

УДК 543.422.25:547.217.4

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯДЕР C^{13} СТЕРЕОИЗОМЕРОВ
МЕТИЛБИЦИКЛО[4,4,0]ДЕКАНОВТ. И. Пехк, А. Х. Лахт, И. А. Мусав, Э. Х. Курашова,
П. И. Санин

В ранее опубликованных работах [1–7] по изучению стереохимии метилбицикло[4,4,0]деканов были использованы реакция метиленирования *транс*- и *цис*-декалина и равновесная изомеризация. Определены физические константы стереоизомеров, ИК-, масс- и ПМР-спектры. Хотя все эти методы дают полезную информацию для характеристики отдельных стереоизомеров, однако наиболее перспективным можно считать спектроскопию ЯМР C^{13} .

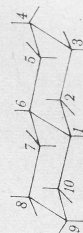
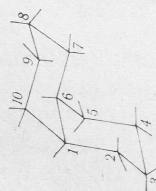
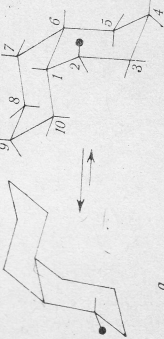
Главное преимущество спектров ЯМР на ядрах C^{13} — возможность измерения химических сдвигов всех атомов углерода стереоизомеров, на величину которых оказывает влияние их взаимное расположение. В результате низкого природного содержания ядер C^{13} (1,1%), что исключает взаимодействие между ними, и применения развязки от протонов получаются отдельные пики от всех неэквивалентных атомов углерода.

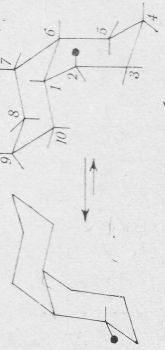
В опубликованной недавно работе [8] приведены химические сдвиги некоторых метил- и диметилбицикло[4,4,0]деканов. В настоящей работе приведены химические сдвиги ядер C^{13} всех стереоизомеров 2- и 3-метилбицикло[4,4,0]декана и обсуждена их связь с конформацией стереоизомеров.

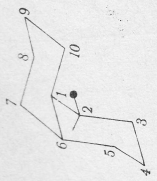
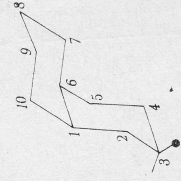
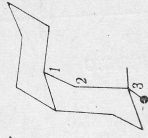
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры сняты на универсальном спектрометре [9] при частоте 15,1 мГц в режиме импульсного Фурье-преобразования с шумовой развязкой от протонов. Химические сдвиги измерены в чистых углеводородах с добавкой тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. В табл. 1 наряду с химическими сдвигами 2- и 3-метилбицикло[4,4,0]деканов приведены химические сдвиги незамещенных *транс*- и *цис*-бицикло[4,4,0]деканов. Для последнего из них указаны также результаты низкотемпературного измерения [10], которые использованы для расчета химических сдвигов метилбицикло[4,4,0]деканов с *цис*-сочленением колец. Химические сдвиги, полученные в настоящей работе для *цис*- и *транс*-бицикло[4,4,0]деканов, идентичны приведенным в [11]. Сравнение с результатами работы [8] указывает на отклонение на слабopольных линиях, в некоторых случаях достигающее 0,6 м.д., что скорее всего связано со случайной нелинейностью или дрейфом развертки [8]. Разность в химических сдвигах по сравнению с [8] не превышает 0,1–0,2 м.д. Для отнесения линий использованы расчетные химические сдвиги с помощью «метильных» параметров, приведенных в [12]. Можно использовать и «углеводородные» параметры [8], однако в случае метилбицикло[4,4,0]деканов несколько лучшие результаты получаются именно с метильными пара-

Таблица 1
Экспериментальные и расчетные * химические сдвиги C¹³ стереоизомеров 2- и 3-метилбицикло[4,4,0]декана, м. д.

Химические сдвиги углеродных атомов														
№ изо-мера	Стереизомер	Устойчивая конформация	Химические сдвиги углеродных атомов											
			C ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C ₍₄₎	C ₍₅₎	C ₍₆₎	C ₍₇₎	C ₍₈₎	C ₍₉₎	C ₍₁₀₎	CH ₃	
I	транс-Бицикло [4,4,0]декан		эксп.	44,0	34,6	27,1	27,1	34,6	44,0	34,6	27,1	27,1	34,6	—
II	цис-Бицикло [4,4,0]декан		эксп. эксп. **	36,8 36,8	29,7 26,4	24,5 27,8	24,5 21,7	29,7 33,2	36,8 36,8	29,7 26,4	24,5 27,8	24,5 21,7	29,7 33,2	—
III	транс-2-Метил-транс-бицикло [4,4,0]декан		эксп. расч.	50,0 50,6	38,0 38,1	36,6 36,1	27,2 27,2	34,9 34,4	43,3 44,1	34,8 34,6	27,0 27,1	26,6 27,1	30,8 31,8	19,8 20,3
IV	цис-2-Метил-транс-бицикло [4,4,0]декан		эксп. расч.	46,8 46,5	33,3 32,6	34,6 34,1	20,9 20,7	35,3 34,5	36,1 36,8	35,3 34,6	27,1 27,1	27,5 27,1	31,8 31,8	13,4 12,0
V	транс-2-Метил-цис-бицикло [4,4,0]декан		эксп. расч. расч.	43,8 43,4 41,2	29,9 29,9 34,6	35,2 36,8 27,1	22,0 21,8 21,4	32,2 33,0 26,3	36,5 36,9 30,4	28,4 26,4 33,2	26,4 27,8 21,7	22,3 21,7 27,8	29,5 30,4 26,4	20,1 20,3 18,8

III	транс-2-Метил- транс-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	50,0 50,6	38,0 38,1	36,6 36,1	27,2 27,2	34,9 34,4	43,3 44,1	34,8 34,6	27,0 27,1	26,6 27,1	30,8 31,8	19,8 20,3
IV	цис-2-Метил- транс-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	46,8 46,5	33,3 32,6	34,6 34,1	20,9 20,7	35,3 34,5	36,1 36,8	35,3 34,6	27,1 27,1	27,5 27,1	31,8 31,8	13,4 12,0
V	транс-2-Метил- цис-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	43,8 43,4 41,2	29,9 29,9 34,6	35,2 36,8 27,1	22,0 21,8 21,4	32,2 33,0 26,3	36,5 36,9 30,4	28,4 26,4 33,2	26,4 27,8 21,7	22,3 21,7 27,8	29,5 30,4 26,4	20,1 20,3 18,8

VI	цис-2-Метил- цис-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	42,6 42,4	36,8 36,3	29,4 29,9	27,4 27,9	25,7 26,2	38,3 38,4	33,2 33,2	21,9 21,7	27,4 27,8	19,8 19,6	19,9 20,3
VII	цис-3-Метил- транс-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	43,4 44,1	43,3 43,6	33,1 33,1	35,7 36,1	34,2 34,7	43,4 43,8	34,4 34,6	26,9 27,1	26,9 27,1	34,4 34,6	22,9 23,1
VIII	транс-3-Метил- транс-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	37,3 37,6	40,2 40,0	28,6 28,5	32,3 32,5	28,3 28,2	44,5 43,9	34,7 34,6	27,1 27,1	27,1 27,1	34,4 34,6	18,5 18,8
IX	цис-3-Метил- цис-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	36,6 36,9	35,3 35,4	33,9 33,8	30,2 30,7	32,9 33,3	36,1 36,6	26,3 26,4	27,5 27,8	21,4 21,7	32,9 33,2	23,1 23,1
X	транс-3-Метил- цис-бицикло [4,4,0]декан		экс. расч.	36,9 36,9	41,8 42,2	27,3 27,7	36,3 36,8	27,3 26,5	36,0 36,6	32,4 33,2	21,6 21,7	27,5 27,8	26,3 26,4	22,9 23,1

* Рассчитаны на основе «метильных» параметров [12].
 ** Химический сдвиг C(1) и C(6) принят равным 36,8 м.д. [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2 а б и ц а

2- и 3-метилглицин [4,4,0] дана с физическими константами и термодинамической стабильностью изомеров

[illegible]

* При расчете использованы данные равновесной изомеризации при температуре 400° K [3].

1. Спектры ЯМР C^{13} 2- и 3-метил-2-метилпропионовых кислот. Все 2- и 3-метилпропионовые кислоты были синтезированы по методу [4,4,0].

[illegible]

составляет около 15%.
Нами было предложено использовать для характеристики их метаболитов [4,40] денанты, полученные в результате реакции (8-эффект), которые образуются в химических сдвиги (нафизическом [15], а также данные физическое константы, которые представляют собой устойчивый показатель C^{13} метаболитов [4,40] денантов. Энергия, рассчитанные на основе

Сравнение расчетных и экспериментальных химических элементов для изомера A указывает на систематические отклонения в сторону соответствующих расечных значений для других энергетически менее выгодного конформера. В данном случае отсутствуют параметры для коррекции эффекта вытеснения их диспайных заместителей, что вносит некоторую неопределенность в расчетные химические элементы (особенно для C⁽¹⁾ и C⁽²⁾). Но судя по химическим элементам A содержание конформера до 15-20%.

разность в энергиях двух конформеров должна быть в силу тае измерения Δ , где добавляется только одно скошенное бутановое взаимодействие, что повышает длину аксиального конформера

(3,7 kcal/mole) [13] — наимного влия. Это взаимодействие поляр- аскальной метильной груп-

(3,7 ккал/моль [13]) намного выше скошенного бутанового взаимодействия с аксиальной метильной группой изомера VI. Наименьшая разность в энергиях двух конформеров должна быть в случае изомера V, где добавляется только одно скошенное бутановое взаимодействие, что повышает долю аксиального конформера до 15-20%.

Сравнение расчетных и экспериментальных химических сдвигов для изомера V указывает на систематические отклонения в сторону соответствующих расчетных сдвигов другого энергетически менее выгодного конформера. В данном случае отсутствуют параметры для коррекции эффекта винильных дисаксиальных заместителей, что вносит некоторую неопределенность в расчетные химические сдвиги (особенно для $C^{(1)}$ и $C^{(2)}$). Но судя по химическим сдвигам атомов $C^{(3)}$ — $C^{(10)}$ и CH_3 в соединении V содержание конформера с аксиальной метильной группой составляет около 15%.

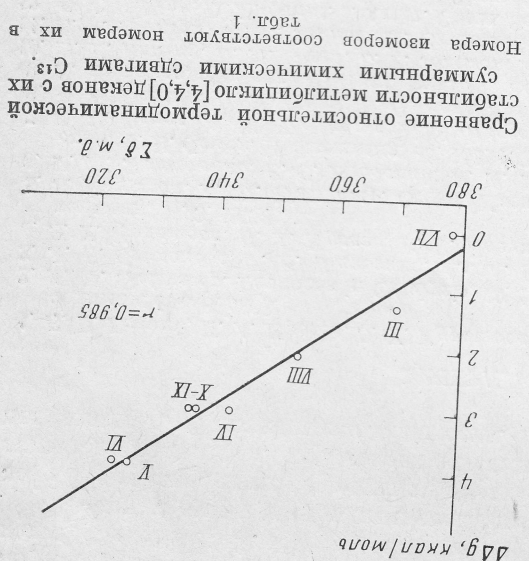


табл. 1
Номера изомеров соответствуют номерам их в суммарных химических сдвигах C^{13} .
Сравнение относительной термодинамической стабильности метилбутирнго [4,4,0] деканов с их химическими сдвигами C^{13} .

Нами было предложено использовать суммарный химический сдвиг изомеров для характеристики их конформационной стабильности [14]. Метилбутирнго [4,4,0] деканов должны быть подходящими соединениями для этой цели, так как здесь нет стерических 1,3-дисаксиальных взаимодействий (δ-эффект), которые имеют очень высокую энергию, но дают слабощелочные химические сдвиги (сравни 1,8-диметилбутирнго с 1-метилбутирнго [15], а также данные [16]). В табл. 2 приведены некоторые физические константы, которые применяются в качестве характеристик термодинамической устойчивости изомеров, суммарные химические сдвиги C^{13} метилбутирнго [4,4,0] деканов, а также конформационные свободные энергии, рассчитанные на основе равновесной изомеризации при температуре 400° K [3].

Наблюдается симбатное изменение суммарных химических сдвигов C^{13} в соответствии с плотностями, показателями изомеризации, температурой кипения и свободными энергиями изомеризации. Эти зависимости имеют приблизительно линейный характер, как это иллюстрируется на примере сравнения свободных энергий изомеризации и суммарных химических сдвигов изомеров; коэффициент корреляции, $r=0,985$ (рисунк). Некоторое отклонение от симбатности наблюдается в группе с тремя скошенными бутановыми взаимодействиями, где для изомера IV с транс-соединением концы следовало бы ожидать более низкого значения суммарного химического сдвига, чем для изомеров IX и X.

ВЫВОДЫ

1. Спектры ЯМР C^{13} 2- и 3-метилбутирнго [4,4,0] деканов дают возможность однозначно идентифицировать отдельные изомеры.
2. Все 2- и 3-метилпропановые C^{13} метилбутирнго [4,4,0] декана, кроме транс-2-метил- C^{13} метилбутирнго [4,4,0] декана, существенно в

одной конформации. Аксиальная метильная группа наблюдается только в *транс*-2-метил-*транс*-бипиридо[4,4,0]декане и в *транс*-3-метил-*транс*-бипиридо[4,4,0]декане. При комнатной температуре в *транс*-2-метил-*транс*-бипиридо[4,4,0]декане на долю конформера с аксиальной метильной группой приходится около 15%.

3. Между суммарными химическими сдвигами C¹³-2- и 3-метилбипиридо[4,4,0]деканов и их термодинамической стабильностью, а также физическими постоянными, характеризующими эту стабильность, наблюдаются приблизительно линейные зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Вараку, И. А. Мусеев, Э. Х. Купашова, Т. И. Дроздова, П. И. Санин. Нефтехимия, 8, 818, 1968.
2. A. W. Weikamp. Advances in Catalysis, 18, 1, 1968.
3. Т. И. Ступанова, Т. И. Шаньгина, А. А. Петров. Нефтехимия, 9, 196, 1969.
4. Э. Х. Купашова, И. А. Мусеев, В. Н. Новикова, Б. А. Смирнов, П. И. Санин. Нефтехимия, 13, 3, 1973.
5. S. Meyerson, A. W. Weikamp. Organ. Mass. Spectrometry, 2, 603, 1969.
6. И. М. Лысенко, Е. С. Бродский, И. А. Мусеев, Э. Х. Купашова, В. Т. Лебедева, П. И. Санин. Нефтехимия, 13, 163, 1973.
7. Е. М. Вана, А. W. Weikamp, N. S. Bhacca. Analyt. Chem., 38, 1783, 1966.
8. D. K. Dalling, D. M. Grant, E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3718, 1973.
9. Е. Лундма, Т. Дехк, Я. Паст. Изв. АН ЗСР СССР. Сер. физ.-мат., 16, 345, 1967.
10. D. K. Dalling, D. M. Grant, L. F. Johnson. J. Amer. Chem. Soc., 93, 3678, 1971.
11. L. F. Johnson, W. C. Tannowski. Carbon-13 NMR Spectra, Wiley - Interscience, 1972.
12. D. K. Dalling, D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5318, 1972.
13. N. L. Allinger, M. A. Miller. J. Amer. Chem. Soc., 83, 2145, 1961.
14. Т. Дехк. XI Европейский конгресс по молекулярной спектроскопии. Тез. докл. № 136, Таинин, 1973.
15. A. I. Jones, T. D. Alger, W. M. Grant, D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc., 92, 2386, 1970.
16. S. H. Grover, I. P. Guthrie, J. B. Stothers, C. T. Tan, J. Magn. Res., 10, 227, 1973.

Поступила в редакцию
10 января 1974 г.

Институт кибернетики
АН ЗСР СССР
Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР