

УДК 539.28:541.62:547.32:547.36:547.31

Т. ПЕХК, Х. РАНГ, В. ЧЕРНЫШЕВ,
А. ЭРМ, К. ЛЭЭТС

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР¹³С ДЛЯ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

Т. ПЕХК, Х. РАНГ, В. ТСЕРНОСОВ, А. ЭРМ, К. ЛААТС. SÜSINIIG-TMR-SPEKTROSKOPIA
KASUTAMINE TELOMERISATSIOONIPRODUKTIDE STRUKTUURI ANALÜÜSIS

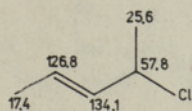
Т. ПЕХК, Х. РАНГ, В. ЧЕРНОШОВ, А. ЭРМ, К. ЛААТС. APPLICATION OF THE CARBON
NMR SPECTROSCOPY IN THE STRUCTURE ANALYSIS OF TELOMERISATION
PRODUCTS

Присоединение алкенов к ненасыщенным хлоридам часто происходит в нескольких направлениях, при этом определение состава образующихся продуктов представляет довольно серьезную аналитическую проблему. Спектроскопия ЯМР¹³С во многих случаях является наиболее эффективным методом определения структуры получаемых продуктов.

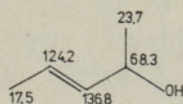
Исследование продуктов теломеризации ненасыщенных хлоридов 2-хлор-транс-3-пентена и 1-хлор-3-метил-2-бутена с различными алкенами дало нам возможность определить структуры многих продуктов реакций, а также строение спиртов, ацетатов и углеводов, получаемых из теломеризатов. В случае более сложных исходных таксогенов и телогенов опорными для определения структуры теломеризатов являются химические сдвиги идентифицированных соединений, поэтому последние представляют и более общий интерес.

Спектры ЯМР¹³С сняты на спектрометре WH-90. Для отнесения химических сдвигов использованы также спектры, снятые в режиме с ненасыщенным полем Н₂. Широкое использование принципа структурной аддитивности на базе модельных олефинов [1], спиртов, ацетатов и хлоридов [2] позволило отнести сигналы во всех исследованных соединениях. Так как соединения представляли собой смеси, во многих случаях определение химических сдвигов каждого из них осуществлялось из их смесей. Химические сдвиги измерялись относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана. На рисунке приведены химические сдвиги ядер ¹³С в некоторых ненасыщенных хлоридах, спиртах, ацетатах и диеновых углеводородах.

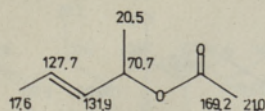
Для сравнения даны также химические сдвиги ненасыщенных хлоридов, спиртов и их ацетатов с пятью и шестью углеродными атомами. Большие различия в экранировании ненасыщенных атомов углерода в аллильных спиртах и ацетатах объясняются полярными силами [3]. При



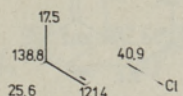
(1)



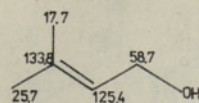
(2)



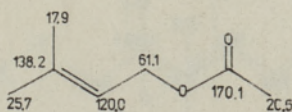
(3)



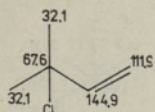
(4)



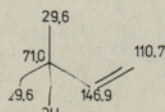
(5)



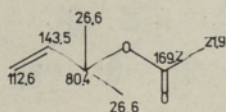
(6)



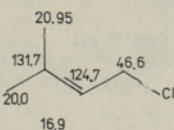
(7)



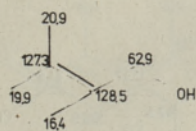
(8)



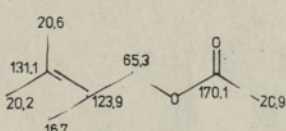
(9)



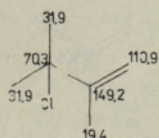
(10)



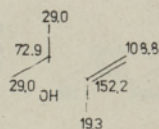
(11)



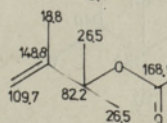
(12)



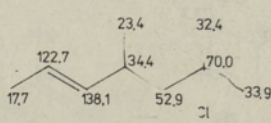
(13)



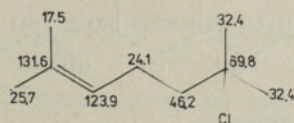
(14)



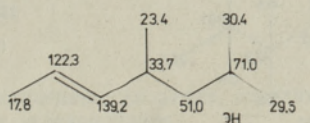
(15)



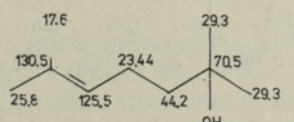
(16)



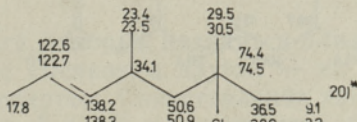
(17)



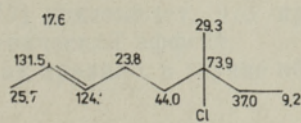
(18)



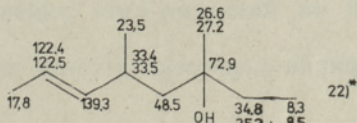
(19)



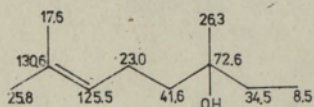
(20)*



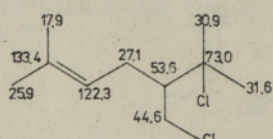
(21)



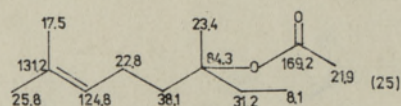
(22)*



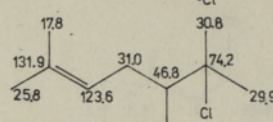
(23)



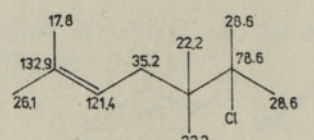
(24)



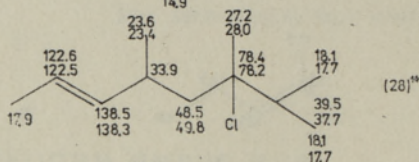
(25)



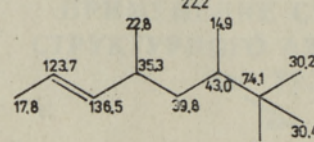
(26)



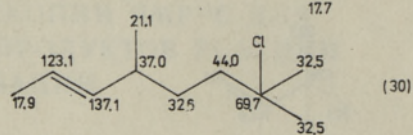
(27)



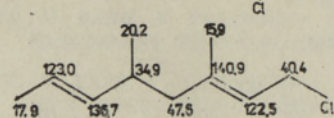
(28)*



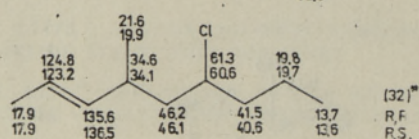
(29)



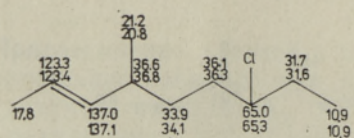
(30)



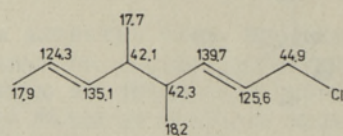
(31)



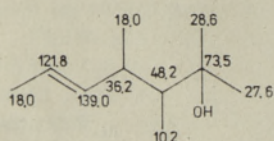
(32)*

R, F
R, S.

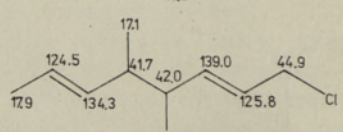
(33)*



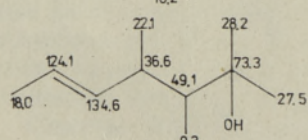
(34)*

R, S;
S, R.

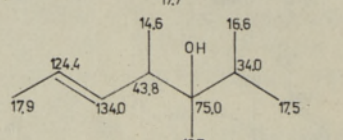
(35)*

R, R;
S, S.

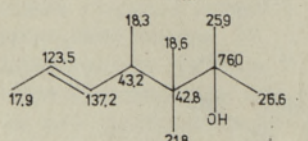
(36)

R, R;
S, S.

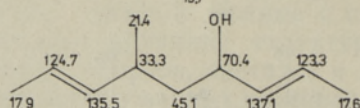
(37)*

R, S;
S, R.

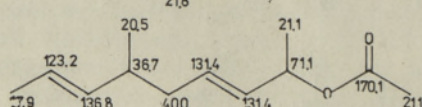
(38)



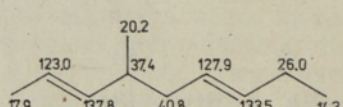
(39)



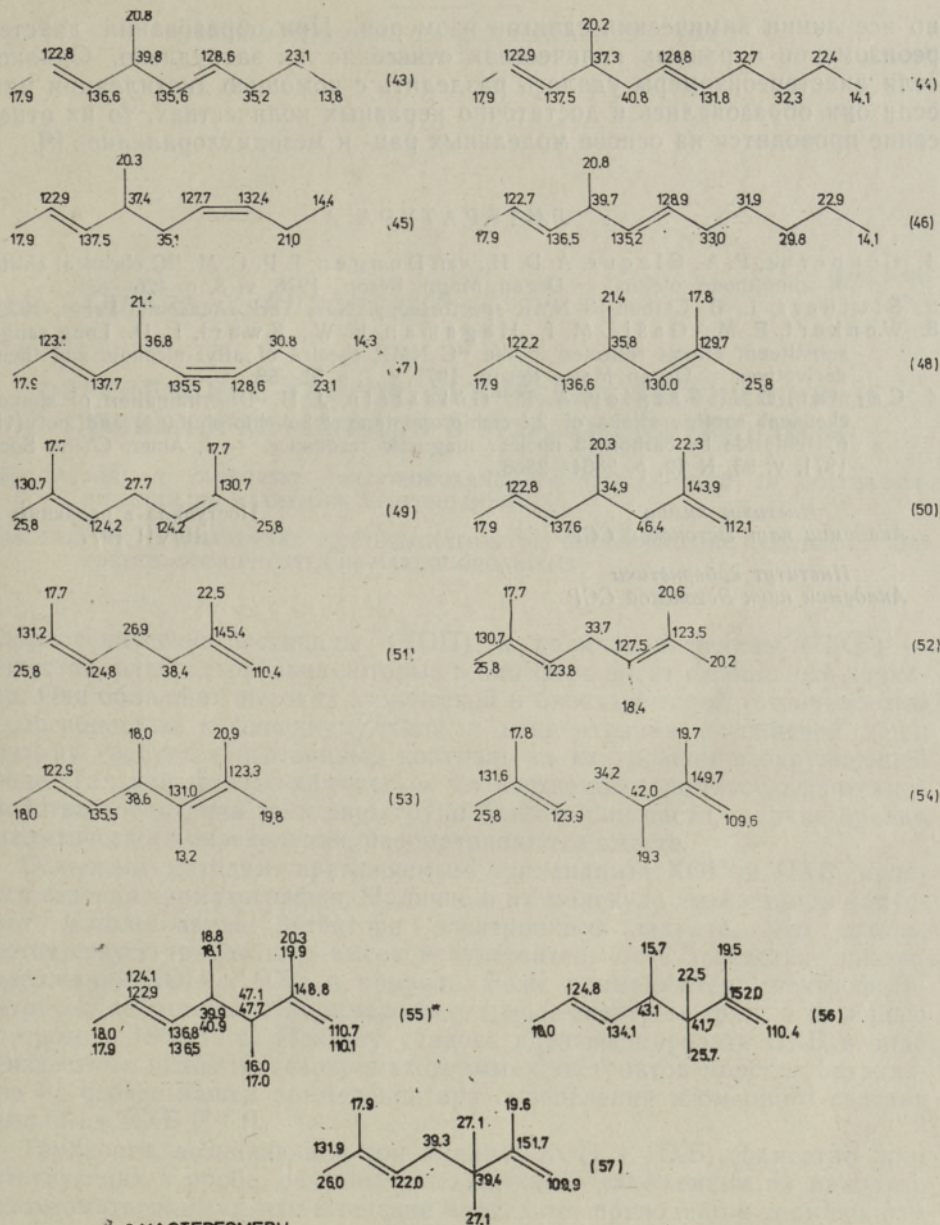
(40)



(41)



(42)



ДИАСТЕРЕОМЕРЫ

Химические сдвиги ядер ^{13}C в ненасыщенных хлоридах, спиртах, ацетатах и диеновых углеводородах.

этом один ненасыщенный атом ацетата, который находится ближе к кислороду, сдвинут на ~ 5 м. д. в более высокое, а другой — на 4 м. д. в более слабое поле, по сравнению со спиртом. Сопоставление химических сдвигов аллильных спиртов (рисунок, 8 и 14) и их ацетатов (рисунок, 9 и 15) показывает, что при объяснении этих различий не исключен и стерический эффект.

Как правило, в случае образования диастереоизомеров видны отдель-

но все линии химических сдвигов изомеров. При образовании диастереоизомеров в равных количествах отнесение их затруднено. Однако, если диастереоизомеры удалось разделить с помощью дистилляции или если они образовались в достаточно неравных количествах, то их отнесение проводится на основе модельных рац- и мезодихлоралканов [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Couperus, P. A., Claque, A. D. H., van Dongen, I. P. C. M. ^{13}C chemical shifts of some model olefins. — *Organ. Magn. Reson.*, 1976, v. 8, p. 426—431.
2. Stothers, L. B. *Carbon-13 NMR spectroscopy*. New York, Academic Press, 1972.
3. Wenkert, E. M., Gašić, M. I., Hagaman, E. W., Kwart, L. D. Long range substituent effects reflected in the ^{13}C NMR spectra of allyl alcohols and their derivatives. — *Organ. Magn. Reson.*, 1975, v. 7, p. 51—53.
4. Carman, C. J., Tarpley, A. R., Goldstein, J. H. Discrimination of stereochemical configurations of 2,4-dichloropentane, 2,3-dichlorobutane, and poly(vinyl)chloride by carbon-13 nuclear magnetic resonance. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, N 12, p. 2864—2868.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/VII 1977

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР