

Э. ЛИППМАА, С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, Ю. ПУСКАР

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. I

В настоящем сообщении приводятся результаты систематического исследования спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) некоторых гомологических рядов углеводородов. Необходимость в таком исследовании вызвана значительными аналитическими возможностями ядерного резонанса и тем, что до сих пор подробно исследованы лишь первые члены гомологических рядов, в то время как более высококипящие соединения изучены весьма слабо [1–12].

В табл. 1, 2 и 3 приводятся характерные химические сдвиги для стереоизомерных алкенов $C_7—C_8$, 10 нормальных алкинов $C_6—C_8$ и 33 алкилзамещенных циклогексенов. Все соединения исследовались при комнатной температуре на частоте 40 мГц [19] в виде 20%-ного раствора в четыреххлористом углероде с прибавкой 2–3% тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Все резонансные частоты (спектральные пики) измерялись печатающим частотомером с высокой точностью ($\pm 0,03$ гц). К сожалению, ни достигнутое разрешение ($2 \cdot 10^{-8}$), ни возможности существующих ЭЦВМ не позволяют провести полный анализ таких сложных спектров. Удастся только приблизительно определить химические сдвиги δ как средние значения для сложных мультиплетов. Возникающая при этом ошибка обычно не превышает $\pm 0,02$ м. д.

Все углеводороды очищены с помощью препаративной газовой хроматографии на $AgNO_3$ в триэтиленгликоле, полиэтиленгликоле 4000 и твине 80. Чистота полученных углеводородов проверялась при помощи аналитической газовой хроматографии на капиллярных и насадочных колонках и составляла для алкенов и алкинов $\geq 99,9\%$, а для производных циклогексена $\geq 97\%$.

С целью повышения точности измерения химических сдвигов в некоторых случаях была применена методика полного двойного резонанса (коллапс) для упрощения спектра. На рис. 1 приведен спектр *транс*-2-гептена. Дублет метильной группы при $\delta = 1,56$ и $1,66$ м. д. сильно искажен и расщеплен больше, чем это следует из простой теории для системы A_2XU . Здесь проявляется связь с остальными протонами молекулы [13, 14], которая часто возникает в сложных молекулах с многими спинами и близкими химическими сдвигами. При анализе спектров такие молекулы не могут быть разделены на простые подсистемы. Подобная виртуальная связь наблюдалась и в циклогексенах [15]. Сильное возмущение вторым высокочастотным полем H_2 олефиновых протонов вызывает слияние мультиплета этой метильной группы, и химический сдвиг

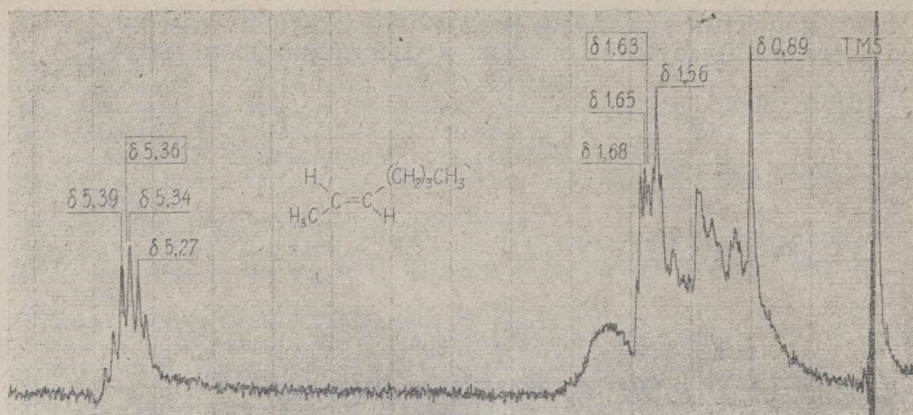


Рис. 1. 20%-ный раствор *транс*-2-гептена в CCl_4 . Развертка 500 сек.

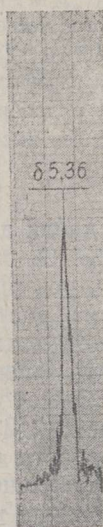


Рис. 2. 20%-ный раствор *транс*-2-гептена в CCl_4 . Двойной резонанс, применяется возмущающее поле с амплитудой $\gamma H_2 = 6$ гц на частоте 5,35 м. д. Развертка 500 сек.

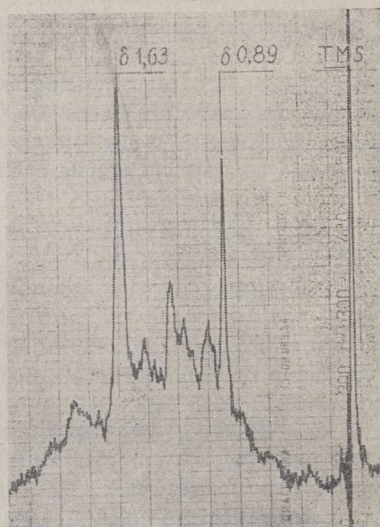


Рис. 3. 20%-ный раствор *транс*-2-гептена в CCl_4 . Двойной резонанс, применяется возмущающее поле с амплитудой $\gamma H_2 = 36$ гц на частоте 1,8 м. д. Развертка 500 сек.

1,63 м.д. может быть точно определен (рис. 3). Наоборот, сильное облучение соседних с двойной связью метильных и метиленовых протонов ($\delta = 1,63$ и $1,93$ м.д.) вызывает коллапс сложного мультиплета непредельных протонов при $\delta = 5,36$ м.д. (рис. 2). Из этого же рисунка следует, что значения химического сдвига обоих протонов практически совпадают (с точностью $\pm 0,01$ м.д.).

Из табл. 1 следует, что химические сдвиги непредельных протонов в исследованных соединениях хорошо согласуются с ранее полученными значениями [4, 9, 12]. Важно отметить, что химический сдвиг этих протонов в *цис*-изомерах всегда меньше (от 5,29 до 5,32 м.д.) и *транс*-изомерах больше (5,33 до 5,36 м.д.). Такие же характерные различия в химических сдвигах стереоизомеров свойственны и соседним метильным и метиленовым группам. Как метильные, так и непредельные протоны в *цис*-изомерах более экранированы, чем соответствующие протоны в *транс*-соединениях, и наблюдается диамагнитный сдвиг к сильному полю с уменьшением химического сдвига. Это хорошо согласуется с положительным индуктивным эффектом $+I$ алкильного заместителя R_2 , если считать, что $+I_R > +I_{Me}$ и индуктивное влияние может дей-

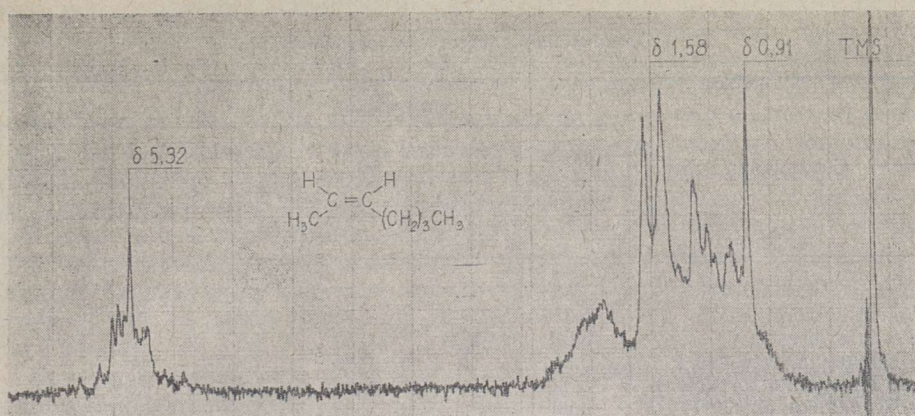
Рис. 4. 20%-ный раствор *цис*-2-гептена в CCl_4 . Развертка 500 сек.Химические сдвиги нормальных алкенов $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$

Таблица 1

Соединения	R_1	R_2	Химические сдвиги δ , м.д.				
			Непре- дельные протоны —CH=	R_1	R_2		
				— CH_3	$\alpha\text{-CH}_2$	— $(\text{CH}_2)\text{—}$ в цепи	— CH_3
Гептен-1	H	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$4,66 \div 6,16$	—	1,95	1,26	0,90
Гептен-2 <i>цис</i>	CH_3	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5,32	1,58	1,94	м*	0,91
Гептен-2 <i>транс</i>	CH_3	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5,36	1,63	1,93	м	0,89
Гептен-3 <i>цис</i>	CH_2CH_3	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	5,30	0,96	м	м	0,90
Гептен-3 <i>транс</i>	CH_2CH_3	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	5,36	0,96	м	м	0,88
Октен-1	H	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$4,73 \div 5,11$	—	1,96	1,24	0,91
Октен-2 <i>цис</i>	CH_3	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	5,31	1,58	1,94	1,27	0,90
Октен-2 <i>транс</i>	CH_3	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	5,33	1,60	1,94	1,26	0,90
Октен-3 <i>цис</i>	CH_2CH_3	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5,29	0,96	1,98	м	0,91
Октен-3 <i>транс</i>	CH_2CH_3	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5,36	0,96	1,92	м	0,90
Октен-4 <i>цис</i>	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	5,31	0,90	1,92	м	0,90
Октен-4 <i>транс</i>	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	5,36	0,90	1,89	м	0,90

* м — сложный, неинтерпретируемый мультиплет.

Химические сдвиги нормальных алкинов $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$

Таблица 2

Соединения	R_1	R_2	Химические сдвиги δ , м.д.					
			$\text{HC}\equiv$	R_1		R_2		
				$\alpha\text{-CH}_2$	— CH_3	$\alpha\text{-CH}_2$	— $(\text{CH}_2)\text{—}$ в цепи	— CH_3
Гексин-1	H	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	1,76	—	—	2,11	1,4	0,92
Гексин-2	CH_3	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	—	—	1,71	2,01	1,3	0,96
Гексин-3	CH_2CH_3	CH_2CH_3	—	2,10	1,08	2,10	—	1,08
Гептин-1	H	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	1,77	—	—	2,14	1,4	0,91
Гептин-2	CH_3	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	—	—	1,72	2,04	1,4	0,91
Гептин-3	CH_2CH_3	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	—	2,05	1,10	2,05	м	0,96
Октин-1	H	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	1,75	—	—	2,08	1,4	0,90
Октин-2	CH_3	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	—	—	1,70	2,01	1,4	0,90
Октин-3	CH_2CH_3	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	—	2,04	1,09	2,04	м	0,90
Октин-4	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	—	2,08	0,96	2,08	м	0,96

Таблица 3

Химические сдвиги циклогексенов

Соединения	Химические сдвиги δ , м.д.					Ароматические протоны
	Непре- дельные протоны —CH=	Боковая цепь		Цикл		
		—(CH ₂)— в цепи	—CH ₃	α -CH ₂	β -CH ₂	
Циклогексен	5,60	—	—	1,90	1,64	—
1-Метилциклогексен-1	5,31	—	1,61	м	м	—
1-Этилциклогексен-1	5,28	1,73	0,96	1,8	1,6	—
1-н-Пропилциклогексен-1	5,31	м	0,86	1,8	1,6	—
1-изо-Пропилциклогексен-1	5,32	—	0,96	1,87	1,64	—
1-н-Бутилциклогексен-1	5,32	м	0,89	1,83	1,64	—
1-изо-Бутилциклогексен-1	5,23	м	0,82	1,70	1,65	—
1-н-Пентилциклогексен-1	5,34	1,24	0,89	1,86	1,6	—
1-изо-Пентилциклогексен-1	5,26	м	0,87	1,84	1,65	—
1-н-Гексилциклогексен-1	5,32	1,25	0,89	1,86	1,63	—
1-н-Гептилциклогексен-1	5,31	1,26	0,89	1,86	1,63	—
1-н-Октилциклогексен-1	5,34	1,25	0,88	1,83	1,63	—
1-н-Нонилциклогексен-1	5,32	1,25	0,88	1,84	1,62	—
1-Аллилциклогексен-1	5,33*	2,61	—	1,85	1,63	—
1-Фенилциклогексен-1	6,03	—	—	2,25	1,66	7,19
1-Бензилциклогексен-1	5,3	3,20	—	1,80	1,60	7,10
1-Фенетилциклогексен-1	5,33	м	—	1,92	1,65	7,09
1-Циклогексилциклогексен-1	5,31	—	—	м	м	—
3-Метилциклогексен-1	5,49	—	0,95	1,90	1,64	—
3-Этилциклогексен-1	5,55	м	0,91	1,89	1,65	—
3-изо-Пропилциклогексен-1	5,59	—	0,87	1,87	1,65	—
3-н-Бутилциклогексен-1	5,50	1,27	0,90	1,88	1,66	—
3-изо-Бутилциклогексен-1	5,55	1,20	0,89	1,87	1,65	—
3-втор-Бутилциклогексен-1	5,54	м	0,87	1,87	1,60	—
3-н-Пентилциклогексен-1	5,53	1,28	0,90	1,89	1,65	—
3-н-Гексилциклогексен-1	5,53	1,26	0,88	1,87	1,60	—
3-н-Гептилциклогексен-1	5,53	1,27	0,89	1,89	1,64	—
3-н-Октилциклогексен-1	5,52	1,27	0,90	1,89	1,66	—
3-н-Нонилциклогексен-1	5,52	1,26	0,89	1,87	1,64	—
3-Аллилциклогексен-1	5,53*	м	—	м	м	—
3-Фенилциклогексен-1	5,72	—	—	1,98	1,75	7,24
3-Бензилциклогексен-1	5,53	2,48 ÷ 2,85	—	1,88	1,59	7,11
3-Циклогексилциклогексен-1	5,54	—	—	м	м	—

* Протоны цикла

ствовать и через пространство. Хотя спин-спиновая связь *транс*-протонов обычно больше соответствующей константы для *цис*-изомера, мультиплеты непределельных протонов *цис*-изомеров всегда шире. Это явно вызвано более сильной спин-спиновой связью этих протонов с соседними группами, а не между собой. Последнее обстоятельство следует из очень сложной структуры этих мультиплетов. На рис. 4 приводится спектр *цис*-гептена-2, где мультиплет при $\delta = 5,32$ м.д. значительно шире, чем в *транс*-гептене-2 (см. рис. 1). Если двойная связь расположена в середине молекулы, то мультиплетность пика непределельных протонов сильно уменьшается. Все эти обстоятельства имеют аналитическое значение и могут быть использованы при идентификации стереоизомеров.

Близкие к непределельным группам метильные и метиленовые группы показывают значительный парамагнитный сдвиг к большим значениям δ . Это явное следствие только —I эффекта нуклеофильной группы, так как это влияние распространяется на несколько связей и имеет обратный

знак по сравнению с магнитными влияниями [6, 9, 12, 16]. Особенно значительные сдвиги наблюдаются у непосредственно связанных групп, так как в таком случае действует и сверхсопряжение. Исследование характера мультиплетов метильных групп нормальных алкенов и алкинов служит хорошим методом для определения расположения кратной связи в молекуле. 1-Изомеры имеют очень характерные спектры винильных или ацетиленовых протонов, 2-изомеры имеют дублет (синглет) и триплет с очень большим относительным сдвигом, 3-изомеры — дублет и триплет с малым относительным сдвигом, 4-октен, конечно, имеет только один искаженный триплет для обеих метильных групп. Соединения с длинной нормальной цепью из метиленовых групп имеют, кроме того, характерный сильный почти не расщепленный, но широкий пик при $\delta = 1,24$ м.д.

В табл. 3 приведены химические сдвиги циклогексенов. Электронодонорные свойства алкильных групп вызывают уменьшение химического сдвига непредельных протонов 1-замещенных изомеров ($\delta = 5,23$ до $5,34$ м. д.) по сравнению с 3-замещенными соединениями ($\delta = 5,49$ до $5,55$ м. д.). Это, конечно, может быть следствием сверхсопряжения [6], если оставить пока в стороне некоторые принципиальные неясности этой концепции вообще [17], но может быть и следствием индукционного эффекта. Последнее согласуется с вышеприведенными данными об алкенах. Важно отметить, что химические сдвиги непредельных протонов не зависят от длины боковой цепи, но зависят от ее характера. Характер боковой цепи еще яснее отражается на мультиплетности метильных групп. Дублеты изогрупп легко распознаются.

В отличие от алифатических ароматические заместители, обладающие значительной магнитной анизотропией, вызывают большие парамагнитные сдвиги непредельных протонов за счет магнитных влияний в дополнение к индуктивному и резонансному эффекту. При этом фенильная группа явно компланарна с частью цикла [18], но бензильная группа должна иметь совсем иное расположение, так как она вызывает диамагнитный сдвиг протонов цикла. Химические сдвиги протонов циклогексенового цикла не могут быть точно определены, и ошибка может достигать $\pm 0,05$ м.д. Эти неточные цифры все-таки приведены в таблицах, так как они могут быть полезны при решении аналитических задач и теоретических проблем структурной химии.

Авторы благодарят сотрудников Института химии АН ЭССР В. Каск и И. Пыдер за синтез циклогексенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hershenson H. M., Nuclear Magnetic Resonance and Electron Spin Resonance Spectra, Index for 1958—1963, Academic Press, New York, 1965.
2. Howell M. G., Kende A. S., Webb J. S., Formula Index to NMR Literature Data, Vol. 1 and 2, Plenum Press, New York, 1966.
3. Bartz K. W., Chamberlain N. F., Anal. Chem., **36**, 2151 (1964).
4. Chamberlain N. F., Anal. Chem., **31**, 56 (1959).
5. NMR, NQR, EPR Current Literature Lists (DMS-Documentation), Vol. 1 and 2 (1963 to 1966), Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
6. Bothner-By A. A., Naar-Colin C., J. Am. Chem. Soc., **83**, 231 (1961).
7. Bothner-By A. A., Naar-Colin C., Günther H., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2748 (1962).
8. Francis S. A., Archer E. D., Anal. Chem., **35**, 1363 (1963).
9. Suhr H., Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie Springer, Berlin, 1965.
10. Flanagan P. W., Smith H. F., Anal. Chem., **37**, 1699 (1965).
11. Костиков Р. Р., Лебедев В. Б., Дьяконов И. А., Докл. АН СССР, **166**, 1358 (1966).

12. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, М., 1962.
13. Musher J. T., Corey E. J., Tetrahedron, 18, 791 (1962).
14. Anet F. A. L., Canad. J. Chem., 39, 2262 (1961).
15. Smith G. V., Trotter P. J., J. Org. Chem., 28, 2450 (1963).
16. Jackman L. M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1962.
17. Dewar M. J. S., Hyperconjugation, Ronald Press, New York, 1962.
18. Garbisch E. W., J. Am. Chem. Soc., 85, 927 (1963).
19. Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 1, 125 (1965).

Институт химии и Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/X 1966

E. LIPPMAA, S. RANG, O. EISEN, J. PUSKAR

KÜLLASTUMATUTE SÜSIVESINIKE TUUMARESONANTS-SPEKTROSKOOPIA. I.

Alkeenid, alküünid ja asendatud tsükloheksenid.

E. LIPPMAA, S. RANG, O. EISEN, J. PUSKAR

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY OF UNSATURATED COMPOUNDS. I.

Alkenes, alkynes and cyclohexenes with alkyl substituents.

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XV KÕIDE
FÜSIKA-MATEMAATIKA- JA TEHNIKATEADUSTE SEERIA. 1966. NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XV
СЕРИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 1966. № 4

E. LIPPMAA, M. ALLA

MODULATION TRANSFER IN NUCLEAR MAGNETIC DOUBLE RESONANCE OF NITROGEN COMPOUNDS

Modulation transfer from ^{13}C nuclei to ^1H nuclei has been described by Freeman and Anderson [1] who have developed the necessary theory and used it to determine ^{13}C chemical shifts and the signs of spin-spin coupling constants J (^{13}CH). This method depends upon local periodic magnetic field changes that are transmitted through nuclear spin-spin coupling from the nuclei perturbed by a very strong frequency modulated rf field H_2 to the nuclei being investigated. Modulation transfer appears to be quite a promising method for indirect determination of chemical shifts. Chemical shifts of nitrogen are very important but are hard to determine directly, particularly if only small samples can be used. Since nitrogen compounds show sharp J (^{14}NH) multiplets only in special cases [2, 3], it is essential to show whether modulation can be transferred from ^{14}N to hydrogen nuclei that have only broad lines in proton spectra. A saturated acidified solution of ammonium nitrate in water and some organic compounds were used in these experiments. The proton spectrum of ammonium ions is a well-resolved triplet of equal lines, and modulation transfer proceeds smoothly in this case. The signals are as strong as ordinary proton signals of NH_4^+ (Fig. 1).