

Т. И. ПЕХК, Э. Т. ЛИПМАА, Н. А. БЕЛИКОВА, А. Ф. ПЛАТЭ

**ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 МЕТИЛ-
И МЕТИЛЕНПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО-(2,2,1)-ГЕПТАНА
И БИЦИКЛО-(2,2,1)-ГЕПТЕНА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 V 1970)

Спектры ядерного магнитного двойного резонанса углерода C^{13} весьма полезны при исследовании структуры сложных замещенных алициклических углеводородов. В отличие от протонных спектров, состоящих даже в случае бициклических соединений из большого числа взаимно перекрывающихся мультиплетов, которые поэтому могут быть интерпретированы лишь с большими трудностями (с применением тройного резонанса, спектров на частоте 220 Мгц, получением селективно дейтерированных производных, сольVENTных эффектов и т. д.) (1), каждый пик в спектрах двойного резонанса ядер C^{13} соответствует одному неэквивалентному атому углерода в молекуле. Влияние заместителей на углеродные химические сдвиги обычно приблизительно аддитивное, что позволяет использовать эти

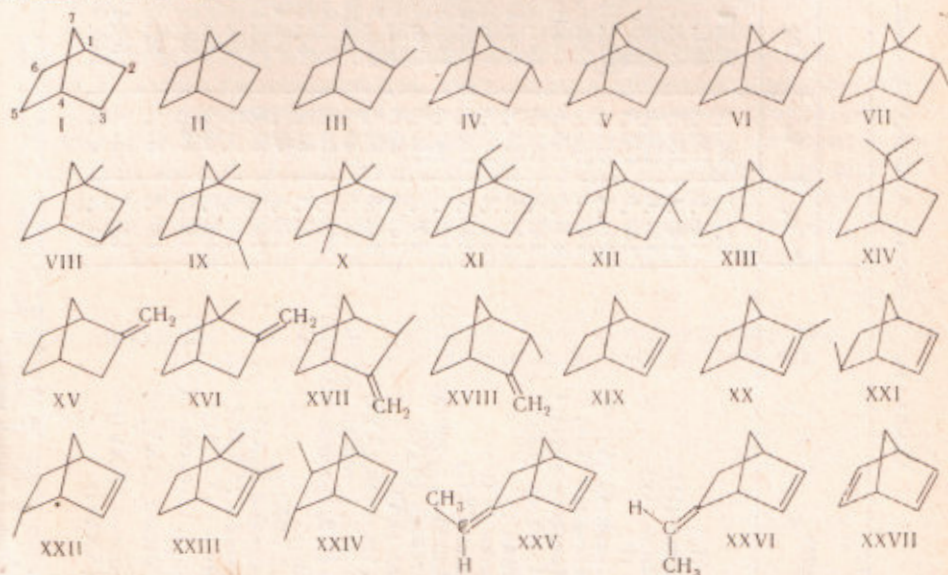


Рис. 1. Структурные формулы исследованных бициклических углеводородов

спектры для определения положения и ориентации заместителей в молекуле. Многочисленные полуэмпирические зависимости связывают измеренные углеродные сдвиги с зарядами на атомах (2, 3) с делокализацией электронов (4) и с геометрией молекул (см. влияние диамагнитного 1,4-взаимодействия (5, 6, 12)). Эти зависимости оказались особенно полезными при определении геометрических цис-, транс-изомеров (5-7) как XXV и XXVI (см. рис. 1 и табл. 1). Сравнение углеродных сдвигов с протонными сдвигами той же молекулы позволяет оценить относительные доли чисто электронных и магнитных эффектов в экранировке этих ядер.

Химические сдвиги C¹³ алкилпроизводных бицикло-(2, 2, 1)-гептана

Соединение	Химические сдвиги C ¹³ от CS ₂										метильные и метиленовые группы
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₅	C ₆	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
Бицикло-(2, 2, 1)-гептан (I)	155,7	162,4	162,4	155,7	162,4	155,7	162,4	155,7	162,4	153,7	1-Me 171,7
1-Метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (II)	148,9	155,7	161,2	154,7	161,2	155,7	161,2	154,7	161,2	147,8	2-Me 170,3
Экзо-2-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (III)	149,4	156,1	152,7	155,6	163,8	157,7	163,8	157,7	163,8	157,7	2-Me 175,6
Эндо-2-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (IV)	151,0	158,6	154,2	155,0	162,5	155,0	162,5	155,0	162,5	152,4	7-Me 180,2
7-Метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (V)	152,0	165,7	165,7	152,0	162,0	152,0	162,0	152,0	162,0	148,7	1-Me 175,3; 2-Me 173,2
Экзо-4,2-диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (VI) ^{1,2}	174,4	152,1	(152,7)	153,9	162,0	(155,6)	162,0	(155,6)	162,0	151,5	1-Me 173,6; 2-Me 177,9
Эндо-4,2-диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (VII) ¹	146,5	153,2	152,7	155,6	161,1	163,8	161,1	155,9	161,1	151,4	1-Me 171,7; 3-Me 170,3
Экзо-4,3-диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (VIII) ¹	148,2	145,6	154,8	147,8	161,4	156,9	161,4	156,9	161,4	145,6	1-Me 171,2; 3-Me 174,9
Эндо-4,3-диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (IX) ¹	147,8	147,3	157,2	149,6	168,9	155,5	168,9	155,5	168,9	140,7	1,4-Me 171,2
4,4-Диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (X)	141,8	154,4	154,4	147,8	154,4	154,4	154,4	147,8	154,4	144,9	1-Me 174,5; 7-Me 182,4
4,7-Диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XI)	148,4	159,3	164,2	150,6	163,0	150,6	163,0	150,6	163,0	154,3	Экзо-Me 161,4; Эндо-Me 165,8
2,2-Диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XII)	145,0	156,2	145,9	154,3	164,4	168,0	164,4	168,0	164,4	155,7	2-Me 170,3; 3-Me 175,6
Экзо-2-метил-эндо-3-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XIII)	148,2	147,3	148,5	150,1	171,5	162,3	171,5	162,3	171,5	147,6	1-Me 176,1; 7-Me 173,2
Эндо-2-метил-эндо-3-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XIV)	146,2	155,8	163,7	146,2	163,7	153,8	163,7	153,8	163,7	143,3	2-CH ₃ 91,1
1,7,7-Триметилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XV)	147,5	38,8	154,7	156,1	164,5	163,2	164,5	156,1	164,5	146,8	1-Me 175,6; 2-CH ₃ 92,5
2-Метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XVI) ¹	144,3	35,6	153,3	156,9	162,7	156,2	162,7	156,2	162,7	157,8	2-Me 173,4; 3-CH ₃ 91,5
Экзо-2-метил-3-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XVII) ¹	150,5	149,8	31,8	147,3	164,3	164,3	164,3	147,3	164,3	153,9	2-Me 178,5; 3-CH ₃ 92,2
Эндо-2-метил-3-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептан (XVIII) ¹	152,0	150,5	31,8	146,8	162,7	171,9	162,7	146,8	162,7	144,3	2-Me 178,0
Бицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XIX)	151,1	57,3	57,3	151,1	168,3	168,3	168,3	151,1	168,3	148,5	2-Me 171,3
2-Метилбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XX)	146,2	48,2	64,4	150,2	165,8	168,4	165,8	150,2	165,8	144,5	5-Me 171,3
Экзо-5-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XXI) ¹	150,5	57,0	56,1	145,4	160,2	158,9	160,2	145,4	160,2	142,5	5-Me 173,5
Эндо-5-метилбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XXII) ¹	149,6	56,1	60,6	144,4	160,2	158,1	160,2	144,4	160,2	138,4	1-Me 175,4; 2-Me 180,7
1,2-Диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XXIII) ¹	142,2	46,9	63,6	151,3	163,5	161,3	163,5	151,3	163,5	146,1	5-Me 174,3; 6-Me 172,7
Эндо-5-экзо-6-диметилбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XXIV)	143,3	54,9	59,9	144,7	151,1	150,1	151,1	144,7	151,1	142,5	=CHCH ₃ 80,2; =CHCH ₃ 178,1
Э-5-Этилденбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XXV) ^{2,4}	150,9	57,2	58,2	142,1	51,1	161,7	51,1	142,1	161,7	143,2	=CHCH ₃ 80,0; =CHCH ₃ 178,1
Z-5-Этилденбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (XXVI) ^{2,5}	151,1	57,0	59,4	147,8	51,9	159,1	51,9	147,8	159,1	147,9	
Бицикло-(2, 2, 1)-гептаден-2,5 (XXVII)	142,7	49,9	49,9	142,7	49,9	49,9	49,9	142,7	49,9	141,9	

¹ Углеродные химические сдвиги определены из смесей двух изомеров. Сняты спектры следующих смесей: VI и VII (1:2,5); VIII и IX (1:1); XVII и XVIII (2,5:1); XXI и XXII (1:1); XVI и XXIII (2:1). ² В скобках дано предпологаемое отнесение химических сдвигов. ³ E — Z конформатура для обозначения стереоизомеров. см. (1^а, 1^б). ⁴ Наименьший номер. ⁵ Вышеказанный номер.

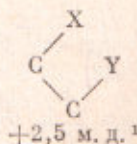
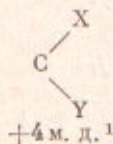
Кроме того, знание химических сдвигов всех атомов углерода в молекуле является предпосылкой для применения нового метода исследования механизмов молекулярных перегруппировок при помощи измерения перераспределения введенной в молекулу высокообогатенной метки C^{13} (⁸, ⁹).

Нами были исследованы спектры углеродного резонанса 27 бициклических углеводородов, производных бицикло-(2,2,1)-гептана, с естественным содержанием C^{13} (1,1%). Структуры всех исследованных углеводородов приведены на рис. 1. Все спектры были сняты на частоте 15,1 Мгц на специальном спектрометре (¹⁰) с применением полной развязки всех ядер водорода в молекуле воздействием сильного возмущающего высокочастотного поля, импульсного метода разделения времени и частотной развертки. Кроме того, для улучшения шумового отношения применялось относительно кратковременное (от 5 до 12 мин.) накопление углеродного спектра на многоканальном накопителе типа LP 4050 (Нокиа). Снимались спектры индивидуальных углеводородов или смесей двух пространственных изомеров (VI + VII, VIII + IX, XVII + XVIII, XXI + XXII); углеводороды с температурой плавления выше 40° исследовались в виде растворов в CS_2 . Применялись невращающиеся амгулы с диаметром 10—15 мм при температуре опыта около 40°, количества веществ составляли от 0,3 до 1 г. Все сдвиги измерены от CS_2 в сторону сильного поля с воспроизводимостью $\pm 0,2$ м.д. Для отнесения спектральных линий применялись ненастроенный двойной резонанс, селективное возмущение ядер водорода и сравнение химических сдвигов в спектрах соединений с близкими структурами. Четвергичные атомы углерода легко узнаются по уменьшенному значению ядерного эффекта Оверхаузера.

Влияние метильных и экзоциклической метиленовой группы, а также двойной связи в цикле на химические сдвиги остальных углеродных атомов бицикло-(2,2,1)-гептана приведены в виде инкрементов в табл. 2. При вычислении инкрементов учитывались эффекты заместителей в моно-, ди- и тризамещенных углеводородах, а также в метилпроизводных бицикло-(2,2,1)-гептана с полярными заместителями. Несколько необычная система нумерации атомов цикла в табл. 2 принята для ограничения числа необходимых инкрементов. Значения некоторых инкрементов достаточно близки к инкрементам Гранта для метилпроизводных циклогексана (см. табл. IX в работе (¹²)). Из данных табл. 2 вытекает, что введе-

Таблица 2

Инкременты для вычисления приблизительных значений углеродных химических сдвигов, исходя из сдвигов бицикло-(2, 2, 1)-гептана



Заместитель	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³
1-CH ₃	-6,1	-6,5	-1,5	0	-1,5	0	-6,5	-5,3	-6,2
2-экзо-CH ₃ ²	-3,5	-8,3	-10,4	0	+0,3	+0,3	-1,0	-1,6	+3,0
2-эндо-CH ₃ ²	-6,3	-6,9	-8,5	-0,5	0	-1,2	+7,0	+3,1	-2,0
7-CH ₃ ²	-3,5	+2,5	+2,5	-3,6	+0,5	+0,3	+0,3	+	-5,5
2-CH ₂	-8,0	-121,0	-8,6	+1,0	-1,0	0	+0,5	+1,7	-0,5
C ₃ -C ₄ ⁴	-5,5	+3,5	+3,5	-5,5	-	-109,0	-	-109,0	-11,0

¹ Дополнительные инкременты для геминальной и вицинальной ориентации взаимодействующих заместителей, X, Y = CH₃, CH₂, OH или =O; для экзо-эндо-ориентации 0 м. д. ² Введение метильных групп в положения 3, 5 и 6 ведет к идентичным изменениям сдвигов атомов бициклической части молекулы. ³ Предполагается син-ориентация к позициям 2 и 3. ⁴ Предполагается введение двойной связи в позиции 5—6.

ние в молекулу метильных групп почти всегда ведет к уменьшению экранирования (к парамагнитным сдвигам) атомов цикла, кроме тех случаев, когда имеется возможность для 1,4-взаимодействия близко расположенных групп через пространство, что всегда ведет к диамагнитному сдвигу (⁵, ⁶, ¹²). Относительно большое увеличение экранирования С-6 при эндо-ориентации и С-7 при экзо-ориентации заместителя при С-2 является очередным примером влияния 1,4-взаимодействия непосредственно не связанных атомов. Это влияние очень полезно для аналитических целей, так как для определения экзо-эндо (или син-анти) ориентации заместителей достаточно иметь углеродный спектр лишь одного изомера, а не обоих, как это необходимо при применении других методов.

В данной работе впервые идентифицированы геометрические изомеры 5-этилиденбицикло-(2,2,1)-гептена-2 (XXV и XXVI). Из углеродных спектров следует, что нижекипящий изомер (т. кип. 147,35° при 760 мм) имеет структуру XXV, в которой метильная группа находится в цис-положении к метиленовой группе цикла, а вышекипящий изомер (т. кип. 148,50° при 760 мм) имеет структуру XXVI. Особенно характерными при этом являются химические сдвиги С-4 и С-6.

Наблюдаемые эффекты не могут быть объяснены с помощью магнитной анизотропии связей. Хотя общий характер изменения сдвигов соответствует ожидаемому, необходимые для такого объяснения значения магнитной анизотропии однократной связи получаются совсем фантастически ($\Delta\chi$ до 416 см³/моль (¹³)), что не согласуется с существенно меньшими (на порядок или два) эффектами в протонных спектрах. В связи с этим следует подходить с осторожностью к попыткам объяснения всех необычных химических сдвигов в протонных спектрах производных бицикло-(2,2,1)-гептена-2 лишь магнитными эффектами двойной связи и заместителей (¹⁴). По-видимому, как в углеродных, так и в протонных спектрах большую роль играют эффекты делокализации электронов в насыщенных системах.

Институт кибернетики
Академии наук ЭССР
Таллин

Поступило
6 V 1970

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Abraham, F. H. Bottom et al., *Org. Magn. Res.*, **1**, 51 (1969). ² P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1838 (1961). ³ H. Spiesscke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters*, № 14, 468 (1961). ⁴ Э. Т. Липпмаа, В. И. Соколов и др., *ДАН*, **173**, 358 (1967). ⁵ Э. Липпмаа, С. Ранг и др., *Изв. АН ЭССР, хим.-геол.*, **16**, 351 (1967). ⁶ Э. Липпмаа, Т. Пехк, *Изв. АН ЭстССР, хим.-геол.*, **17**, 287 (1968). ⁷ E. Lippmaa, T. Pehk et al., *Org. Magn. Res.*, **2**, 109 (1970). ⁸ О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина и др., *ДАН*, **181**, 1400 (1968). ⁹ O. A. Reutov, T. N. Shatkina et al., *Tetrahedron*, **25**, 5757 (1969). ¹⁰ Э. Липпмаа, Т. Пехк, Я. Паст, *Изв. АН ЭстССР, физ.-матем.*, **16**, 345 (1967). ¹¹ R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.*, **78**, 413 (1966). ¹² Don K. Dalling, D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6612 (1967). ¹³ D. M. Grant, E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964). ¹⁴ B. Franzus, W. C. Baird jr., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3721 (1968). ¹⁵ J. E. Blackwood, C. L. Gladys et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 509 (1968).