

Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА, В. БАКЛАН, Т. УТОЧКА, А. ЮРЧЕНКО

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ УГЛЕРОДА-13 ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО(3,3,1)НОНАНА И АДАМАНТАНА

T. PEHK, E. LIPPMAA, V. BAKLAN, T. UTOTSKA, A. JURTSENKO. BITSOKLO(3,3,1)NONAANI JA ADAMANTAANI DERIVAATIDE SÜSINIK-13 KEEMILISTE NIHETE VORDLUS

T. PEHK, E. LIPPMAA, V. BAKLAN, T. UTOCHKA, A. YURCHENKO. THE COMPARISON OF CARBON CHEMICAL SHIFTS IN SUBSTITUTED BICYCLO(3,3,1)NONANES AND ADAMANTANES

Бицикло(3,3,1)нонан отличается от адамантана только отсутствием метиленового мостика между С—3 и С—7. Поэтому представляет интерес провести сравнительный анализ химических сдвигов ^{13}C этих двух углеводородов, а также их производных.

Спектры ЯМР ^{13}C бицикло(3,3,1)нонана и его производных сняты на универсальном спектрометре [1] при частоте 15,09 Мгц в режиме импульсного фурье-преобразования с применением шумовой развязки от протонов. Результаты измерений приведены в табл. 1 и 3. Химические сдвиги измерены в растворах CCl_4 от внутреннего тетраметилсилана (ТМС). В некоторых случаях для улучшения растворимости добавляли хлороформ. Химический сдвиг CCl_4 при измерениях составил $96,1 \pm 0,1$ м. д. Для перевода химических сдвигов производных адамантана [2] в шкалу от внутреннего ТМС приходилось уменьшать данные, приведенные в [2], на 0,3 м. д. ($\sigma_{\text{CCl}_4} = 96,4$ относительно внешнего ТМС).

Приведенные в [3] параметры для расчета химических сдвигов углеводородов позволяют удовлетворительно предсказать химические сдвиги адамантана (CH_2 — эксп. 37,7, расч. 36,7; CH — эксп. 28,3, расч. 28,2) и атомов бицикло(3,3,1)нонана (табл. 1), если в последнем случае за

Таблица 1
 Химические сдвиги углерода 1- и 1,5-дизамещенных производных
 бицикло(3,3,1)нонана*

1-замес- титель	5-замес- титель	С—1	С—2,8	С—3,7	С—4,6	С—5	С—9	Остальные угле- родные атомы
Н	Н эксп. расч.**	28,0 28,2	31,7 31,7	22,7 18,2	31,7 31,7	28,0 28,2	35,1 36,7	
—ОН	Н	68,6	39,5	23,0	30,4	32,1	43,4	
— CH_2OH	Н	34,4	33,2	22,1	31,2	28,6	36,5	74,2
— CH_2OTs	Н	33,0	32,7	21,4	30,6	27,8	36,0	80,0***
— COOH	Н	40,5	32,7	21,7	30,2	27,7	35,7	184,9
— COOCH_3	Н	41,0	33,5	22,2	30,7	28,4	36,4	51,2; 177,4
— COOCH_3	— COOCH_3	41,6	32,4	21,4	32,4	41,6	37,2	51,3; 176,8
— COOCH_3	— COOH	41,6	32,1	21,4	32,3	41,6	36,9	177,4; 184,1; 51,5
—Br	— COOH	65,6	42,2	24,4	31,4	45,8	47,3	182,7
—Br	— NHCOCH_3	65,9	42,0	23,6	34,3	54,7	50,7	23,6; 154,0

* Химические сдвиги в м. д. относительно внутреннего ТМС.

** Рассчитаны по параметрам, приведенным в [3].

*** Химические сдвиги в тозильной группе: CH_3 — 21,5; C—S — 133,7; C—C — 143,4; C—H — 127,6 и 129,2 м. д.

основу взять конформацию с двумя сочлененными шестичленными креслами. Исключение составляют атомы С—3,7, у которых разница между расчетной и экспериментальной величинами химического сдвига превышает 4 м. д.: экспериментальный резонанс появляется в более слабом поле от расчетного. Этот факт указывает на уплощение шестичленных колец, которое доказано рентгено-структурным анализом [4]. Валентные углы около мостиковых атомов углерода практически не меняются, что и обуславливает хорошее совпадение экспериментальных и расчетных химических сдвигов в этих положениях. Таким образом, химические сдвиги ядер ^{13}C согласуются с общепринятым положением о преимущественной конформации бицикло(3,3,1)нонана.

Химические сдвиги монозамещенных производных бицикло(3,3,1)нонана показывают аналогию с 1-замещенными адамантанами (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение эффектов заместителей в некоторых 1-замещенных производных бицикло(3,3,1)нонана и адамантана

Заместитель	Эффекты относительно незамещенного углеводорода						
	α		β		γ		δ
	С—1	С—2,8	С—9	С—3,7	С—5	С—4,6	
—ОН (3,3,1)-Нонан	40,6	7,8	8,3	0,3	4,1	—1,3	
Адамантан	38,9	7,8	—	2,3	—	—1,5	
—CH ₂ OH (3,3,1)-Нонан	6,4	1,5	1,4	—0,6	0,6	—0,5	
Адамантан	6,1	1,4	—	—0,2	—	—0,5	
—COOH (3,3,1)-Нонан	12,5	1,0	0,6	—1,0	—0,3	—1,5	
Адамантан	11,8	0,7	—	—0,6	—	—1,5	

Эффекты заместителей в α - и β -положениях имеют примерно одинаковые величины. То же самое можно сказать о δ -эффектах. Наибольшие различия проявляются в γ -эффектах, которые обычно принимают за характеристику стерических взаимодействий. В 1-замещенных бицикло(3,3,1)нонанах (и в адамантанах) трудно представить сколько-нибудь существенное влияние стерических факторов заместителей на химические сдвиги С—3,7 и С—5. К объяснению химических сдвигов этих атомов должны быть привлечены электронные эффекты. В данный момент подходящие модели для расчета таких взаимодействий пока отсутствуют.

Наблюдаемые γ -эффекты никак нельзя считать несущественными, так как их величина может превышать 4 м. д. (1-бицикло(3,3,1)нонанол) и они могут быть как высоко-, так и низкопольными. Важность дальних γ - и δ -эффектов в производных бицикло(3,3,1)нонана иллюстрируется химическими сдвигами 1,5-дизамещенных производных (табл. 1), у которых хорошее совпадение расчетных и экспериментальных химических сдвигов получается в случае учета дальних эффектов заместителей.

Измерены химические сдвиги некоторых производных бицикло(3,3,1)нонана, имеющих заместители в обоих шестичленных кольцах, и экзо- или эндоциклические двойные связи (табл. 3). Полученные химические сдвиги соответствуют предполагаемым структурам молекул. Детальный анализ эффектов заместителей затруднен из-за отсутствия химических сдвигов бицикло(3,3,1)нонана и монозамещенных производных измеренных соединений. Очевидно, введение эндо- или экзоциклической двойной связи оказывает заметное влияние на химические сдвиги всех атомов скелета бицикло(3,3,1)нонана. Введение кетогрупп приводит к харак-

Таблица 3

Химические сдвиги углерода некоторых 2,6- и 3,7-дизамещенных производных бицикло(3,3,1)нонана, бицикло(3,3,1)нонена-2 и бицикло(3,3,1)нонандиена-2,6

Соединение	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	Остальные углеродные атомы
3-Метиленбицикло(3,3,1)нонанон-7	30,8	41,4	141,0	41,4	30,8	46,8	206,2	46,8	32,1	114,2
Окись 3-метиленбицикло(3,3,1)нонана-7	32,5	39,6	53,3	39,6	32,5	47,2	208,4	47,2	31,9	57,9
Бицикло(3,3,1)нонан-2,6-дион	43,4	210,4	36,8	26,4	43,4	210,4	36,8	26,4	31,1	
Тетраметилловый эфир бицикло(3,3,1)нонан-2,6-дион-1,3,5,7-тетракарбоновой кислоты	51,8	199,4	47,5	29,6	51,8	199,4	47,5	29,6	35,2	51,6; 168,3; 170,7
3-Метилбицикло(3,3,1)нон-2-ен-7-он	31,4	125,2	132,5	37,7	30,4	46,3	208,9	49,1	30,4	23,2
7-экс-Оксн-3-метилбицикло(3,3,1)нонен-2	30,1	125,4	134,7	37,2	28,4	38,6	64,8	43,2	31,3	23,1
2,6-Ацетоксибицикло(3,3,1)нонан-2,6-диен	30,2	149,7	111,4	28,3	30,2	149,7	111,4	28,3	28,7	20,6; 167,6

терным высокопольным сдвигам, как это наблюдалось, например, в норборнано и в бицикло(3,2,1)октанонах. Введение двойной связи в одно шестичленное кольцо приводит к довольно большой разнице в химических сдвигах симметрично расположенных углеродных атомов другого шестичленного кольца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Füüs. Matem., 16, 345 (1967).
2. Pehk T., Lippmaa E., Sevostjanova V. V., Krayuschkin M. M., Tarasova A. I., Org. Magn. Resonance, 3, 783 (1971).
3. Dalling D. K., Grant D. M., Paul E. G., J. Amer. Chem. Soc., 95, 3718 (1973).
4. Brown W. A. C., Martin J., Sim G. A., J. Chem. Soc., 1844 (1965).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР
Киевский политехнический институт

Поступила в редакцию
1/III 1974