

ЛИТЕРАТУРА

1. Rang S., Pehk T., Lippmaa E., Eisen O., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 346 (1967).
2. Lippmaa E., Rang S., Eisen O., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 351 (1967).
3. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
4. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 210 (1968).
5. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 287 (1968).

Институт химии и
Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968

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

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

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

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОВ И ЦИКЛОПЕНТЕНОВ

*T. PEHK, S. RANG, O. EISEN, E. LIPPMÄA. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED ASENDATUD
TSÜKLOHEKSEENIDES JA TSÜKLOPENTEENIDES*

*T. PEHK, S. RANG, O. EISEN, E. LIPPMÄA. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF SUBSTITUTED
CYCLOHEXENES AND CYCLOPENTENES*

Исследование протонных спектров замещенных циклогексенов показало [1], что определение всех химических сдвигов H^1 совершенно невозможно в связи с чрезмерной сложностью этих спектров. В отличие от протонных спектров, в спектрах ЯМДР C^{13} можно различать сигналы от всех углеродных атомов, однако отнесение этих линий связано с некоторыми трудностями. В алкенах [2, 4], алкинах [3, 4] и *n*-алкильных производных [5] отнесение линий облегчается благодаря быстрому затуханию влияния заместителя на насыщенную цепь и постоянству стереических эффектов. Для того чтобы выяснить, распространяются ли закономерности, установленные в отмеченных выше работах, на циклические системы, были сняты спектры абсорбции C^{13} алкилзамещенных циклогексенов и циклопентенов с применением полной развязки протонов и развертки частоты [6]. Измеренные химические сдвиги (средние из шести измерений) приведены в таблице.

Для отнесения всех этих химических сдвигов была использована аналогия со сдвигами C^{13} циклопентена, циклогексена, фенил- и циклогексилциклогексана и нескольких алкилзамещенных циклогексанов, исследованных нами в работе [7].

1-Алкилциклогексены. Так как в алкилциклогексанах заметное влияние алкильных групп распространяется только на замещенный атом и его непосредственных соседей, то можно считать, что химические сдвиги

Химические сдвиги углерода-13 δ_{CS_2} (м. д.) некоторых циклогексенов и циклопентенов

Вещество	Циклоалкеновое кольцо						Алкильный радикал			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
1-Метилциклогексен-1	59,4	71,4	167,0	169,3	169,3	162,2	169,9	—	—	—
1-Этилциклогексен-1	53,9	73,4	167,3	169,5	169,5	164,2	161,8	180,5	—	—
1- <i>n</i> -Пропилциклогексен-1	56,3	72,7	168,3	170,3	170,3	165,0	153,1	172,3	179,7	—
1- <i>n</i> -Бутилциклогексен-1	56,1	72,9	168,1	170,4	170,4	165,1	155,5	163,1	170,4	179,2
3-Метилциклогексен-1	67,1	59,7	161,1	162,8	171,3	167,6	171,3	—	—	—
3-Этилциклогексен-1	67,5	62,3	157,1	164,8	172,3	168,5	164,8	182,6	—	—
3- <i>n</i> -Бутилциклогексен-1	66,3	60,5	156,0	163,1	170,6	167,0	156,7	163,1	169,5	178,5
4-Метилциклогексен-1	66,6	66,6	158,8	164,1	161,5	167,7	170,7	—	—	—
4-Этилциклогексен-1	67,1	67,1	162,0	157,9	164,7	168,4	164,2	182,2	—	—
4- <i>n</i> -Пропилциклогексен-1	66,4	66,4	160,8	159,4	163,8	167,8	153,7	172,8	178,8	—
4- <i>n</i> -Бутилциклогексен-1	66,4	66,6	161,2	159,4	163,9	167,9	156,4	163,9	169,9	179,0
1-Этилциклопентен-1	47,4	71,2	161,1	169,4	158,4	—	169,4	181,2	—	—
1- <i>n</i> -Пропилциклопентен-1	49,7	70,4	161,4	170,2	158,7	—	160,4	172,5	179,9	—
1- <i>n</i> -Бутилциклопентен-1	48,7	70,0	160,7	170,2	158,1	—	162,7	162,7	170,6	179,3
								Бензольное или циклогексановое кольцо		
1-Фенилциклогексен-1	57,5	69,5	167,9	171,8	170,8	166,8	51,5	69,5	66,1	68,0
1-Бензилциклогексен-1*	56,3	70,4	168,1	170,6	170,6	165,3	53,6	65,5	64,7	67,8
1-Циклогексилциклогексен-1	51,4	74,8	168,1	170,2	170,2	166,6	147,5	161,6	166,3	166,3
3-Фенилциклогексен-1	66,3	63,6	152,2	161,0	172,5	168,9	47,8	66,3	66,3	68,3
3-Бензилциклогексен-1**	67,9	62,2	156,3	164,3	172,0	168,3	53,1	65,6	65,6	(64,9)
3-Циклогексилциклогексен-1	66,8	62,9	152,6	167,5	171,0	167,5	150,6	163,2	166,5	166,5

* Сдвиг метилена бензила 148,6 м. д.

** Сдвиг метилена бензила 150,7 м. д.

углеродных атомов цикла в положениях 3, 4 и 5 должны приблизительно соответствовать сдвигам α - и β -углеродных атомов циклогексена. Это позволяет отнести сдвиги всех углеродных атомов в отмеченных выше положениях.

Отнесение других спектральных линий в 1-метилциклогексене не представляет трудностей. В этиловых, *n*-пропиловых и *n*-бутиловых производных циклогексана и бензола наблюдается заметный диамагнитный сдвиг углерода цикла в положениях 2 и 6 и в β -положении боковой цепи, по-видимому в результате 1,4-взаимодействия между этими атомами [5, 7]. Такой же эффект имеется в 1-алкилциклогексенах, где диамагнитный сдвиг наблюдается даже на sp^2 -гибридизованных углеродных атомах в положении 2. С учетом этого эффекта удается отнести все остальные линии в спектрах 1-алкилциклогексенов. Несколько необычным является довольно большой диамагнитный сдвиг (около 6 м. д. от сдвига в циклогексене [7]) непредельного углеродного атома в положении 2, в то время как относительный сдвиг насыщенного углеродного атома в положении 6 является парамагнитным.

3-Алкилциклогексены. Все химические сдвиги в этих несимметричных соединениях должны в общем случае быть различными, а атомы в положениях 1, 5 и 6 должны иметь сдвиги, близкие к химическим сдвигам соответствующих атомов в циклогексене. Эксперимент подтверждает это предположение. В 3-замещенных производных, в отличие от 1-замещенных, наблюдается нормальный для алкильных производных парамагнитный сдвиг в положениях цикла 2 и 4. Из-за малой разницы сдвигов, отнесение некоторых линий 3-*n*-бутилциклогексена неоднозначное (C-3 цикла и C-1 боковой цепи, C-5 цикла и C-3 боковой цепи со сдвигами 156,0 и 156,7 м. д., 170,6 и 169,5 м. д. соответственно).

4-Алкилциклогексены. Химическим сдвигам циклогексена в данном случае соответствуют сдвиги ненасыщенных углеродных атомов и атома в положении 6. Сдвиги атомов боковой цепи весьма близки к сдвигам

соответствующих атомов в боковой цепи замещенных циклогексанов, лишь в положении 1' наблюдается относительный диамагнитный сдвиг на 1 м. д. Отнесение сдвигов С-3 и С-5 обосновано более диамагнитным сдвигом β -углеродного атома циклогексена. Сдвиги атома в положении 5 в цикле и α -углеродного атома этильной группы в 4-этилциклогексене не могут быть отнесены однозначно.

1-Алкилциклопентены. Необычные сдвиги насыщенных углеродных атомов циклопентенового кольца [7] сохраняются почти неизменными в положениях 3 и 4. Химический сдвиг sp^2 -гибридизованного углеродного атома в положении 2 диамагнитен, так же как и в 1-алкилциклогексенах. На α -углеродных атомах боковой цепи наблюдается большой диамагнитный сдвиг (около 7 м. д.) по сравнению с соответствующими сдвигами в 1-алкилциклогексенах, возможно в результате искажения нормальных валентных углов замещенного углеродного атома.

Производные циклогексена с циклическими заместителями. В 1-фенилциклогексене и в 3-фенилциклогексене наблюдается влияние бензольного кольца соответственно на положения 4 и 6 циклогексенового кольца. Такой же эффект был замечен в фенилциклогексане [7], но он отсутствует в 1-бензил- и 1-циклогексилциклогексене. В 1-замещенных бензил- и фенилциклогексенах циклогексеновое кольцо влияет на химические сдвиги углеродных атомов ароматического кольца подобно обычному влиянию алкильных заместителей [10], т. е. появляется маленький относительный диамагнитный сдвиг в *орто*- и *пара*-положениях, причем в 1-фенилциклогексене этот эффект больше, чем в фенилциклогексене.

В 1-замещенных циклогексенах наблюдается парамагнитный сдвиг в положении 6 и диамагнитный сдвиг в положении 2 циклогексенового кольца, а в 3-замещенных производных — парамагнитный сдвиг С-2,4 атомов. Циклогексеновое кольцо не влияет на химические сдвиги атомов в положениях 3, 4 и 5 циклогексанового кольца.

Замеченные эффекты могут быть связаны с конформационными факторами. Изучение реакционной способности алкилциклогексенов позволило Рикборну и Лоу [8] заключить, что внутримолекулярные влияния в этих соединениях носят в основном стерический характер. Показано также [9], что в положении 3 циклогексенового кольца преимущественной является аксиальная ориентация заместителя, а в положении 4 обе ориентации равновероятны.

В спектрах замещенных циклогексенов и циклопентенов проявляются многие закономерности, имеющие аналитическое значение и являющиеся вкладом в изучение электронной структуры и конформации ненасыщенных циклов.

1-Алкилциклогексены и 1-алкилциклопентены были изготовлены из циклогексанона и циклопентанона с помощью реакции Гриньяра и затем дегидроксилированы на CuSO_4 или Al_2O_3 ; 3-алкилциклогексены изготовлены из циклогексена селективным бромированием бромсукцинимидом в положении 3 и алкилированием реактивом Гриньяра, а 4-алкилциклогексены — из *n*-алкилфенолов гидроенизацией и термическим разложением на Al_2O_3 ацетилованных 4-алкилциклогексанолов [11, 12]. Все эти углеводороды были очищены методом препаративной газовой хроматографии на полиэтиленгликоле 4000 и твине 80 [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Липпмаа Э., Ранг С., Эйзен О., Пускар Ю., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 4, 615 (1966).
2. Lippmaa E., Rang S., Eisen O., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 351 (1967).
3. Rang S., Pehk T., Lippmaa E., Eisen O., Изв. АН ЭССР, Хим. геол., **16**, № 4, 346 (1967).
4. Ранг С., Липпмаа Э., Пехк Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 294 (1968).
5. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 287 (1968).
6. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
7. Пехк Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 291 (1968).
8. Rickborn B., Low S. J., J. Org. Chem., **30**, 2212 (1965).
9. Sakashita K., CA **52**, 10721c (1958); CA **53**, 6762h (1959); CA **54**, 2008h, 12015b (1960).
10. Pehk T., Lippmaa E., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 210 (1968).
11. Эйзен Ю., Ранг С., Каск В., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 2, 101 (1967).
12. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J., J. Chrom., **1**, 508 (1958).

Институт химии и
Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968