

12. Rathjens G. W., J. Chem. Phys., **36**, 2401 (1962).
13. Пехк Т., Ранг С., Эйзен О., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 296 (1968).
14. Buchanan G. W., Ross D. A., Stothers J. B., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4301 (1966).
15. Marr D. H., Stothers J. B., Can. J. Chem., **45**, 225 (1967).
16. Ранг С., Липпмаа Э., Пехк Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 294 (1968).
17. Реутов О. А., Шаткина Н. С., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И., Изв. АН СССР, ОХН (1968) (в печати).
18. Eliel E. L., Angew. Chem., **77**, 784 (1965).
19. Hofman W., Stefaniak L., Urbanski T., Witapowski M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 554 (1964).
20. Feltkamp H., Franklin N. C., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1616 (1965).
21. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoolery J. N., NMR Spectra Catalog, Varian Associates, 1962.
22. Weitkamp H., Korte F., Chem. Ber., **95**, 2896 (1962).
23. Ledaal T., Tetrahedron Lett., 4397 (1967).
24. Paul E. G., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2977 (1964).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1968, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 3

<https://doi.org/10.3176/chem.geol.1968.3.15>

С. РАНГ, Э. ЛИППМАА, Т. ПЕХК, О. ЭЙЗЕН

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 *n*-ДОДЕЦЕНОВ И *n*-ДОДЕЦИНОВ

S. RANG, E. LIPPMAA, T. PEHK, O. EISEN. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED *n*-DODETSEENIDES JA *n*-DODETSÜUNIDES

S. RANG, E. LIPPMAA, T. PEHK, O. EISEN. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF *n*-DODECENES AND *n*-DODECYNES

При исследовании спектров ядерного магнитного резонанса C^{13} непредельных соединений [1, 2] нами были замечены некоторые закономерности, общие для всех исследованных нормальных алкенов и алкинов. Выяснилось, что влияние тройной или двойной связи не распространяется дальше соседнего насыщенного углеродного атома. При этом магнитная анизотропия тройной связи приводит к диамагнитному сдвигу этих соседних атомов, а характер влияния двойной связи зависит от геометрической изомерии молекулы. Разница химических сдвигов обоих непредельных углеродных атомов кратной связи является весьма характерной и может быть использована для определения положения этой связи в нормальной цепи. Однако изученные ранее соединения (октены и октины) не позволяли определять положение, при котором химические сдвиги соседних непредельных атомов еще различимы. Для дальнейшего изучения влияния двойной и тройной связи на длинную насыщенную цепь были исследованы химические сдвиги C^{13} *n*-додеценов и *n*-додецинов.

Спектры абсорбции C^{13} были сняты на спектрометре [3] при 15,1 Мгц со скоростью развертки 15 гц/сек. Благодаря применению двойного резонанса с очень сильным возмущающим полем и развертки измерительной частоты, для полной развязки всех протонов молекулы требовалось лишь 1—3-кратная перестройка возмущающей частоты во время регистрации спектра. Несмотря на применение невращающихся ампул диаметром 15 мм, было достигнуто достаточное разрешение (около 0,4 м. д.).

Все измеренные химические сдвиги C^{13} додеценов, додецинов и *n*-додекана (для сравнения) приведены в таблице.

Химические сдвиги углерода-13 додеценов и додецинов

Соединение	Химические сдвиги углеродных атомов $\delta_{C^{13}}$, м. д.											
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
Додекан	178,9	170,4	160,9	163,2	163,2	163,2	163,2	163,2	163,2	160,9	170,4	178,9
Додецен-1	78,9	54,7	159,2	163,2	163,2	163,2	163,2	163,2	163,6	160,9	170,1	178,8
<i>цис</i> -Додецен-2	181,4	70,4	63,1	166,5	163,8	163,8	163,8	163,8	163,8	161,4	170,8	179,5
<i>транс</i> -Додецен-2	174,9	68,5	61,1	160,0	162,7	162,7	162,7	162,7	162,7	160,0	169,9	178,7
<i>цис</i> -Додецен-3	179,3	172,6	(61,6	64,0)	166,3	163,8	163,8	163,8	163,8	161,2	170,4	179,3
<i>цис</i> -Додецен-4	179,1	170,2	163,0	62,9	62,9	165,1	163,0	163,0	163,0	160,7	170,2	179,1
<i>транс</i> -Додецен-4	178,9	169,7	157,6	62,6	62,6	160,2	163,2	163,2	163,2	160,2	169,7	178,9
<i>цис</i> -Додецен-5	179,3	170,6	160,9	166,2	63,6	63,6	166,2	163,4	163,4	160,9	170,6	179,3
<i>транс</i> -Додецен-5	178,9	170,2	160,5	160,5	62,6	62,6	160,5	163,2	163,2	160,5	170,2	178,9
<i>цис</i> -Додецен-6	179,4	170,3	161,6	163,3	165,7	63,7	63,7	165,7	163,3	161,6	170,3	179,4
<i>транс</i> -Додецен-6	179,4	170,4	161,2	163,7	160,0	63,2	63,2	160,0	163,7	161,2	170,4	179,4
Додецин-1	124,9	109,0	174,4	163,5	163,5	163,5	163,5	163,5	163,5	160,9	170,2	178,9
Додецин-2	190,0	118,4	114,6	172,2	164,1	164,1	164,1	164,1	164,1	161,0	170,0	179,1
Додецин-3	178,6	180,3	(112,0	113,8)	174,0	163,4	163,4	163,4	163,4	160,9	170,1	178,6
Додецин-4	179,5	170,5	172,6	113,7	113,7	174,6	164,1	164,1	164,1	161,1	170,5	179,5
Додецин-5	179,4	171,1	161,6	174,6	113,7	113,7	174,6	164,0	164,0	161,6	171,1	179,4
Додецин-6	178,8	170,4	161,6	163,8	174,4	113,2	113,2	174,4	163,8	161,6	170,4	178,8

Весьма регулярные зависимости химических сдвигов от длины цепи позволили однозначно отнести почти все сдвиги. Единственную трудность представляет отнесение сдвигов непредельных углеродных атомов в 3-изомерах, разница химических сдвигов которых составляет 2,6 м. д. (*цис*-додецен-3) и 1,8 м. д. (додецин-3). Если учесть, что химические сдвиги sp^2 - и sp -гибридизованных углеродных атомов в общем случае проявляют симбатность со сдвигами насыщенных углеродных атомов соответствующего алкана и 1,4-взаимодействие [4, 5] влияет на химические сдвиги C^{13} даже при участии двойных связей и гетероатомов, то предлагаемое новое отнесение этих спектральных линий (см. таблицу) может быть более достоверным, чем опубликованное ранее [2].

Отмеченные в работах [1, 2] закономерности подтверждаются полученными новыми данными. Разница химических сдвигов α -углеродных атомов в *цис*- и *транс*-изомерах попадает в пределы $5,7 \pm 1$ м. д. [2], причем во всех случаях в *цис*-изомерах наблюдается диамагнитный сдвиг относительно тех же α -атомов *транс*-изомера. Разница в сдвигах sp^2 -гибридизованных углеродных атомов составляет 24,2 м. д. в додецене-1, 7,3 м. д. в додецене-2 и 2,4 м. д. в додецене-3, что согласуется с данными для октенов. В 4-изомерах эта разница, если она вообще имеется, не превышает 0,3 м. д. Разница химических сдвигов sp -гибридизованных углеродных атомов в 1-додецине 15,9 м. д., в 2-додецине 3,8 м. д. и в 3-додецине 1,8 м. д. Во всех алкинах наблюдается большой диамагнитный сдвиг резонанса α -углеродных атомов, в среднем на 11 м. д.

Все исследованные додецены и додецины были получены и очищены стандартными методами, описанными ранее [1, 2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Rang S., Pehk T., Lippmaa E., Eisen O., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 346 (1967).
2. Lippmaa E., Rang S., Eisen O., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 351 (1967).
3. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
4. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **17**, № 3, 210 (1968).
5. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **17**, № 3, 287 (1968).

Институт химии и
Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA, 1968, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 3

Т. ПЕХК, С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, Э. ЛИППМАА

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОВ И ЦИКЛОПЕНТЕНОВ

T. PEHK, S. RANG, O. EISEN, E. LIPPMÄ. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED ASESTATUD
TSÜKLOHEKSEENIDES JA TSÜKLOPENTEENIDES

T. PEHK, S. RANG, O. EISEN, E. LIPPMÄ. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF SUBSTITUTED
CYCLOHEXENES AND CYCLOPENTENES

Исследование протонных спектров замещенных циклогексенов показало [1], что определение всех химических сдвигов H^1 совершенно невозможно в связи с чрезмерной сложностью этих спектров. В отличие от протонных спектров, в спектрах ЯМДР C^{13} можно различать сигналы от всех углеродных атомов, однако отнесение этих линий связано с некоторыми трудностями. В алкенах [2, 4], алкинах [3, 4] и *n*-алкильных производных [5] отнесение линий облегчается благодаря быстрому затуханию влияния заместителя на насыщенную цепь и постоянству стерических эффектов. Для того чтобы выяснить, распространяются ли закономерности, установленные в отмеченных выше работах, на циклические системы, были сняты спектры абсорбции C^{13} алкилзамещенных циклогексенов и циклопентенов с применением полной развязки протонов и развертки частоты [6]. Измеренные химические сдвиги (средние из шести измерений) приведены в таблице.

Для отнесения всех этих химических сдвигов была использована аналогия со сдвигами C^{13} циклопентена, циклогексена, фенил- и циклогексилциклогексана и нескольких алкилзамещенных циклогексанов, исследованных нами в работе [7].

1-Алкилциклогексены. Так как в алкилциклогексанах заметное влияние алкильных групп распространяется только на замещенный атом и его непосредственных соседей, то можно считать, что химические сдвиги