

Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIKKED ALITSÜKLILISTES ÜHENDITES

Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF ALICYCLIC COMPOUNDS

Бурке и Лаутербур [1] измеряли химические сдвиги C^{13} во всех циклоалканах до циклогептадекана; в работах [3, 4] изучены некоторые насыщенные гетероциклические соединения. Исследованию сложных спектров монорезонанса C^{13} замещенных и ненасыщенных соединений, состоящих из многих перекрывающихся мультиплетов, посвящено сравнительно мало работ. Данные о химических сдвигах неопределенных углеродных атомов в некоторых циклоалканах приведены в [2, 5-7]; сдвиги карбонильных групп моноциклических насыщенных кетонов изучались в работах [8, 15]. Насыщенные углеродные атомы в этих исследованиях не рассматривались.

Единственным методом получения от сложных соединений спектров C^{13} , пригодных для интерпретации, является двойной резонанс. Регистрация спектров двойного резонанса на обычных спектрометрах, использующих развертку поля, — очень трудоемкий процесс [24]. Применение развертки измерительной частоты [2] позволяет полностью развязать все протоны метиленовых групп лишь однократной (или максимально двукратной) перестройкой возмущающей частоты во время съемки спектра. Спектры C^{13} исследованных соединений были сняты на частоте 15,1 Мгц с помощью ЯМДР-спектрометра, описанного ранее [2]. Почти исключительно применялись спектры абсорбции; разрешение и точность измерения химического сдвига от внешнего стандарта сероуглерода δ_{CS_2} порядка 0,4 м. д. Результаты измерений приведены в таблице.

Нами было показано [16], что химические сдвиги α -углеродных атомов, соседних с двойной связью, сильно зависят от геометрической изомерии. В *цис*-изомерах *n*-алкенов наблюдаются диамагнитные и в *транс*-изомерах — парамагнитные сдвиги по сравнению с химическими сдвигами тех же атомов в соответствующем *n*-алкане. Химический сдвиг C^{13} α -метиленовых групп составляет 167,3 м. д. в *цис*-циклооктене и 157 (точнее 158,6) м. д. в *транс*-циклооктене [7], что тоже соответствует диамагнитному (*цис*) и парамагнитному (*транс*) сдвигу относительно циклооктана (165,6 м. д.; по данным [1] 165,9 м. д.).

В то время как в *n*-алканах влияние двойной связи не распространяется дальше α -метиленовой группы, в циклоалканах до C_8 включительно такое влияние распространяется на весь цикл, и разница между химическими сдвигами β - и γ -углеродных атомов превышает 3 м. д. В циклогептене и *цис*-циклооктене сдвиг α -углеродного атома больше других химических сдвигов, а в циклогексене и особенно в цикlopентене положение обратное. Очень большой парамагнитный сдвиг углеродных атомов α -метиленовых групп (161,1 м. д.) по сравнению со сдвигом цик-

Химические сдвиги $\delta_{C^{13}}$ углерода-13 циклических соединений

Соединение	Сдвиги sp^3 -атомов цикла, м. д.				Сдвиги заместителя или sp^2 -атомов цикла, м. д.				
	α	β	γ	δ	α	α литер.	β	γ	δ
Циклопентен	161,1	170,5	—	—	63,0	63,4 ^[9]	—	—	—
Циклогексен	168,1	170,0	—	—	66,5	66,3 ^[9]	—	—	—
Циклогептен	165,2	164,1	160,7	—	60,4	61,8 ^[9]	—	—	—
цис-Циклооктен	167,3	166,3	163,2	—	63,0	64,4 ^[9]	—	—	—
Метилциклопентан	158,3	158,3	167,9	—	172,8	—	—	—	—
Метилциклогексан	159,6	157,3	166,3	166,3	169,9	—	—	—	—
Этилциклогексан	153,1	159,8	166,2	166,2	162,7	—	181,6	—	—
Бутилциклогексан	155,7	159,6	166,7	166,7	155,7	—	163,8	170,0	179,2
Дициклогексил	148,8	162,4	165,8	165,8	—	—	—	—	—
Фенилциклогексан	148,4	158,9	166,1	166,5	45,5	—	66,3	65,0	67,4
Циклогексано́л	123,7*	157,8	168,8	167,5	—	—	—	—	—
транс-4-трет-Бутилцикло- гексано́л	122,1**	156,6	166,6	160,5	144,7	—	164,7	—	—
2,3-Дигидропиран	127,8	170,2	173,7	—	48,8	—	93,2	—	—
Диметиленкетал цикло- гексана	84,6	157,6	168,9	167,8	128,6	—	—	—	—
Циклопентанон	155,7	170,2	—	—	—24,4	—24,4 ^[8]	—	—	—
Циклогексанон	151,2	165,5	167,6	—	—16,2	—16,1 ^[8]	—	—	—
Циклооктанон	151,1	165,1	167,1	167,1	—22,0	—21,8 ^[8]	—	—	—
Нитроциклогексан	108,6	162,3	169,0	168,6	—	—	—	—	—
Пиперидин	145,5	165,7	167,7	—	—	—	—	—	—
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин	144,0	154,5	174,8	—	—	—	—	—	—

* 122,8 [14].

** 121,5 [14].

лопентана (167,2 м. д.) [1], так же как и все другие необычные сдвиги, может быть обусловлен влиянием двойной связи на конформацию молекулы, хотя некоторая делокализация электронов в этих сравнительно малых циклах тоже не может быть исключена.

Обычно считают, что циклогексен имеет полукресловидную конформацию [9] и угол у непредельных атомов составляет 124° [10]. Бартлет и Райс [11] оценили величину этого угла в циклопентене в 112° , исходя из плоской конформации. Однако известно, что β -углеродный атом циклопентена не находится в плоскости остальных атомов цикла. В работе [12] методами микроволновой спектроскопии найдено, что двугранный угол между плоскостями sp^2 , α - и α , β -атомов составляет $22^\circ 16'$; при использовании других данных этой работы угол у sp^2 -гибридизованного атома составит $111^\circ 30'$ — величину, очень близкую к полученной с плоской моделью. Последняя величина указывает на значительное напряжение в молекуле циклопентена. Между химическими сдвигами H^1 и C^{13} в циклических соединениях нет заметной корреляции. В отличие от углеродных сдвигов, относительный химический сдвиг протонов α -метиленовой группы всегда парамагнитен [9]. Селективная развязка этих протонов позволила однозначно определить химические сдвиги α -углеродных атомов. Сдвиги β - и γ -углеродных атомов циклооктена отнесены по аналогии с соответствующими сдвигами циклогептена, в спектре которого интенсивности этих двух спектральных линий различны. В то время как химические сдвиги непредельных протонов циклопентена и циклогексена почти равны [9], сдвиги α -углеродного атома боковой цепи напряженных 1-алкилциклопентенов всегда диамагнитны [13] по сравнению со сдвигами подобных атомов в 1-алкилциклогексенах.

Если считать, что химические сдвиги C^{13} метиленовых групп цикла определяются в основном конформацией молекул, и учитывать, что сдвиги C^{13} намного более чувствительны к конформации, чем сдвиги H^1 , то станет понятным влияние введения двойной связи на химические сдвиги удаленных углеродных атомов цикла.

Исследование алкилпроизводных циклогексана и цикlopентана показало, что влияние насыщенного заместителя не распространяется дальше замещенного атома и его непосредственных соседей.

В спектрах двойного резонанса C^{13} циклогексанола, его трет-бутилового производного и нитроциклогексана легко определяются все химические сдвиги. Сдвиги циклогексанола, приведенные в [17], завышены на 1 м. д. в результате применения вторичного стандарта — бензола.

Сравнение спектров нитроциклогексана и циклогексанолов со спектром циклогексана показывает, что сдвиги C^{13} цикла определяются не только индуктивными, но и конформационными эффектами или даже сверхсопряжением. Для циклогексанола величина $-\Delta G^\circ$ оценена в $0,25 \div 1,25$ ккал/моль [18], что соответствует преимущественной экваториальной ориентации гидроксила при $25^\circ C$ от 60 до 90%; соответствующая цифра для нитроциклогексана от 85 до 100% [19, 20]. Несмотря на отсутствие прямого 1,4-взаимодействия, в этих молекулах все же появляется чередование химических сдвигов.

В отличие от протонного спектра [21], в спектре C^{13} 2,3-дигидропирана удастся различать и относить все химические сдвиги, используя для этого аналогию со сдвигами тетрагидропирана [3] и циклогексена.

Протонный спектр пиперидина был исследован в работе [22], где не удалось установить разницы между сдвигами β - и γ -протонов. Разница между химическими сдвигами соответствующих углеродных атомов 2 м. д. В спектре 2,2,6,6-тетраметилпиперидина неожиданным является очень слабое влияние двух метильных групп на химический сдвиг α -углеродных атомов и их большое влияние на β - и γ -углеродные атомы.

Полученные нами сдвиги карбонильных углеродных атомов циклических кетонов прекрасно совпадают с данными работ [8, 15]. В отличие от замещенных полярными заместителями алифатических соединений и циклоалканов, химические сдвиги α -, β -, γ - и δ -углеродных атомов увеличиваются монотонно с расстоянием от карбонильной группы. Это может быть вызвано нарушением 1,4-взаимодействия, но тогда остается непонятным, почему этот эффект сохранялся в циклогексаноле. В циклических кетонах, так же как и в циклоалкенах, нет параллелизма между химическими сдвигами C^{13} и H^1 . В протонном спектре цикlopентанона сдвиги α - и β -протонов практически равны [9], но сдвиги углеродных атомов различаются на 15 м. д.

Интересно отметить, что химические сдвиги карбонильного углерода циклических кетонов коррелируются с объемами удерживания тех же кетонов на полярной жидкой фазе в газовой хроматографии [23].

В диметиленкатале циклогексанона сдвиги углерода указывают на существование взаимодействий, свойственных циклогексанолу и нитроциклогексану.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burke J. J., Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., **86**, 1870 (1964).
2. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
3. Maciel G. E., Savitsky G. N., J. Phys. Chem., **69**, 3925 (1965).
4. Nash C. P., Maciel G. E., J. Phys. Chem., **68**, 832 (1964).
5. Spiesecke H., Schneider W. G., Tetrahedron Lett., 468 (1961).
6. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., **68**, 1956 (1964).
7. Липпмаа Э. Т., Соколов В. И., Оливсон А. И., Паст И. О., Реутов О. А., Докл. АН ССР, **173**, 358 (1967).
8. Stothers J. B., Lauterbur P. C., Can. J. Chem., **42**, 1563 (1964).
9. Wiberg K. B., Nist B. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1226 (1961).
10. Bucourt R., Hainant D., Bull. Soc. Chim. France, 1366 (1965).
11. Bartlett P. D., Rice M. R., J. Org. Chem., **28**, 3351 (1963).

12. Rathjens G. W., J. Chem. Phys., **36**, 2401 (1962).
13. Пехк Т., Ранг С., Эйзен О., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 296 (1968).
14. Buchanan G. W., Ross D. A., Stothers J. B., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4301 (1966).
15. Marr D. H., Stothers J. B., Can. J. Chem., **45**, 225 (1967).
16. Ранг С., Липпмаа Э., Пехк Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 294 (1968).
17. Реутов О. А., Шаткина Н. С., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И., Изв. АН СССР, ОХН (1968) (в печати).
18. Eliel E. L., Angew. Chem., **77**, 784 (1965).
19. Hofman W., Stefaniak L., Urbanski T., Witkowski M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 554 (1964).
20. Feltkamp H., Franklin N. C., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1616 (1965).
21. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoolery J. N., NMR Spectra Catalog, Varian Associates, 1962.
22. Weitkamp H., Korte F., Chem. Ber., **95**, 2896 (1962).
23. Ledaal T., Tetrahedron Lett., 4397 (1967).
24. Paul E. G., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2977 (1964).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1968, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 3

С. РАНГ, Э. ЛИППМАА, Т. ПЕХК, О. ЭЙЗЕН

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 *n*-ДОДЕЦЕНОВ И *n*-ДОДЕЦИНОВ

S. RANG, E. LIPPMAA, T. PEHK, O. EISEN. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED *n*-DODETSEENID JA *n*-DODETSÜUNID

S. RANG, E. LIPPMAA, T. PEHK, O. EISEN. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF *n*-DODECENES AND *n*-DODECYNES

При исследовании спектров ядерного магнитного резонанса C^{13} непредельных соединений [1, 2] нами были замечены некоторые закономерности, общие для всех исследованных нормальных алкенов и алкинов. Выяснилось, что влияние тройной или двойной связи не распространяется дальше соседнего насыщенного углеродного атома. При этом магнитная анизотропия тройной связи приводит к диамагнитному сдвигу этих соседних атомов, а характер влияния двойной связи зависит от геометрической изомерии молекулы. Разница химических сдвигов обоих непредельных углеродных атомов кратной связи является весьма характерной и может быть использована для определения положения этой связи в нормальной цепи. Однако изученные ранее соединения (октены и октины) не позволяли определять положение, при котором химические сдвиги соседних непредельных атомов еще различимы. Для дальнейшего изучения влияния двойной и тройной связи на длинную насыщенную цепь были исследованы химические сдвиги C^{13} *n*-додеценов и *n*-додецинов.