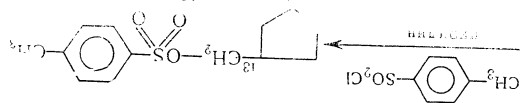
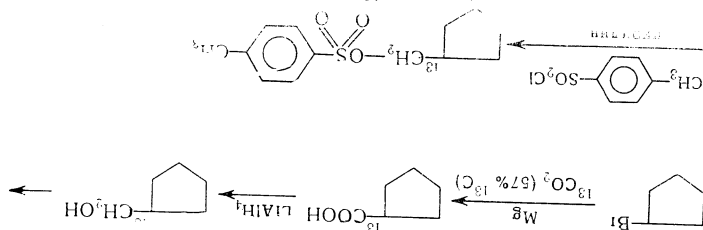


Академик О. А. РЕУТОВ, Т. Н. ШАТКИНА, Э. Т. ЛИПШАА, Т. И. ЦАХ

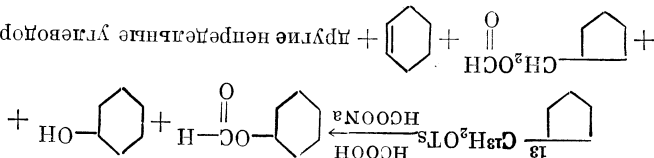
НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК С ПОМОЩЬЮ Я.М.Р. СПЕКТРОМЕТРИИ УГЛЕРОДА-13

Ранее нами изучалась изомеризация циклоалкил-катионов с применением исходных соединений (циклоалкиламин и тозилатов), меченных радиоактивным углеродом-14 или дейтерием (1, 2). Эти методы исследовании связаны с трудоемкой и многостадийной деэтрикцией образующихся веществ, на которую требуются месяцы работы.

В настоящей статье мы предлагаем новый метод изучения молекулярных перегруппировок (я.м.р.-C¹³), не требующий деэтрикции конечных продуктов, а поэтому более экономичный в смысле затраты рабочего времени исследователя. Этот новый метод был применен нами для изучения формации циклопентилкарбонилтозилата, меченного C¹³ в метиленовой группе боковой цепи. Исходный циклопентилкарбонил-C¹³-тозилат был синтезирован по следующей схеме:



Формируя циклопентилкарбонил-C¹³-тозилат проводился в безводной HCOOH в присутствии HCOONa при 50° в течение 30 час.:



Состав продукта реакции устанавливался методом газ-жидкостной хроматографии. Из продукта реакции выделялась фракция (т. кип. 78—80°/40 мм), содержащая, по данным газ-жидкостной хроматографии, циклогексиформат (68%), циклогексанол (28%) и циклопентилкарбонилформат (4%). С целью выделения циклогексанола смесь обрабатывалась LiAlH₄. Распределение C¹³ в молекуле циклогексанола устанавливалось методом ядерного магнитного резонанса углерода-13 в условиях их полной развязки ядер водорода. Из спектра я.м.р. (рис. 1) видно, что циклогексанол (с примесью 4% циклопентилкарбоната) содержит C¹³ не только в положении 2 (что наблюдалось бы в случае отсутствия изомеризации), а во всех положениях и составляет соответственно 10 ± 1 (положение 1), 18 ± 2 (положение 2 и 6), 14 ± 2 (положение 3 и 5) и 7 ± 1% (положение 4). Процент C¹³ в каждом положении определяется как среднее отношение высот соответствующих пиков спектра абсорбции

жидкостной хроматографии, пикто-
антикарбонилфор-
с обрабатывалась
а устанавливалась
ерота-13 в услови-
и (рис. 1) было,
онно) содержит
случае отсутствия
тотественно 10 ± 1
положение 3 и 5)
кении определялся
центра абсорбции

и в безводной

ионов с приме-
пителей), меченных
и методы исследо-
кцией образующих-
ушения молекуляр-
группы конечных
и рабочего време-
для изучения фор-
метиленовой груп-
топлат был синте-

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ

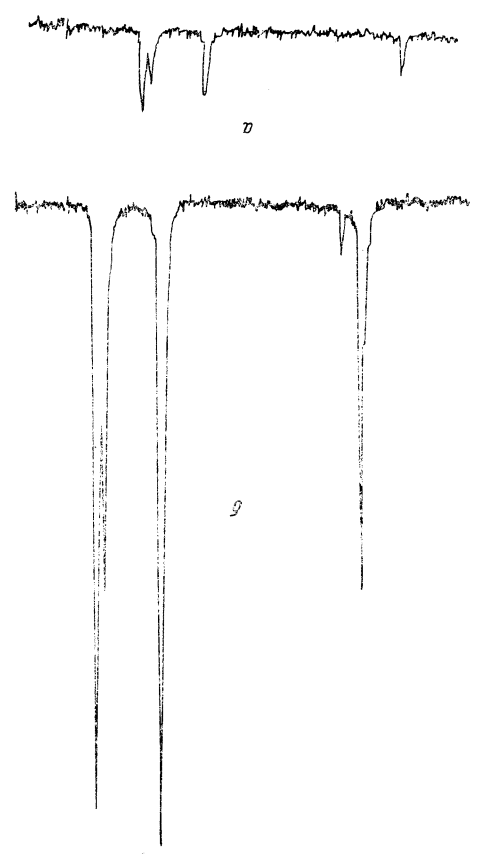
ХИМИЯ

Рассредоточение C^{13} по всему кольцу молекулы пиктогенанона сви-
детельствует о значительной изомеризации пиктогенанона за
счет миграции гидрид-ионов. Из данных спектра можно высчитать
процент миграции гидрид-ионов из положений 2,6; 3,5 и 4 (или за счет

Цифры	Пиктогенанол	Пиктопентилкарбонил
C_1	124,8	128,3
C_2	158,9	152
C_3	169,9	169
C_4	168,6	165
C_5	169,9	165
C_6	158,9	169

свих связей углеродных атомов пиктогенских спиртов:
ствую от одинаковой релаксации этих ядер. Приводим значение химиче-
группы цитуса и боковой цепи. Совпадение полученных данных свидетель-
бинола найдена сравнением высот спектральных линий метиленовых
пентилкарбонилитозидата ($51 \pm 5\%$). Вторая цифра для пиктопентилкар-
группы боковой цепи пиктопентилкарбонита (55 ± 5 и $54 \pm 5\%$) и пикто-

Рис. 1. Абсорбционный спектр ядерного
магнитного резонанса C^{13} -пикто-
генанона (а) и ядерного магнитного резо-
нанса C^{13} -обогатщенного изомеризован-
ного препарата (б)



C^{13} пиктогенанона обычного изотопного состава и пиктогенанона, полу-
ченного при фторировании пиктопентилитозидата, обогатщенного C^{13} .
Необходимая высокая чувствительность, количественная точность и
стабильность нулевой линии обеспечивалась применением метода раз-
деления времени с высокой (4 кГц) частотой следования измерительных
высокочастотных импульсов (3) и полной развязки всех ядер водорода
сильным ($\nu_{H_2} > 1000$ Гц) возбуждающим высокочастотным полем (4-6).

Развязка протонов обеспечивается
4-6-кратное повышение пиковых
значений спектральных линий
вследствие ядерного эффекта
Оверхаузера и коллиapses мультип-
лета. Для количественных изме-
рений интенсивностей линий могут
быть использованы только спек-
тры, абсорбции. Обычные дисперси-
онные спектры, снятые в условиях
быстрого алгебраического прохор-
дения, непригодны для этой
цели. Спектры обоих образцов
были сняты в точно одинаковых
условиях на частоте 15,1 МГц без
насыщения сигнала измеритель-
ным полем, причем необходимое
количество необогатщенного образ-
ца составляет 0,01-0,015 моль
(1-2 г чистой кислоты). Коди-
чество обогатщенного образца мо-
жет быть меньше, а именно, об-
ратно пропорционально содержа-
нию C^{13} в наименее обогатщенном
исходном. Время релаксации
 C^{13} в обоих образцах, а сле-
довательно, и состав, и приме-
сователь, и состав, и приме-
должны быть одинаковыми. Отно-
сительная ошибка не превышает
 $\pm 10\%$ в абсолютных измерениях
содержания C^{13} в двух образцах,
а ошибка при сравнении интенсив-
ностей в одном спектре в 2-3 ра-
за меньше.

исследователей 1,2-тиридных переходов), которые составляют соотношение 42, 28 и 7%, а также общий процент изомеризации, равный 77%. Однако в связи с тем, что в условиях формализа происходит частичное присоединение муравьиной кислоты к образующемуся в реакциях циклогексену с образованием циклогексиформата, абсолютные значения как общего процента изомеризации, так и проценты миграции тиридинонов из различных положений, не могут быть приняты равными найденным величинам, а дают лишь общую картину изомеризации циклогексил-катиона.

Институт элементарных соединений
Академии наук СССР
Институт кибернетики
Академии наук ЭССР

Поступило
15 IV 1968

ЦИТРОБАВАННАЯ ИНТЕРПЛА

¹ О. А. Ревтов, Т. Н. Шаткина, ЛАН, 142, 835 (1962); О. А. Ревтов, Т. Н. Шаткина, Tetrahedron, 18, 305 (1962); Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева, О. А. Ревтов, ЛАН, 173, 113 (1967); Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева, О. А. Ревтов, ЛАН, 177, 143 (1967); Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева, О. А. Ревтов, ЛАН, 177, 373 (1967). ² Ю. Т. Бундель, В. А. Савин, О. А. Ревтов, 165, 1078 (1963); Ю. Т. Бундель, В. А. Савин, О. А. Ревтов, 165, 1303 (1965). ³ Э. Липпман, Я. Паст, А. Оливсон, Т. Салувере, Изв. АН ЭССР, физ.-матем., 15, 58 (1966). ⁴ Э. Липпман, Т. Пехк, Я. Паст, Изв. АН ЭССР, физ.-матем., 16, 345 (1967). ⁵ С. Рани, Т. Пехк и др., Изв. АН ЭССР, хим.-геол., 16, 346 (1967). ⁶ E. Lippmaa, T. Pehk, Kemian Teollisuus (Finland), 24, 1 (1967).