	7.65	m	2' ^d , 3', 5'	5' ^c , 2', 6'
5'	120.64	CH	8.38	dd(8.2, 0.6)	3' ^d , 4'	1', 3', 6' ^c , 10 ^d
6'	137.55	C				
7'(NH)			13.17	s		
8'(C=O)	159.72	C				
9'	93.07	C				
2	101.22	CH ₂	5.98	s		3a, 7a
3a	147.60	C				
7a	146.55	C				
4	108.37	CH	6.92	m	6 ^c , 7 ^d , 8 ^c	6, 8, 7a
5	132.92	C				
6	121.05	CH	6.81	m	4 ^c , 7, 8 ^d	4, 7a, 8
7	108.45	CH	6.86	m	4 ^d , 6	3a, 5
8	42.82	CH ₂	4.41	d(6.0)	4 ^c , 6 ^d , 9	4, 6, 5, 10
9(NH)			9.50	t(6.1)	8	8 ^c , 10
10(C=O)	168.41	C				

^a В разтвор на DMSO- d_6 . Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HMQC, HMBC и COSY спектрите.

^b Съкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; 1H - 1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HMQC, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range 1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^c Корелациите са слаби.

^d Корелациите са изключително слаби.

Отнасянето на сигналите на ядрата на непротонираните въглеродни атоми, С-3a и С-7a, се базира на силните мета НМВС корелации, в които участват – (6.92 ppm – 146.55 ppm), (6.81 ppm – 146.55 ppm) и (6.86 ppm – 147.60 ppm). Сигналите на метиленовите

протони, H-2, се оказва, че имат силни HMBC корелации със сигналите на ядрата на въглеродните атоми, C-3a и C-7a – (5.98 ppm – 147.60 ppm) и (5.98 ppm – 146.55 ppm).

Отнесени вибрационни спектрални данни за XXI

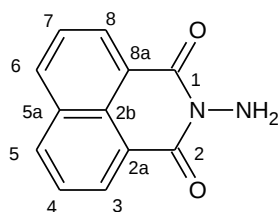
IR, cm⁻¹: 3318 (ν(NH)), 3244 (ν(NH)), 3075 (ν(Csp²-H)), 2923 (ν_{as}(CH₂)), 1718 (ν(C=O)), 1707 (ν(C=O)), 1601 (ν(C=C)), 1587 (ν(C=C)), 1518 (ν(C=C)), 1503 (ν(C=C)), 1490 (ν(C=C)), 1447 (ν(C=C)), 764 (γ(C-H))

Раман, cm⁻¹: 3076 (ν(Csp²-H)), 2942 (ν_{as}(CH₂)), 2779, 1718 (ν(C=O)), 1707 (ν(C=O)), 1599 (ν(C=C)), 1587 (ν(C=C)), 1516 (ν(C=C)), 1502 (ν(C=C)), 1448 (ν(C=C))

1.7. Производни на 2-амино-1H-бензо[d]изохинолин

Структурна верификация на XXII

Следващите две съединения са синтезирани от екипа на доцент д-р Марин Маринов (Аграрен университет-Пловдив) и сътрудници. За съединението (Фигура 17) съществуват ЯМР данни, представени в предходни две статии [6][2], но те са само от едномерни ЯМР спектри (Таблица 23).



Фигура 17. Предполагаема структура на XXII

Молекулната формула на XXII е C₁₂H₈N₂O₂. Сигналите на C-5a, C-2b и C-2a/8a са отнесени въз основа на силните мета HMBC корелации в бензеновите пръстени – (8.47 ppm – 134.46 ppm), (8.47 ppm – 125.94 ppm), (7.85 ppm – 131.21 ppm), (7.85 ppm – 121.62 ppm) и (8.42 ppm – 125.94 ppm). Единственият синглет в ¹H спектъра на 5.78 ppm е отнесен за сигнала на NH₂ протоните, за който не са открити HMBC корелации.

Таблица 23. Отнасяне на ¹H и ¹³C ЯМР спектрални данни за XXII. [¹H [500.13 MHz] и ¹³C [125.76 MHz]]^a

Атом	δ (¹³ C), ppm	DEPT ^b	δ (¹ H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	¹ H- ¹ H COSY ^b	HMBC ^b
3/8	130.75	CH	8.47	dd(7.3, 1.1)	4/7, 5/6	1/2, 4/7 ^c , 5/6, 2b, 2a/8a ^c
4/7	127.25	CH	7.85	dd(8.2, 7.3)	3/8, 5/6	1/2 ^c , 2b ^c , 5a, 2a/8a, 3/8 ^c , 5/6 ^c
5/6	134.46	CH	8.42	dd(8.3, 1.0)	3/8, 4/7	3/8, 4/7, 2b, 2a/8a ^c , 5a ^c
5a	131.21	C				
2b	125.94	C				
2a/8a	121.62	C				
4'(NH ₂)			5.78	s		
1/2(C=O)	160.46	C				

^aВ разтвор на DMSO-d₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HSQC, HMBC и COSY спектрите.

^bСъкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ¹H-¹H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ¹H-¹³C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

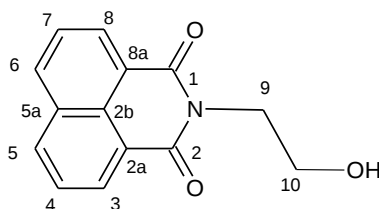
^cКорелациите са слаби.

В статия [6] са представени частично отнесени ¹H ЯМР данни за съединението, а представените ¹³C ЯМР данни не са отнесени. Същевременно в публикация [2], освен че са представени отнесени ЯМР данни само от едномерни спектри, част от дадените ¹³C ЯМР данни са и грешно отнесени. Например, химичните отмествания на сигналите,

отнесени за ядрата на някои въглеродни атоми, са следните – 134.5 ppm (C-3/8), 130.8 ppm (C-5/6), 125.9 ppm (C-5a), 122.4 ppm (C-2b), 130 ppm (C-2a/8a).

Структурна верификация на XXIII

За структурата на XXIII (Фигура 18) са намерени само частично отнесени ^1H ЯМР данни в литературата [3], като една част от тях са в добро съгласие с напълно отнесените ЯМР данни, представени в настоящата дисертация (Таблица 24).



Фигура 18. Предполагаема структура на XXIII

Таблица 24. Отнасяне на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрални данни за XXIII. [^1H [500.13 MHz] и ^{13}C [125.76 MHz]]^a

Атом	δ (^{13}C), ppm	DEPT ^b	δ (^1H), ppm	Мультиплетност (J, Hz)	^1H - ^1H COSY ^b	HMBC ^b
3/8	130.58	CH	8.44	dd(7.3, 1.0)	4/7, 5/6	1/2, 4/7, 5/6, 2b, 2a/8a ^c
4/7	127.12	CH	7.83	dd(8.1, 7.3)	3/8, 5/6	1/2 ^c , 2b ^c , 5a, 2a/8a, 3/8 ^c , 5/6 ^c
5/6	134.14	CH	8.41	dd(8.3, 0.9)	3/8, 4/7	2a/8a ^c , 3/8, 4/7, 2b, 5a ^c , 1/2 ^d
5a	131.21	C				
2b	127.33	C				
2a/8a	122.11	C				
1/2(C=O)	163.47	C				
9	41.79	CH ₂	4.14	t(6.6)	10	10, 1/2
10	57.78	CH ₂	3.62	q(6.4)	9, OH	9
OH			4.81	t(6.0)	10	9, 10

^aВ разтвор на DMSO-*d*₆. Всички спектрални отнасяния са в съгласие с HSQC, HMBC и COSY спектрите.

^bСъкращения: DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer spectrum; ^1H - ^1H COSY – proton-proton homonuclear correlation spectrum; HSQC, Heteronuclear Single Quantum Correlation experiment; HMBC, Long range ^1H - ^{13}C Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment.

^cКорелациите са слаби.

^dКорелациите са изключително слаби.

Молекулната формула на XXIII е C₁₄H₁₁NO₃. HSQC корелациите, (4.14 ppm - 41.79 ppm) и (3.62 ppm - 57.78 ppm) (Таблица 24), заедно с мултиплетностите на ^1H сигналите на 4.14 ppm (триплет) и 3.62 ppm (квартет) показват, че 4.14 ppm и 41.79 ppm се отнасят респективно за ^1H и ^{13}C сигналите на C⁹H₂, а 3.62 ppm и 57.78 ppm – за ^1H и ^{13}C сигналите на C¹⁰H₂. Изводите са подкрепени от COSY корелацията, (3.62 ppm – 4.81 ppm), както и от силната HMBC корелация, (4.14 ppm – 163.47 ppm).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литературата е обогатена с напълно отнесени ЯМР и частично отнесени вибрационни данни, за 23 органични съединения, от които 3-[(4-флуорофенил)метилен]-1*H*,3*H*-нафто[1,8-*cd*]-пиран-1-он, комплексите на Au(III) и Cu(II) и диспироимидазолидиновите производни са нови, съгласно справката в научната периодика и в базата данни на PubChem.

Базата данни NMRShiftDB е обогатена със структурите на флуоренилспирохидантоините и нафтопираноните, наред с отнесените за тях ^1H и ^{13}C химични отмествания и ^1H мултиплетности.

Коригирани са грешки при отнасянето на ЯМР данни, представени в предишни публикации на други автори, за четири от органичните структури (5'-

оксоспиро(флуорен-9,4'-имидазолидин)-2'-тион, 2,4-дитиоурацил, N-[(2H-1,3-бензодиоксол-5-ил)метил]-2-(2,2,2-трихлороацетамидо)бензамид, 2-амино-1H-бензо[d]изохинолин-1,3(2H)-дион), включени в дисертацията.

НАУЧНИ И НАУЧНОПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Обогаляване на литературата с напълно отнесени ЯМР и частично отнесени вибрационни данни за различни класове органични съединения;
2. Коригиране на грешки при предходно публикувани и отнесени ЯМР за четири от органичните структури, включени в дисертацията;
3. Обогаляване на базата данни NMRShiftDB със структурите на флуоренилспирохидантоините и нафтопираноните и с една част от отнесените за тях ^1H и ^{13}C ЯМР данни.

Връзките между приносите, задачите на изследването, мястото на описание в дисертационния труд и публикации по темата на изследването са показани в Таблица 25:

Таблица 25. Приноси, задачи, публикации и мястото им в дисертационния труд

Принос	Задачи	Раздел от дисертацията	Публикации	Доклади
Принос 1	1-10	3	1-4	1
Принос 2	1,3,6,7	3	2, 4	
Принос 3	1,2,11	3	1, 3	

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

- [1] Marinov.M., Stoitsov, D., Frenkeva, M., Marinova, P., Penchev, P., Stoyanov, N., A complete ^1H and ^{13}C NMR data assignment for two substituted fluorenylspirohydantoin, Bulgarian Chemical Communications, Vol. 56, Special Issue D, 2024, pp. 67-72, <https://doi.org/10.34049/bcc.56.D.S1P28>
- [2] Marinova, P., Stoitsov, D., Burdzhiev, N., Tsoneva, S., Blazheva, D, Slavchev, A., Varbanova, E., Penchev, P., Investigation of the Complexation Activity of 2,4-Dithiouracil with Au(III) and Cu(II) and Biological Activity of the Newly Formed Complexes; Applied Sciences, Vol. 14, No. 15, 2024, <https://doi.org/10.3390/app14156601>
- [3] Stoitsov, D., Marinov, M., Penchev, P., Frenkeva, M., Stoyanov, N., A Complete ^1H and ^{13}C NMR Data Assignment for Three 3-[Substituted methyldene]-1H,3H-naphtho-[1,8-cd]-pyran-1-ones, Crystals, Vol. 14, No. 10, 2024, pp. 871, <https://doi.org/10.3390/cryst14100871>
- [4] Stoitsov, D., Marinov, M., Penchev, P., Marinova, P., Stoyanov, N., 5'-Oxospiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2'-thione; Molbank, Vol. 2024, No. 3, 2024, M1864, <https://doi.org/10.3390/M1864>

УЧАСТИЕ В КОНФЕРЕНЦИИ

- [1] Marinov, M., Stoitsov, D., Frenkeva, M., Marinova, P., Penchev, P., Stoyanov, N., A complete ^1H and ^{13}C NMR data assignment for two substituted fluorenylspirohydantoin, 12th Chemistry Conference, 13-14 October 2023, Plovdiv

УЧАСТИЕ В ПРОЕКТИ

- [1] „Интердисциплинарни приложения на ЯМР спектроскопията – Д23-2-ХФ-013“, Източник на финансиране: European Union - NextGenerationEU, through the National Recovery and Resilience Plan of the Republic of Bulgaria, project DUECOS BG-RRP-2.004-0001-C01, Период на изпълнение: 01.11.2023 г. – 01.11.2025 г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Изказвам благодарности към:

- научните ми ръководители - проф. д.х.н. Пламен Пенчев и доц. д-р Марин Маринов, за оказаната подкрепа и съвместна работа по време на докторантурата, за предоставените органични съединения, ЯМР и вибрационни спектри, както и за всички отправени препоръки и забележки с цел повишаване на качеството на дисертационния труд;
- доц. д-р Петя Маринова за сътрудничеството, синтеза и предоставянето на комплексите на Au(III) и Cu(II);
- доц. д-р Жан Петров за синтеза на бензамидовите производни;
- всички останали съавтори, допринесли за публикуването на статиите по темата на дисертацията.

ЛИТЕРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ

- [1] Пенчев, П., КОМПЮТЪРНА ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА МОЛЕКУЛНИ СПЕКТРИ, С ЦЕЛ РАЗКРИВАНЕ НА СТРУКТУРАТА НА ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ, Дисертация за научна степен „доктор на науките“, 2016
- [2] Al-Salahi, R., Marzouk, M., Synthesis of novel 2-amino-benzo [de] isoquinolin-1,3-dione derivatives. Asian Journal of Chemistry, Vol. 26, No.7, 2014, pp. 2166-2172, <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.16848>
- [3] Bhatt, Y., Kumari, P., Sunil, D., Rao, S. A., Shetty, P., Kagatkar, S., The impact of naphthalimide derivative on the mitigation of mild steel corrosion in sulfamic acid medium: experimental and theoretical insights, Chemical Papers, Vol. 75, 2021, pp. 3831-3845, <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01608-9>
- [4] Breitmaier, E., Structure Elucidation By NMR in Organic Chemistry: A Practical Guide, John Wiley & Sons, 2002, ISBN: 0-470-85006-X
- [5] Kleinpeter, E., Quantification and Visualization of the Anisotropy Effect in NMR Spectroscopy by Through-Space NMR Shieldings. Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 82, 2014, pp. 115-166, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800184-4.00003-5>
- [6] Marinov, M., Kostova, I., Naydenova, E., Stoyanov, N., Synthesis and antimicrobial activity of 1, 8-naphthalimide derivatives of nalidixic acid, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Vol. 54, No. 6, 2019, pp. 1146-1156.
- [7] Marinov, M., Stoitsov, D., Frenkeva, M., Marinova, P., Penchev, P., Stoyanov, N., A complete ¹H and ¹³C NMR data assignment for two substituted fluorenylspirohydantoin, Bulgarian Chemical Communications, Vol. 56, Special Issue D, 2024, pp. 67-72, <https://doi.org/10.34049/bcc.56.D.S1P28>
- [8] Marinova, P., Marinov, M., Kazakova, M., Feodorova, Y., Penchev, P., Sarafian, V., Stoyanov, N., Synthesis and in vitro activity of platinum (II) complexes of two fluorenylspirohydantoin against a human tumour cell line, Biotechnology & Biotechnological Equipment, Vol. 28, No. 2, 2014, pp. 316-321, <https://doi.org/10.1080/13102818.2014.910363>

- [9] Marinova, P., Stoitsov, D., Burdzhiev, N., Tsoneva, S., Blazheva, D., Slavchev, A., Varbanova, E., Penchev, P., Investigation of the Complexation Activity of 2,4-Dithiouracil with Au(III) and Cu(II) and Biological Activity of the Newly Formed Complexes; Applied Sciences, Vol. 14, No. 15, 2024, <https://doi.org/10.3390/app14156601>
- [10] Nguyen, T.K.P.; Nguyen, K.P.P.; Kamounah, F.S.; Zhang, W.; Hansen, P.E., NMR of a series of novel hydroxyflavothiones. Magnetic Resonance in Chemistry, Vol. 47, No. 12, 2009, pp. 1043–1054, <https://doi.org/10.1002/mrc.2510>
- [11] Novakov, I.A., Orlinson, B.S., Navrotskii, M.B., Desulfurization of 2-Thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-4-ones with oxiranes and 2-Haloacetonitriles, Russian Journal of Organic Chemistry, 2005, Vol. 41, pp. 607–609, <https://doi.org/10.1007/s11178-005-0211-1>
- [12] Penchev, P., Petrov, J., Vibration spectra of 2-[trichloroacetyl]amino]benzamide and a partial assignment of the vibrational bands, Plovdiv University “Paisii Hilendarski” – Bulgaria Scientific Papers, Vol.37, No.5, 2010, pp. 55-58.
- [13] Petrov, J.S., Andreev, G.N., Synthesis of 2,4(1*H*,3*H*)-Quinazolinedione and 3-Substituted 2,4(1*H*,3*H*)-Quinazolinediones, Organic Preparation and Procedures International, Vol. 37, No.6, 2005, pp. 560-565, <https://doi.org/10.1080/00304940509354986>
- [14] Shaikh, M.N.; Al-Maythaly, B.A.; Wazeer, M.I.M.; Isab, A.A. Complexations of 2-thiouracil and 2,4-dithiouracil with Cd(SeCN)₂ and Hg(SeCN)₂: NMR and anti-bacterial activity studies. Journal of Spectroscopy, Vol. 25, No. 3-4, 2011, pp. 187–195, <https://doi.org/10.3233/SPE-2011-0503>
- [15] Steinbeck, C., Krause, S., Kuhn, S., NMRShiftDBConstructing a Free Chemical Information System with Open-Source Components. Journal of Chemical Information and Modeling, Vol. 43, No.6, 2003, pp. 1733–1739, <https://doi.org/10.1021/ci0341363>
- [16] Steinbeck, C., Kuhn, S., NMRShiftDB—compound identification and structure elucidation support through a free community-built web database, Phytochemistry, Vol. 65, No. 19, 2004, pp. 2711–2717, <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.08.027>
- [17] Stoitsov, D., Marinov, M., Penchev, P., Frenkeva, M., Stoyanov, N., A Complete ¹H and ¹³C NMR Data Assignment for Three 3-[Substituted methylidene]-1*H*,3*H*-naphtho-[1,8-*cd*]-pyran-1-ones, Crystals, Vol. 14, No. 10, 2024, pp. 871, <https://doi.org/10.3390/cryst14100871>
- [18] Stoitsov, D., Marinov, M., Penchev, P., Marinova, P., Stoyanov, N., 5'-Oxospiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2'-thione; Molbank, Vol. 2024, No. 3, 2024, M1864, <https://doi.org/10.3390/M1864>