

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Ю. Ю. САМИТОВ, Ш. С. БИКЕЕВ

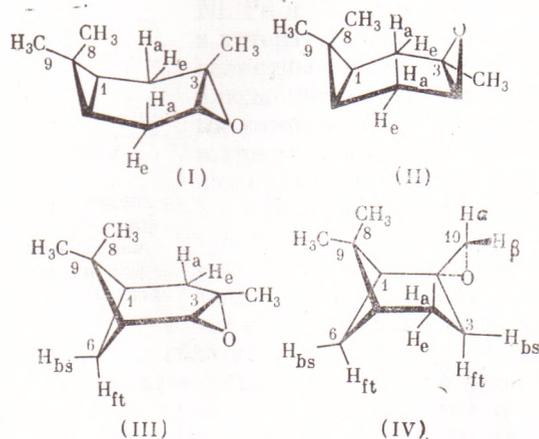
О КОНФИГУРАЦИИ И КОНФОРМАЦИЯХ ОКСЕЙ
БИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРПЕНОВ НА ОСНОВЕ
ПСЕВДОКОНТАКТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ В
СПЕКТРАХ П.М.Р.

В данной работе приводится новая информация о конфигурации и конформациях α - и β -оксидей Δ^3 -карена (I и II) и оксидей α - и β -пиненов (III и IV), полученная с помощью псевдоконтактных сдвигов в спектрах п.м.р. этих соединений. Дополнительная информация о пространственной структуре α - и β -оксидей Δ^3 -карена подтверждает результаты, полученные ранее (1) на основе анализа констант спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) и температурной зависимости относительных химических сдвигов гемдиметильных группировок, а в отношении конфигурации оксидей α - и β -пиненов получены новые данные.

Величина псевдоконтактного сдвига в случае аксиально-симметричных систем определяется уравнением Мак-Коннела и Робертсона (2):

$$\Delta\delta_i = \frac{\beta^2 S(S+1)}{27kT} (g_{\parallel} - g_{\perp}) (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad (1)$$

Зависимость величины сдвига от пространственных параметров θ_i и r_i делает псевдоконтактные сдвиги полезными в структурных исследованиях.



Ранее оксиды I и II были детально исследованы методом п.м.р. нами (1), а также Крошом (3), и был сделан вывод, что оксид I является транс-изомером, а II — дис-изомером, что находится в полном соответствии со стереоспецифичностью реакций синтеза этих соединений (4). Псевдоконтактные сдвиги индуцировали лантанидным сдвигающим реагентом (ЛСР), в качестве которого был использован три-(1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандион)-европия (5) — Eu(fod)₃. Так как комплексообразование ЛСР с молекулами оксидов I—IV происходит с атомом кислорода эпоксидного кольца, можно предвидеть, что в случае оксиды I расстояние от иона европия до протонов гемдиметильной группировки значительно больше,

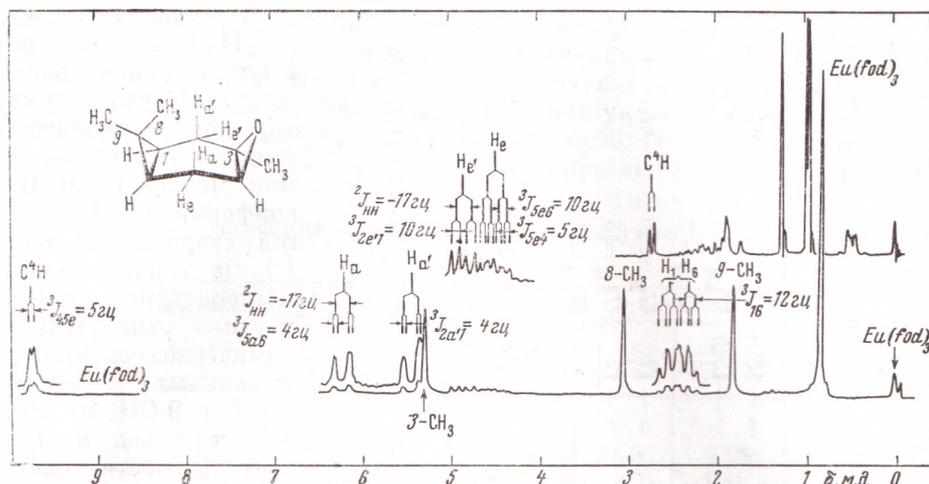


Рис. 1. Спектры п.м.р. β -3,4-эпоксикарана (верхний) и его раствора с добавлением $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (нижний) на частоте $\nu_0=100$ Мгц

чем в случае окиси II. Следовательно, сигналы гемдиметильных протонов в спектре эпоксида I должны испытывать гораздо меньший сдвиг, чем в спектре окиси II, если сделанные ранее выводы (1) о конфигурации верны. Наблюдаемые сдвиги полностью согласуются с этим предположением. Так например, линия син-метильной группы в спектре соединения I сдвинута на $-0,23$ м.д., тогда как в спектре окиси II на $-2,03$ м.д. Таким образом, эти результаты качественно подтверждают вывод, что окись I является транс-изомером, а II — цис-изомером. Изучение п.м.р. спектров окисей III и IV в присутствии ЛСР показало, что влияние ЛСР на спектры этих соединений незначительно. Поэтому можно считать, что в III и IV эпоксидное кольцо, по-видимому, имеет транс-расположение по отношению к гемдиметильной группировке. Псевдоконтактные сдвиги позволили сделать приписание линий в спектрах п.м.р. окисей I—IV (табл. 1). В качестве примера на рис. 1 приведены п.м.р. спектры* окиси II без ЛСР (верхний спектр) и после добавления $0,091$ М ЛСР (нижний спектр) с полным приписанием всех линий я.м.р. и схемами спин-спиновых расщеплений в приближении первого порядка.

С целью расширения и углубления информации, получаемой с ЛСР исследована температурная зависимость псевдоконтактных сдвигов в спектре окиси II в интервале температур от -10 до $+100^\circ\text{C}$ (рис. 2). Из выражения (1) следует, что зависимость величины сдвига от обратной температуры должна быть линейной. Однако, как видно из рис. 2, для линий β - CH_3 метильной группы и протона C^4H наблюдается нелинейная зависимость. Очевидно, это можно объяснить наличием контактного вклада в сдвигах этих линий, а также влиянием обменных процессов.

* Все спектры записаны на спектрометре «Varian» HA-100D с рабочей частотой 100 Мгц в растворе в CCl_4 (10 об. %). Концентрация ЛСР приведена относительно всего раствора.

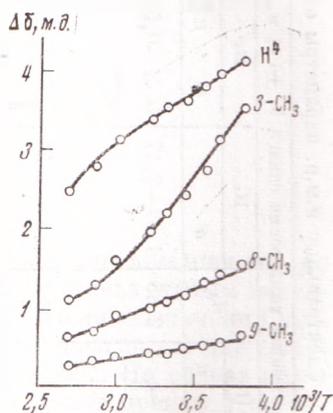


Рис. 2. Зависимость величины индуцированных ЛСР ($\text{Eu}(\text{fod})_3$) сдвигов в спектре β -3,4-эпоксикарана от температуры

Спектральные я.м.р. параметры оксидов бициклических терпенов I—IV

Соединение	Протоны химические сдвиги δ , $\pm 0,01$ м.д.										Константы спин-спинового взаимодействия $kJNH'$, $\pm 0,1$ Гц		
	H_a		H_b		H_c		H_d		H_{e-f}				
	a	e	bs	ft	a	e	bs	ft	α	β			
I	0,31	0,50	1,31	2,05	—	2,55	1,39—2,17	0,34—0,50	1,40	0,59	0,92	—	$^2J_{2a2e} = -15,5$ $^2J_{5a5e} = -15,5$ $^3J_{5a6} = 2,5$ $^3J_{5a4} = 2,5$ $^3J_{2e} = 8$ $^3J_{5a6} = 2,5$ $^3J_{5a4} = 2,5$
II	0,31—0,64	—	1,50—2,50	—	—	2,69	1,50—2,50	0,34—0,64	1,26	0,96	0,98	—	$^3J_{10} = 12$ $^3J_{5a6} = 10$ $^3J_{5a4} = 5$ $^3J_{5a6} = 4$
III	1,45—1,55	—	—	—	—	2,80	—	1,82	1,98	1,20	1,13	—	$^2J_{2a2e} = -5,8$ $^2J_{6b6f} = -10,3$ $^3J_{2a1} = 5,8$
IV	1,42	—	—	—	1,82	1,02	1,74—2,06	1,63	2,22	0,91	1,23	2,57	$^2J_{6b6f} = -10,5$ $^3J_{6f1} = 7$ $^2J_{a\beta} = -5$ $^2J_{3b3f} = -20$ $^4J_{1,5} = 5$ $^3J_{3f4a} = 20$

В работе (3) эпокси-ду II приписана преимущественная конформация IIб, что аргументировано возможностью стерического отталкивания между C_8 и O в конформации IIа. С другой стороны, в работе (4) на основе анализа температурной зависимости относительных химических сдвигов геминальных метилов $8-CH_3$ и $9-CH_3$ и к.с.с.в. сделан вывод о предпочтительности конформации IIа.

Для уточнения на количественной основе предпочтительной конформации окиси II и получения данных о строении комплекса лантанид — субстрат были оценены отношения сдвигов Δ^9/Δ^8 линий, соответствующих метильным группам $8-CH_3$ и $9-CH_3$, так как зависимость этих линий от температуры в исследованном интервале строго линейна, что говорит о псевдоконтактной природе сдвигов. Эти отношения должны зависеть только от пространственных параметров в связи с тем, что остальные величины, входящие в уравнение (1), одинаковы для всех линий в спектре. Всякий конформационный анализ с помощью индуцированных ЛСР сдвигов справедлив при условии, что образование комплекса исследуемых молекул с ЛСР не приводит к изменению их конформаций. В обсуждаемом случае о выполнении этого условия говорит, как нам кажется, неизменность к.с.с.в. Например, дуб-

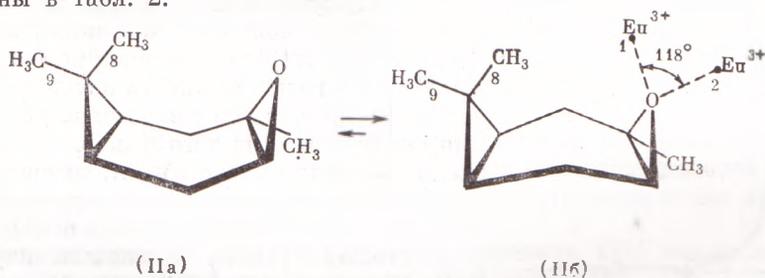
лет C¹H-группы как до добавления ЛСР, так и после добавления расщеплен с константой 5 гц, несмотря на то, что он испытывает сильный псевдоконтактный сдвиг. Отношения сдвигов вычисляли для конформаций II и IIб. Положение лантанида выбирали из следующих соображений. Связь O...Eu должна возникать в направлении орбиталей неподеленных пар атома кислорода, которые, как известно, направлены под углом 118° сим-

Т а б л и ц а 2

Вычисленные отношения псевдоконтактных сдвигов Δ^9/Δ^8

Расстояние O...Eu, Å	Конформация IIа			Конформация IIб		
	$\frac{\Delta_1^9}{\Delta_1^8}$	$\frac{\Delta_2^9}{\Delta_2^8}$	$\frac{\Delta_1^9 + \Delta_2^9}{\Delta_1^8 + \Delta_2^8}$	$\frac{\Delta_1^9}{\Delta_1^8}$	$\frac{\Delta_2^9}{\Delta_2^8}$	$\frac{\Delta_1^9 + \Delta_2^9}{\Delta_1^8 + \Delta_2^8}$
2,0	0,01	0,19	0,02	0,09	0,36	0,04
2,5	0,05	0,20	0,03	0,08	0,38	0,04
3,0	0,04	0,21	0,31	0,07	0,40	0,03
3,5	0,01	0,23	0,01	0,14	0,49	0,09

метрично относительно плоскости эпоксидного кольца. В общем случае комплексообразование равновероятно с обеих сторон плоскости, т. е. необходимо оценить сдвиги для положений 1 и 2 и взять среднее от этих сдвигов. В литературе расстояние O...Eu наиболее часто выбирается равным 3 Å, но это расстояние может быть иным в каждом отдельном рассматриваемом случае. Поэтому отношения сдвигов были вычислены для четырех значений расстояния O...Eu: 2; 2,5; 3; 3,5 Å. Результаты вычислений* представлены в табл. 2.



(IIа)

(IIб)

Из данных табл. 2 видно, что вычисленные значения усредненных по положениям 1 и 2 сдвигов плохо согласуются с экспериментальным значением 0,40 для обеих конформаций и для всех использованных значений расстояния O...Eu. В то же время хорошее совпадение наблюдается для положения 2 в конформации IIб (см. в табл. 2 $\Delta_2^9/\Delta_2^8=0,40$). На основе этого факта можно сделать вывод, что β-эпоксикарбан II имеет преимущественную конформацию IIб, а комплексообразование с лантанидом происходит только в направлении 2. По данным табл. 2 наиболее вероятное значение длины связи O...Eu 3,0 Å, что согласуется с литературными данными⁽⁶⁾.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступило
3 XII 1974

Казанского филиала Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самигов и др., ДАН, т. 184, № 2, 341 (1969). ² Н. М. McConnell, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., v. 9, 1361 (1958). ³ P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 4926 (1966). ⁴ Э. Г. Исаева, Г. А. Бакалейник, ДАН, т. 176, 1310 (1967). ⁵ R. E. Roundeau, R. E. Sievers, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 1522 (1972). ⁶ R. R. Fraser, Y. Y. Wigfield, Chem. Commun., № 21, 1471 (1970).

* Угол θ; измерения между направлением связи O...Eu и радиус-вектором от европия до i-го протона. Для вычисления сдвига метильной группы отдельно подсчитывали сдвиги для каждого из трех протонов в фиксированном незаклоненном положении метила, затем находили среднее от этих сдвигов.