

Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 ОКСИБЕНЗОЛОВ И ОКСИДИФЕНИЛОВ

Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА. HUDROKSÜBENSEENIDE JA HUDROKSÜDIFENÜÜLIDE SOSINIK-13
KEEMILISED NIHKED

T. PEHK, E. LIPPMÄA. THE CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF HYDROXYBENZENES AND
HYDROXYDIPHENYLS

Исследование спектров ЯМР C-13 метоксибензолов показало, что стерические взаимодействия играют существенную роль при экранировании углеродных атомов [1]. Одновременно наблюдается удовлетворительная корреляция между химическими сдвигами углерода и π -электронными плотностями. Можно предположить, что из-за меньшей роли стерических взаимодействий в оксифенолах соблюдается лучшая корреляция между химическими сдвигами и электронными плотностями, чем в метоксибензолах.

Данные о химических сдвигах оксифенолов и оксифенилов, измеренных по спектрам двойного резонанса и зарегистрированных по ранее описанной методике [1, 2], приведены в таблице. Растворителем для фенолов служил метиловый спирт. Отнесение химических сдвигов в фенолах осуществляется относительно просто, на основании спектров монорезонанса и по сильному селективному влиянию гидроксильной группы на *o*-, *m*- и *p*-положения ароматического кольца. При отнесении линий оксифенилов учитывались также сдвиги незамещенного дифенила [3].

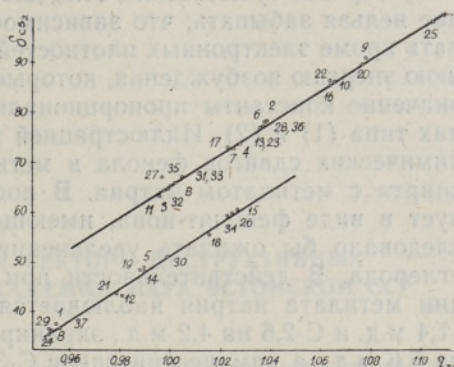
Из изученных соединений только у оксифенола ранее были измерены химические сдвиги C-13 [4, 5].

Для фенола проведено много различных расчетов электронных плотностей, а полиоксифенолы и оксифенилы исследованы значительно меньше [6, 7]. Так, в работе о корреляции протонных химических сдвигов оксифенолов с электронными плотностями, рассчитанными по методу Хюккеля (МОХ) [6], наилучшая корреляция получена с $h_{OH}=0,75$ и $k_{CO}=1,0$. Сравнение углеродных химических сдвигов с этими электронными плотностями дает удовлетворительную корреляцию отдельно для замещенных и незамещенных атомов углерода (для 11 незамещенных атомов $r=0,994$, $s=1,0$ м. д., а для 6 замещенных атомов $r=0,978$ и $s=2,1$ м. д.).

Лучшую корреляцию между химическими сдвигами и электронными плотностями можно было ожидать на основе расчетов по методу ППП [7]. Однако оба расчетных варианта с учетом σ -электронных плотностей не устраняют отдельного группирования замещенных атомов углерода. Кроме того, наблюдаются сильные отклонения отдельных точек от корреляционных прямых, которые имеют различные наклоны, соот-

ветствующие изменению химического сдвига $45 \div 140$ м.д. на единицу заряда. Таким образом, усовершенствованные методы расчета не улучшают полученной методом МОХ корреляции.

Для изучения всех измеренных оксibenзолов и оксидифенилов, а также для исследования корреляции с электронными плотностями, рассчитанными по ω -способу [1, 9], были проведены расчеты электронных плотностей по методу МОХ и ω -способу с общепринятыми параметрами h и k для кислорода [9]. По сравнению с метоксибензолами в случае оксibenзолов обычно увеличивают величину h_0 [10]. В данном случае применялись величина $h_0=2,1$ (для метоксибензолов $h_0=2,0$ [1]) и $k_{CO}=0,8$. Полученные электронные плотности МОХ дают хорошую корреляцию с химическими сдвигами углерода (см. рисунок) по уравнениям:



Связь химических сдвигов оксibenзолов и оксидифенилов с электронными плотностями МОХ. Номера соответствуют порядковым номерам таблицы. В — бензол.

$$\delta_{CS_2}^{CH} = 314,8\rho_C - 249,2 \quad (r=0,997; s=0,8 \text{ м.д.}), \quad (1)$$

$$\delta_{CS_2}^{CO} = 328,5\rho_C - 277,1 \quad (r=0,996; s=0,9 \text{ м.д.}). \quad (2)$$

Электронные плотности, рассчитанные по ω -способу, дают худшую корреляцию.

Химические сдвиги углерода δ_{CS_2} оксibenзолов и оксидифенилов

№	Вещество	Углерод- ный атом	δ_{CS_2} м.д.	№	Вещество	Углерод- ный атом	δ_{CS_2} м.д.
1	Оксibenзол	1	37,6	18	Оксигидро- хинон	1	55,7
2		2,6	78,5	19		2	48,3
3		3,5	64,3	20		3	89,5
4		4	73,6	21		4	43,6
5	Пирокатехин	1,2	49,1	22		5	86,6
6		3,6	77,9	23		6	77,1
7		4,5	72,7	24	Флороглүцин	1,3,5	35,4
8	Резорцин	1,3	35,5	25		2,4,6	97,9
9		2	90,4	26	4-Оксидифе- нил	1	60,2
10		4,6	85,7	27		2,6	67,1
11		5	62,8	28		3,5	77,3
12	Гидрохинон	1,4	43,2	29		4	36,4
13		2,3,5,6	76,9	30		1'	51,8
14	Пирогаллол	1,3	48,0	31		2',6'	67,1
15		2	60,3	32		3',5'	64,7
16		4,6	85,3	33		4'	67,1
17		5	73,4	34	4,4'-Диокси- дифенил	1,1'	59,4
				35		2,6,2',6'	65,7
				36		3,5,3',5'	77,2
				37		4,4'	36,7

Таким образом, простые расчеты электронных плотностей хорошо коррелируются с углеродными химическими сдвигами. Но коэффициенты пропорциональности, характеризующие изменение экранирования на единицу заряда, существенно отличаются от общепринятых. В данном случае нельзя забывать, что зависимость экранирования ^{13}C должна включать кроме электронных плотностей и другие факторы, в том числе среднюю энергию возбуждения, которые неизбежно должны модифицировать значение константы пропорциональности в крайне упрощенных формулах типа (1) и (2). Иллюстрацией этому положению является сравнение химических сдвигов фенола в метиловом спирте и в смеси метилового спирта с метилатом натрия. В последнем растворителе фенол существует в виде фенолят-иона, имеющего отрицательный заряд. Поэтому следовало бы ожидать увеличения суммарного экранирования атомов углерода. В действительности при постепенном увеличении концентрации метилата натрия наблюдается уменьшение экранирования C-1 на 11,4 м.д. и C-2,6 на 4,2 м.д., экранирование C-4 увеличивается всего лишь на 5,6 м.д., а химический сдвиг C-3,5 практически не меняется. В итоге это дает в ионе не увеличение, а уменьшение суммарного экранирования на 14 м.д. С другой стороны, известно, что фенолят-ион имеет две полосы поглощения в электронном спектре при $\lambda = 287 \text{ м}\mu$ и $\lambda = 235 \text{ м}\mu$, а фенол соответственно при $\lambda = 270 \text{ м}\mu$ и $\lambda = 210 \text{ м}\mu$ [11], что неизбежно оказывает некоторое влияние на разницу между экранированием в феноле и в фенолят-ионе и ведет к уменьшению химических сдвигов в ионе.

Метилат натрия не оказывает влияния на химические сдвиги углеродных атомов метоксифенолов. Благодаря этому, путем использования селективных эффектов растворителя можно отнести мало отличающиеся химические сдвиги одной мультиплетности в метоксифенолах (гваякол и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пехк Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 195 (1968).
2. Липпмаа Э., Пехк Т., Паст Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 345 (1967).
3. Alger T. D., Grant D. M., Paul E. G., J. Am. Chem. Soc., 88, 5397 (1966).
4. Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., 83, 1846 (1961).
5. Maciel G. E., James R. V., J. Am. Chem. Soc., 86, 3893 (1964).
6. Schug J. C., Deck J. C., J. Chem. Phys., 37, 2618 (1962).
7. Pukanic G. W., Forshey D. R., Wegener B. J. D., Greenshields J. B., Theor. Chim. Acta, 9, 38 (1967).
8. Ettinger R., Tetrahedron, 20, 1579 (1964).
9. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит, Мир, 1965.
10. Forsen S., Akermark B., Alm T., Acta Chem. Scand., 18, 313 (1964).
11. Doub L., Vandenbelt J. M., J. Am. Chem. Soc., 69, 2714 (1947).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/III 1970