

Т. ПЕХК, В. ЧЕРНЫШЕВ, Т. ВЯЛИМЯЕ,
Х. РАНГ, К. ЛЭЭТС

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{13}C ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ И КОНФИГУРАЦИИ ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРОВ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

Присоединение арилзамещенных этена (фенилэтен, *m*-, *p*-метилфенилэтен) к 2-хлор-*транс*-3-пентену, 1-хлор-3-метил-2-бутену [1, 2] и 2-хлор-4-метил-3-пентену происходит в одном направлении. С помощью спектров ЯМР ^{13}C определено, что образуются нормальные продукты реакции по правилу Марковникова. Из моноаддуктов были получены также спирты, ацетаты и кетоны [1, 2, 3] — душистые вещества.

По химическим сдвигам модельных олефинов [4], спиртов, ацетатов, кетонов и хлоридов [5] отнесены сигналы к углеродным атомам во всех исследованных соединениях. Сигналы от бензольного кольца определены по хлоралкилбензолам и алкилбензолам [6]. Во многих случаях химические сдвиги стереоизомеров определялись из их смесей. На рисунке приведены химические сдвиги ядер ^{13}C (δтмс) полученных ненасыщенных хлоридов, спиртов, ацетатов и кетонов. В случаях, когда образование диастереоизомеров исключено (рисунок, 10—15), доказательство структуры не вызывает трудностей.

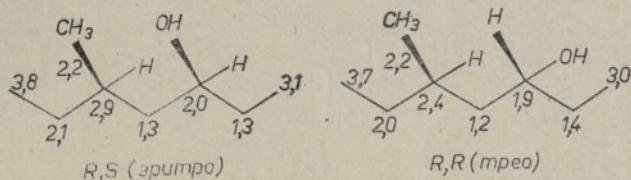
Оказывается, принцип структурной аддитивности можно использовать и для отнесения диастереоизомеров, в которых асимметричные атомы углерода разделены метиленовой группой. При этом использовалась корреляция химических сдвигов стереоизомерных соединений, близких по структуре.

Для обозначения стереоизомеров использована общепринятая *R, S*-номенклатура. Для краткости обозначения соединений обычно опускали один из энантиомеров, имея в виду, что свойства *R, S*-изомера относятся и к *S, R*-изомеру, так же как свойства *R, R*-изомера относятся и к *S, S*-изомеру. Изомеры с одинаковой конфигурацией хиральных центров (*RR, SS*) названы также *трео*-изомерами, а с разной конфигурацией (*RS, SR*) *эритро*-изомерами. Далее будет видно, что отнесение изомеров к *эритро*- и *трео*-ряду по правилам старшинства заместителей — лишь формальный прием и в этом случае нередко замена одного заместителя приводит к соответствию химических сдвигов *эритро*-изомера одной пары с химическими сдвигами *трео*-изомера другой пары.

В качестве базиса отнесения изомеров использовались химические сдвиги изомерных *эритро*- и *трео*-5-метил-3-гептанолов (1). Отнесение изомеров и химических сдвигов в этом случае сделано на основе общих представлений конформационного анализа, времен спин-решеточной релаксации атомов углерода (T_1) и расчета химических сдвигов изомеров на ЭВМ.

Концентрации изомеров (1) в смеси несколько различаются (6:5), что позволяет отнести линии к двум изомерам,

На основе времен спин-решеточной релаксации ядер углерода легко отнести близкие химические сдвиги С-1, С-7 и С-2, С-6, так как T_1 от С-1 и С-2 должны быть меньше, чем T_1 от С-6 и С-7 из-за эффектов сегментальной подвижности в спиртах [7]. Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что в R,R -изомере стерические взаимодействия несколько слабее, чем в R,S -изомере. Это должно обусловить более короткие T_1 соответствующих атомов углерода в R,R -изомере:

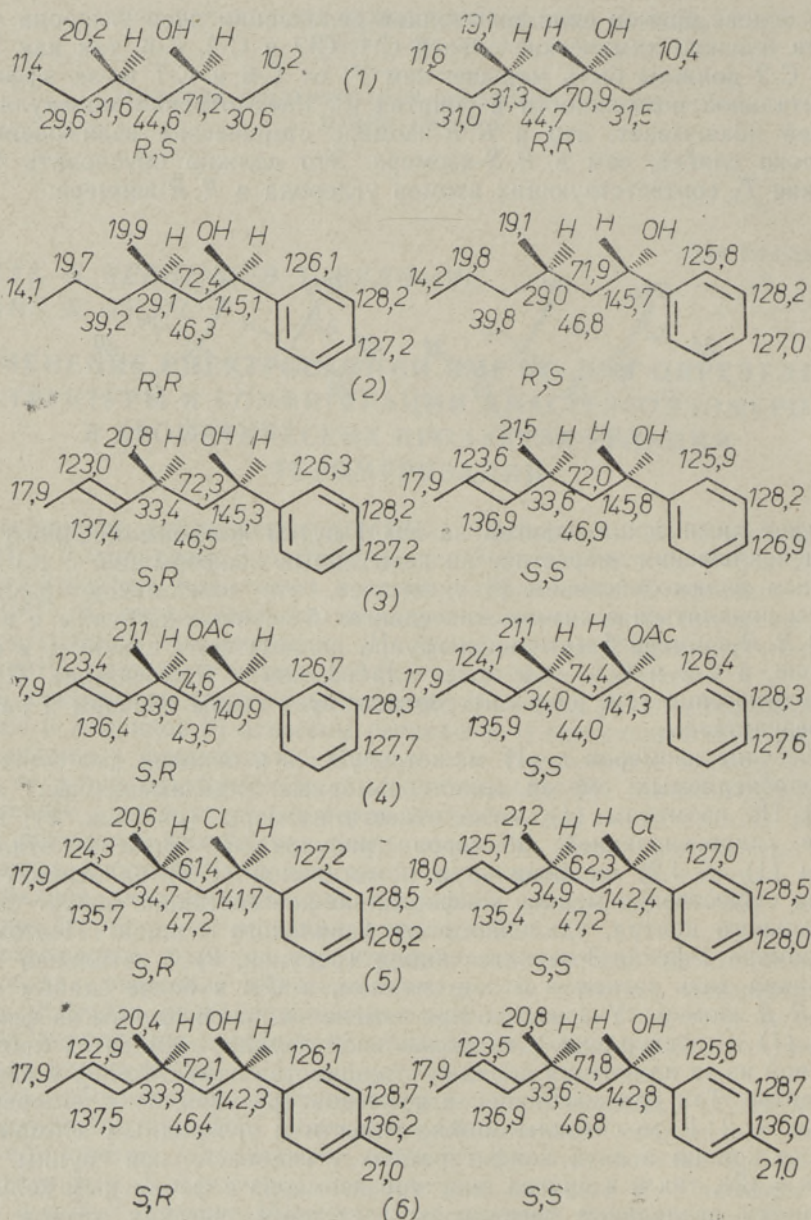


Расчет химических сдвигов на ЭВМ путем конформационного анализа и исключения энергетически невыгодных конформаций с 1,3-диаксиальным взаимодействием [8] указывает, что наибольшие различия должны появляться в химических сдвигах 5-метильной группы и в С-2, С-6. В R,R -изомере 5-метильная группа должна быть сдвинута в сильное поле, а С-2 и С-6 — в более слабое, чем в R,S -изомере. Приведенное отнесение (см. рисунок) соответствует таким образом и расчетным результатам.

Отнесение изомеров в (1) может служить и основой для отнесения трудноразделяемых смесей диастереомерных β -дизамещенных алканов [9]. По изомерам (1) легко отнести изомеры (рисунок, 2), полученные гидрогенизацией изомеров (рисунок, 3). Замена этильной группы (1) (С-1,2) на фенильную и метильной (С-7) на этильную не должна существенно менять конформационное состояние вокруг связей у хирального центра, удаленного от фенильного кольца. Поэтому в R,S -изомере 1-фенил-3-метилгексанола (рисунок, 2) 3-метильная группа должна дать сигнал в более сильном, а С-4 в более слабом поле, чем в R,R -изомере. Учтено, что при замене этильной группы на фенильную в (1) конфигурация у гидроксильной группы становится противоположной из-за изменения порядка старшинства заместителей в хиральном центре. Так как соотношение изомеров (рисунок, 2) в измеренном образце $\sim 2:1$, то сигналы можно отнести к углеродным атомам фенильного кольца в двух конфигурациях у гидроксильной группы.

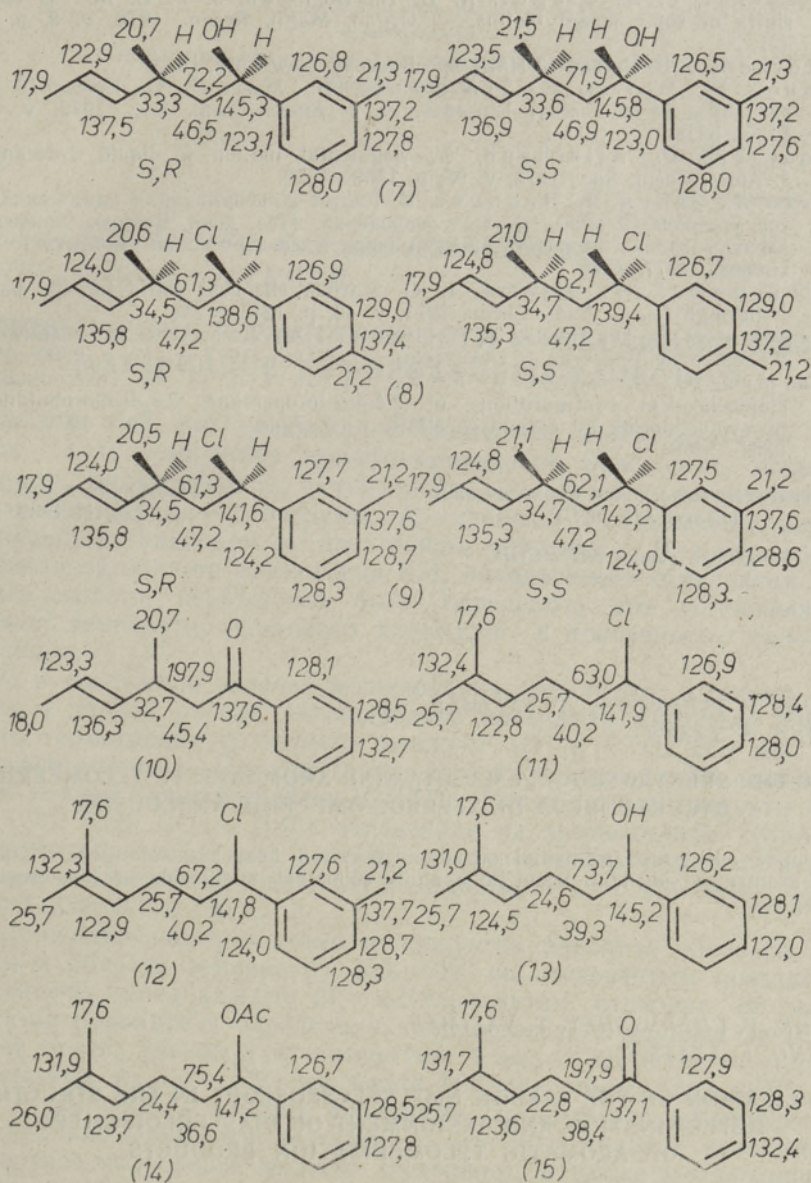
Как в (2), так и в других диастереоизомерах с фенильным кольцом, появляются раздельные сигналы от всех ароматических атомов углерода изомеров за исключением m -углеродных. Равенство химических сдвигов m -углеродных атомов в изомерах позволяет сделать вывод, что неравенство экранирования остальных, а в особенности n -углеродных атомов, связано с различными стерическими влияниями на гиперконъюгацию в изомерах. Различие в экранировании n -углеродных атомов до 0,3 м. д. в диастереоизомерах при изменении конфигурации через 6 связей — весьма уникальное явление.

За основу отнесения изомеров (рисунок, 3) приняты определенные конфигурации изомеров (рисунок, 2). Учтено, что замена пропильной группы на пропенильную несущественно отражается на сдвигах фенильных колец в изомерах. Следовательно, химические сдвиги ароматического цикла *трео*-изомера (2) и *эритро*-изомера (3) должны иметь близкие величины. В ацетатах изомеров (3) (изомеры (4)) относительные химические сдвиги соответствующих атомов углерода не меняются, как и следовало ожидать.



Сравнение химических сдвигов изомерных хлоридов (5) с (3) позволяет отнести *трео*- и *эритро*-изомеры по одинаковым регулярностям в химических сдвигах соответствующих атомов изомеров. По отнесению изомеров (5) получается противоположное определение изомеров 6-хлор-4-метил-2-*транс*-нонена [10], сделанное путем сравнения с изомерами 2,4-дихлорпентанов [11].

Введение метильной группы в *м*- или *п*-положение бензольного кольца дает одинаковый эффект для обоих изомеров, поэтому в данном случае отнесение *трео*- и *эритро*-изомеров (рисунок, 6—9) легко делается на основе изомеров без метильных заместителей в ароматическом кольце. Вышеприведенные данные наглядно показывают возможности анализа трудноразделимых смесей алифатических диастереоизомеров с двумя хиральными центрами, разделенных метиленовой группой.



Химические сдвиги ядер ^{13}C в ароматических хлоридах, спиртах, ацетатах и кетонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Ранг Х. А. Способ получения ароматических кетонов. Авт. свид. СССР № 574434.
2. Чернышев В. О., Ранг Х. А., Лээтс К. В. 3-Метил-1-фенил-4-гексен-1-оны в качестве душистых веществ. Авт. свид. СССР № 721402.
3. Ранг Х. К., Чернышев В. О., Эрм А. Ю., Пехк Т. И., Лээтс К. В. 3-Метил-1-фенил- (или метилфенил)-4-гексенолы и их ацетаты в качестве душистых веществ. Авт. свид. СССР № 685658.

4. Couperus, P. A., Clague, A. D. H., Dongen, J. P. C. M. ^{13}C chemical shifts of some model olefins. — *Organ. Magn. Reson.*, 1976, v. 8, p. 426—431.
5. Stothers, J. B. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. New York, 1972.
6. Lauer, D., Motell, E., Trafficante, D., Maciel, G. Carbon-13 chemical shifts in monoalkyl benzenes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 5335—5338.
7. Doddrell, D., Allerhand, A. Segmental motion in liquid 1-decanol. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 93, p. 1558—1559.
8. Пехк Т., Салум В., Липпмаа Э. Расчет конформаций и химических сдвигов углерода-13 алифатических соединений. (Тез. докл. Всесоюз. конференции «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул»). Новосибирск, 1977, с. 66.
9. Lindeman, L. P., Adams, I. Q. Carbon chemical shifts for the paraffins through C_9 . — *Anal. Chem.*, 1971, v. 43, p. 1245—1253.
10. Чернышев В. О., Пехк Т. И., Ранг Х. А., Лээтс К. В. Теломеризация 2-хлор-транс-3-пентена с 1-пентеном. — *ЖОрХ*, 1977, т. 13, с. 2300—2304.
11. Carman, C. J., Tarpley, A. R., Goldstein, J. H. Discrimination of stereochemical configurations of 2,4-dichloropentane, 2,3-dichlorobutane and polyvinylchloride by carbon-13 NMR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 2864—2868.

*Институт химической и биологической
физики АН ЭССР*

Поступила в редакцию
25/III 1982

Институт химии АН ЭССР

*T. PEHK, V. TERNÖSEV, T. VALIMAE,
H. RANG, K. LAATS*

^{13}C -TMR-SPEKTROSKOPIA KASUTAMINE AROMAATSETE TELOMEERIDE STRUKTUURI JA DIASTEREISOOMEERIDE ÄNALÜÜSIKS

Struktuurse aditiivsuse printsiibil on identifitseeritud telomerisatsioonireaktsioonil saadavad aromaatsed ühendid. Spektrite analüüs võimaldab analüüsida ka diastereoisomeeride segusid.

*T. PEHK, V. CHERNYSHEV, T. VALIMAE,
H. RANG, K. LAATS*

APPLICATION OF THE CARBON NMR SPECTROSCOPY IN THE STRUCTURE, DETERMINATION AND ASSIGNMENT OF DIASTEREISOMERS OF AROMATIC TELOMERIZATION PRODUCTS

The aromatic products from the telomerization reaction are analyzed on the basis of the structural additivity principle. This principle is also used for the assignment of aliphatic diastereoisomers, in which chiral centers are separated by a methylene group.