

УДК 547.642:543.422.25

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯДЕР ^{13}C СТЕРЕОИЗОМЕРОВ
ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКАНОВ
(2,5-; 2,7-; 2,10-; 3,4-; 3,8-;
3,9-ДИМЕТИЛБИЦИКЛОДЕКАНЫ)

Т. И. Шех, А. Х. Лахт, И. А. Мусаев,
Э. Х. Курашова, П. И. Санин

В ранее опубликованной работе [1] были изучены стереоизомеры 2,5-; 2,7-; 2,10-; 3,4-; 3,8- и 3,9-диметилбицикло[4.4.0]деканов. Из 36 возможных изомеров нами выделены и описаны 27. В работе существенное внимание уделено установлению связи физико-химических свойств стереоизомеров с их конформацией.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования стереоизомеров диметилбицикло[4.4.0]деканов методом ЯМР на ядрах ^{13}C . Химические сдвиги трех изомеров приведены в литературе [2].

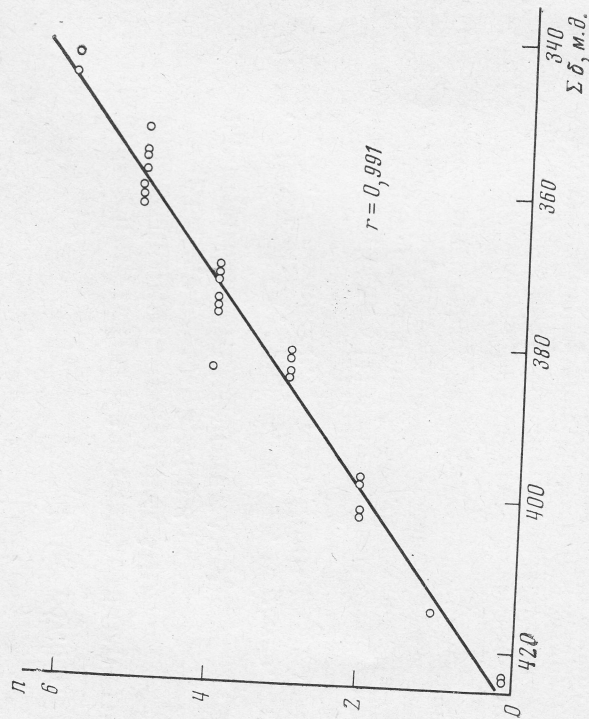
Химические сдвиги на ядрах ^{13}C являются эффективным методом получения информации при анализе изомерных соединений, особенно углеводородов. Анализом химических сдвигов можно получить также данные об их конформациях, а по температурной зависимости спектров ЯМР определить высоту барьера инверсии переходов циклогексанового кольца кресло-кресло в диметилбицикло[4.4.0]деканах с *цис*-сочленением колец.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры были сняты при частоте 15,09 МГц, как описано в [3]. Для отнесения линий были использованы расчетные химические сдвиги на основе монометилбицикло[4.4.0]деканов [3] и так называемые «метильные» параметры [4]. Как правило, в первом случае получается лучшее совпадение с экспериментальными данными. Экспериментальные и расчетные химические сдвиги диметилбицикло[4.4.0]деканов приведены в табл. 1. При обозначении конформаций и конфигураций стереоизомеров использованы те же правила, что и в работе [5]. Экспериментальные данные получены при комнатной температуре.

По низкотемпературным спектрам диметил-*цис*-бицикло[4.4.0]деканов с двумя идентичными конформациями определены также неусредненные химические сдвиги отдельных углеродных атомов. По температурной зависимости спектров оценена величина барьера переходов кресло-кресло по формуле Эйринга [6]. Из-за малого количества изомеров более точный анализ с целью определения ΔS и ΔH по изменению формы линий в зависимости от температуры оказался невозможным.

Сравнение экспериментальных и расчетных химических сдвигов позволяют судить о конформационных особенностях измеренных стереоизомеров. При этом удобно рассматривать отдельно изомеры с *транс*-сочленением колец (*транс*-эпимеры) и изомеры с *цис*-сочленением (1,5-взаимодействием) * (*цис*-эпимеры) с одним или двумя пентановыми взаимодействиями.



Зависимость суммарных химических сдвигов ядер ^{13}C ($\Sigma \delta$) изомеров диметилбицикло[4.4.0]деканов от числа стереических взаимодействий (n) в молекулах

транс-Эпимеры (1—12, табл. 1). Среди этих соединений не были выделены изомеры с двумя аксиальными метильными группами (за исключением 12), которые образуются в очень малых количествах при гидрировании диметилнафталинов, а также термодинамически очень нестабильные *транс*, *транс*, *транс*-2,4,10-диметилбициклодекан, у которого есть пентановое (locked) пентановое взаимодействие между метильными группами.

Коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными химическими сдвигами по монометилпроизводным выше ($r = 0,993$, $0,3 \text{ м. д.}$), чем по «метильным» параметрам ($r = 0,983$, $s = 0,5 \text{ м. д.}$). Расчет химического сдвига изомеров 6 и 7 использованы дополнительные параметры [4] для учета взаимного влияния метильных групп. Вторичное влияние метильных групп обнаруживается также между аксиальной и аксиальной метильными группами в изомере 5, что касается в отклонении экспериментальных химических сдвигов углерода атомов метильных групп и атомов $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(10)}$ от расчетных. Результатом этого слабого пентанового взаимодействия являются сдвиги $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(10)}$ от расчетных. Результатом этого слабого пентанового взаимодействия являются сдвиги $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(10)}$ от расчетных. Результатом этого слабого пентанового взаимодействия являются сдвиги $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(10)}$ от расчетных.

Здесь и далее скошенное пентановое взаимодействие называется пентановым взаимодействием.

Химические сдвиги ^{13}C диметилбицикло[4.4.0]деканов

№	Сtereoизомер	Углеродная конформация	транс-Эпимеры *										CH ₃	
			C ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C ₍₄₎	C ₍₅₎	C ₍₆₎	C ₍₇₎	C ₍₈₎	C ₍₉₎	C ₍₁₀₎	e	a
1	транс-2- транс-5-	eeee	49,3 49,3 50,6	37,9 38,3 36,2	36,0 36,7 36,2	36,0 36,7 36,2	37,9 38,3 36,2	49,3 49,3 50,6	30,9 30,9 31,8	26,9 26,9 27,1	26,9 26,9 27,1	30,9 30,9 31,8	20,0 19,8 20,3	
2	транс-2- цис-5-	eeae	42,1 42,1 43,4	38,9 38,7 38,1	30,3 30,4 29,8	34,0 34,7 34,1	33,6 33,6 32,3	46,0 46,1 46,6	32,0 32,0 31,8	28,3 27,0 27,1	27,3 27,0 27,1	31,7 31,5 31,8	13,4 13,4 12,0	
3	транс-2- транс-7-	eeee	49,5 49,3 50,6	38,0 38,2 38,1	36,4 36,5 36,1	26,5 26,7 27,2	31,0 31,1 31,6	49,5 49,3 50,6	38,0 38,2 38,1	36,4 36,5 36,1	26,5 26,7 27,2	31,0 31,1 31,6	20,3 19,8 20,3	
4	транс-2- цис-7-	eeae	42,3 42,1 43,4	38,9 38,7 38,1	36,6 36,6 36,1	27,0 27,6 27,2	32,3 32,4 31,6	46,0 46,1 46,6	33,5 33,5 32,6	34,4 34,5 34,1	20,9 20,9 20,7	31,7 31,5 31,8	13,3 13,4 12,0	
5	транс-2- цис-10-	eeae	52,5 52,8 53,1	34,6 35,2 35,5	36,8 37,0 36,1	26,5 27,2 27,2	35,5 35,6 34,4	35,5 35,6 34,4	35,5 35,6 34,4	20,8 20,8 20,7	34,1 34,1 34,1	28,6 28,6 28,6	12,6 13,4 12,0	
6	цис-3- цис-4-	eeee	43,6 42,8 43,8	43,6 43,4 43,7	39,4 39,2 39,6	39,4 39,2 39,6	43,6 42,9 43,7	43,6 42,9 43,7	34,0 34,0 34,0	26,8 26,7 27,1	26,8 26,7 27,1	34,0 34,0 34,0	20,2 20,1 20,3	
7	цис-3- транс-4-	eeae	44,3 43,9 44,0	36,7 36,2 36,5	35,5 35,4 35,6	34,2 34,1 34,1	42,0 41,4 41,6	36,8 36,7 37,4	33,9 34,2 34,6	27,0 26,9 27,1	27,0 26,9 27,1	34,4 34,5 34,6	12,6 11,7 12,0	
8	цис-3- цис-8-	eeee	43,0 42,8 43,6	43,0 43,1 43,1	33,1 33,1 33,1	35,6 35,5 36,1	34,2 34,0 34,7	43,0 42,8 43,8	33,1 32,9 33,1	33,1 32,9 33,1	33,1 32,9 33,1	34,2 34,0 34,6	22,8 22,9 23,1	
9	цис-3- транс-8-	eeae	44,0 43,9 44,1	43,2 43,4 43,6	33,1 33,1 33,1	35,7 35,7 36,1	34,4 34,4 34,7	36,7 36,7 37,4	39,8 40,0 40,0	28,4 28,4 28,5	32,1 32,1 32,5	28,2 28,1 28,2	18,4 18,5 18,8	
10	цис-3- цис-9-	eeee	43,3 42,8 44,1	43,3 43,1 43,6	33,1 32,9 33,1	35,7 35,5 36,1	34,4 34,0 34,7	43,0 42,8 43,8	33,1 32,9 33,1	33,1 32,9 33,1	33,1 32,9 33,1	34,2 34,0 34,6	22,8 22,9 23,1	
11	цис-3- транс-9-	eeae	36,9 36,7 37,7	43,6 43,1 43,6	33,3 33,1 33,1	35,8 35,8 36,1	34,3 34,3 34,7	44,0 43,9 43,7	28,2 28,1 28,2	32,3 32,1 32,5	28,2 28,1 28,5	40,2 40,0 40,0	18,5 18,5 18,9	
12	транс-3- транс-8-	eeae	37,9 37,8 37,6	40,0 40,3 40,3	28,7 28,6 28,5	32,3 32,3 32,5	28,3 28,1 28,2	37,9 37,8 37,6	40,0 40,0 40,0	28,7 28,6 28,5	32,3 32,3 32,5	28,3 28,1 28,2	18,5 18,5 18,9	
цис-Эпимеры без пентановых взаимодействий **														
13	цис-2- транс-5-	eeae	45,2 44,9	27,5 29,2	36,8 36,4	29,2 29,5	37,0 36,6	43,4 42,7	20,7 19,8	27,4 27,4	21,3 21,3	30,4 30,4	19,9 20,3	19,6*
14	транс-2- транс-7-	eeae	44,2 43,4	29,3 29,9	36,4 36,8	21,6 21,8	29,3 30,2	44,2 43,4	29,3 29,9	36,4 36,8	21,6 21,8	29,3 30,2	20,3 20,3	
15	цис-2- цис-7-	eeae	44,2 44,1	36,9 36,8	29,9 29,6	27,1 27,0	19,3 19,1	44,2 44,1	36,9 36,8	29,9 29,6	27,1 27,0	19,3 19,1	20,0 19,9	
16	цис-2- транс-10-	eeae	50,2 51,6	40,4 36,8	29,8 29,4	27,6 27,4	26,6 25,7	40,3 38,3	33,4 33,0	21,6 21,9	38,8 36,4	28,7 25,8	23,3 19,9	23,6*
17	цис-3- транс-4-	eeae	36,7 35,8	35,6 36,2	40,2 39,9	37,2 36,2	33,5 33,3	42,6 41,5	37,2 36,2	27,0 26,2	21,2 21,3	20,4 20,3	20,4 20,3	

* Первая строка для всех соединений — экспериментальные данные; вторая строка — химические сдвиги, рассчитанные на основе соответствующих метилбицикло[4.4.0]деканов; третья строка — химические сдвиги, рассчитанные по «метильным» параметрам [4].

** Вторая строка — химические сдвиги, рассчитанные по метилбицикло[4.4.0]деканам и по «метильным» параметрам для аксиальной метильной группы; для соединения 16 использованы параметры аксиальной метильной группы.

*** Экспериментальные метильные группы у углеродного атома с большим порядковым номером.

Таблица 1 (продолжение)

(продолжение)

Таблица 1

№	Стереизомер	Устойчивая конформация	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	CH ₃	
													e	a
18	цис-3-цис-8-	еееа	35,8 35,9	35,4 35,2	33,7 33,6	30,4 29,9	32,6 32,6	35,8 35,9	35,4 35,2	33,7 33,6	30,4 29,9	32,6 32,7	23,0 23,1	
19	транс-3-транс-8-	ееае	36,8 36,1	41,7 41,0	27,4 27,2	36,3 36,0	27,4 27,2	36,8 36,1	41,7 41,0	27,4 27,2	36,3 36,0	27,4 27,2	23,1 22,9	
20	цис-3-транс-9-	еееа	37,0 36,7	36,0 35,2	33,8 33,6	30,4 30,1	32,4 32,1	35,5 35,2	26,2 26,2	36,2 36,0	26,9 27,0	41,9 41,5	23,0 23,0	
21	транс-2-цис-7-	еааа	36,7 36,2	36,9 36,8	29,7 29,4	27,4 27,4	25,6 25,6	44,4 43,7	27,7 27,3	27,4 27,3	21,3 21,0	19,9 19,7	20,1 19,9	49,2 48,8
22	транс-2-транс-10-	еееа	49,3 48,8	28,3 28,9	37,0 36,8	24,5 24,8	33,4 33,0	30,4 30,5	26,3 26,3	20,8 21,4	27,0 27,1	29,9 31,8	20,7 20,3	19,2 18,8
23	цис-3-транс-8-	еаеа	36,6 36,6	34,9 35,3	33,5 33,9	30,2 30,2	32,1 32,9	29,3 29,7	32,1 31,7	28,4 28,9	26,9 26,8	26,9 26,5	23,4 23,1	18,4 18,5
цис-Эпимеры с пентановыми взаимодействиями ***														
24	цис-3-цис-4-	еаеа	37,3 37,4	29,7 29,4	34,7 34,7	34,7 35,4	37,4 36,1	31,7 29,2	25,1 27,8	25,1 21,6	31,7 32,9	31,7 32,9	18,4 20,3	48,4 46,8
25	цис-3-цис-9-	еаеа	36,2 36,5	38,9 37,9	30,7 31,1	31,6 30,2	27,2 32,5	36,7 36,3	27,2 29,9	31,6 32,8	30,7 30,7	38,9 38,8	22,7 22,3	22,7 23,0
26	цис-2-цис-5-	еааа	36,4 40,9	38,1 36,0	33,9 30,4	30,2 30,4	32,9 36,0	28,6 40,9	26,8 27,4	32,7 25,4	28,6 25,4	35,6 27,4	23,1 20,3	23,0 23,0
27	цис-2-цис-10-	еааа	43,7 42,8	33,9 30,5	33,9 27,4	22,5 29,5	32,4 29,5	39,4 38,4	22,5 17,2	22,5 33,9	33,9 36,2	33,9 29,0	19,8 20,3	19,8 19,9

цис-Эпимеры с пентановыми взаимодействиями ***

24	цис-3-цис-4-	еаеа	37,4 37,3	35,4 35,9	34,7 32,9	34,7 32,2	35,4 35,9	37,4 36,4	31,7 29,2	25,4 27,8	25,1 21,6	31,7 32,7	18,4 20,4	18,4 16,8	
25	цис-3-цис-9-	еаеа	36,2 36,4	38,9 38,1	30,7 30,9	31,6 31,2	27,2 27,2	31,6 31,2	30,7 30,7	38,9 38,8	30,7 30,7	22,7 23,4	22,7 23,1	22,7 23,0	
26	цис-2-цис-5-	еаеа	40,9 42,5	36,0 36,8	30,4 30,4	30,4 30,4	36,0 35,3	40,9 34,1	27,4 31,0	25,4 26,6	27,4 23,5	27,4 23,5	20,3 20,1	23,0 19,9	
27	цис-2-цис-10-	еаеа	43,7 42,8	33,9 37,0	33,9 30,5	22,5 27,0	32,4 29,5	39,4 38,4	32,4 33,9	22,5 17,2	33,9 36,2	33,9 23,7	19,8 19,2	19,8 20,6	

**** Для соединения 27 данные получены при 120° С; третья строка — химические сдвиги соответствующих метилбицикло[4.4.0]деканов плюс параметры, приведенные в табл. 2.

На основе химических сдвигов изомера 2 можно предположить, что аксиальная метильная группа в *цис*-2-метил-*транс*-бицикло[4.4.0]декане вызывает эффект слабополюсного сдвига (0,4 м.д.) не в δ-, а в ε-положении (C₍₈₎) от заместителя.

цис-Эпимеры без пентановых взаимодействий (13—23, табл. 1). Как известно, изомеры бицикло[4.4.0]деканов с *цис*-сочленением колец существуют в двух взаимопревращающихся конформациях. Во всех изомерах той группы (кроме 22) один из конформеров имеет по меньшей мере на два кошенных бутановых взаимодействия больше, а во многих случаях имеет один или два (13, 16, 17, 21, 23) пентановых взаимодействия, а в случае изомера 15 даже гексановое взаимодействие. При инверсии молекулы изомера 22 конформация не меняется. Все остальные *цис*-эпимеры этой группы при комнатной температуре существуют в одной конформации (>95%) с двумя экваториальными метильными группами (изомеры 13—19), или одной экваториальной и одной аксиальной метильными группами (20, 21, 22, 23).

Расчет химических сдвигов всех исследованных соединений этого ряда может быть осуществлен на основе монометилбициклодеканов с *цис*-сочленением колец. Для расчета изомеров с аксиальной метильной группой изомеры 21, 22, 23) нет данных по монометилпропановым, ни один из которых (имеются в виду изомеры с *цис*-сочленением колец) не существует в форме конформера с аксиальной метильной группой, за исключением

транс-2-метил-*цис*-бицикло[4.4.0]декана, в котором содержание конформера с аксиальной метильной группой составляет около 15% [3]. Поэтому для расчета химических сдвигов изомеров с аксиальной метильной группой, а также *транс*-экваториальной метильной группой у атома, связанного с мостиковым углеродным атомом, применялись «метильные» параметры [4].

Расчитанные таким образом химические сдвиги хорошо согласуются с экспериментальными результатами ($r = 0,9964$, $s = 0,6$ м.д.), подтверждая приведенные в табл. 1 конформации *цис*-эпимеров. При расчете коэффициента корреляции не учтены химические сдвиги атомов C₍₁₎, C₍₂₎, C₍₃₎, C₍₆₎, C₍₉₎, C₍₁₀₎ и СН₃ изомера 16, C₍₅₎ изомера 21 и C₍₂₎, C₍₁₀₎ изомера 22, на которых следует остановиться отдельно.

В изомере 16 имеется скошенное пентановое взаимодействие между экваториальными метильными заместителями, при этом скошенные бутановые взаимодействия метильных групп оказываются неэффективными, новые взаимодействия метильных групп наблюдаются сдвиг метильных углеродных атомов на 3,3 м.д. в слабое поле, а также большие отклонения от расчетных величин химических сдвигов атомов, находящихся между метильными группами. У C₍₅₎ изомера 21 появляется слабополюсный сдвиг (2,4 м.д.), объяснимый $\beta\gamma\gamma$ параметром [2], который имеет величину $-1,9 \pm 0,25$ м.д. *Транс*-2-*транс*-10-диметил-*цис*-бицикло[4.4.0]декан (22) является соединением с двумя эквивалентными конформациями. Скорость инверсии шестилентных колец при комнатной температуре лишь около 350 сек⁻¹, поэтому для некоторых линий выполняется условие промежуточной скорости обмена, при которой их в спектре вообще не видно. При нагревании соединения до 90° получается усредненный спектр из 7 линий, а при охлаждении до -25° спектр из 12 линий. Оцененная по температурной зависимости величина барьера перехода кресло-кресло (13,5 ккал/моль) указывает на повышение барьера инверсии по сравнению с *цис*-бицикло[4.4.0]деканом (12,6 ккал/моль) [7] и объясняется сильными пентановыми взаимодействиями метильных групп в переходном состоянии.

цис-Эпимеры с пентановыми взаимодействиями (24—27, табл. 1).

В этом ряду изомеров конформация молекулы не изменяется при переходе к кресло-кресло. При комнатной температуре соединения 24, 25, 26 дают усредненные спектры, состоящие из 6 (24, 26) или 7 (25) линий. Для изомера 27, как и для 22, при комнатной температуре выполняется условие промежуточной скорости инверсии. «Вымораживание» конформеров достигается понижением температур: для 27 до -20°, для 26 до -30°, для 24 до -50° и для 25 до -60° С (данные табл. 1 для соединений 24—27 приведены при этих температурах). Для изомеров 24—27 возникает проблема отнесения линий из-за отсутствия данных об углеводородах с пентановыми взаимодействиями. По химическим сдвигам изомера 16 ясно, что для учета этих взаимодействий требуются дополнительные параметры.

Для изомеров 24—27 необходимо обсудить возможность конформаций ванн шестичленных циклов в основном состоянии. Учитывая разницу между энергиями формы ванны и кресла (около 6 ккал/моль [8]) и энергию пентанового взаимодействия (3,7 ккал/моль [9]), можно сравнить возможные конформации изомеров 24—27. Оказывается, что во всех случаях несколько более стабильными являются конформации с пентановым взаимодействием.

Форма ванны исключается также на основе химических сдвигов изомеров 24—27. Из рассмотрения химических сдвигов C₍₁₎ и C₍₆₎ изомера 25 видно, что они практически равны. В конформации ванны, где не существует пентанового взаимодействия метильной группы с C₍₂₎, химические сдвиги C₍₁₎ и C₍₆₎ должны сильно различаться из-за взаимодействия

Эффекты аксиальной метильной группы при пентановом взаимодействии с шестичленным циклом

Соединение	Число взаимодействий $\delta_{1,5}$	Эффекты					
		α	$\beta_{1,4}$	$\gamma_{1,4}$	$\beta_{1,5}$	$\gamma_{1,5}$	$\delta_{1,5}$
2-9-Диметил-цис-бициклодекан	1	5,3	5,4	-5,4	6,0	-0,3	2,6
4-4-Диметил-цис-бициклодекан	1	5,4	4,9	-4,8	5,4	0	2,9
Средние значения	1	5,4	5,2	-5,1	5,7	-0,1	2,8
5-Диметил-цис-бициклодекан	2	8,4	7,9	-4,9	-0,4	-2,2	0,9
10-Диметил-цис-бициклодекан	2	9,9	8,8	-4,7	0,2	0,4*	3,5*
Средние значения	2	9,2	8,4	-4,8	-0,1	0,1*	4,1
Аксимальная метильная группа без взаимодействия	0	1,4	5,4	-6,4	—	-0,1*	3,7*

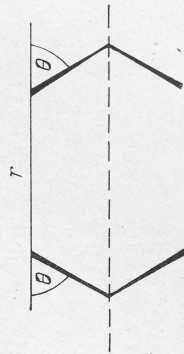
взаимодействия через мостиковые атомы углерода.

$C_{(6)}$ и $C_{(9)}$. Это взаимодействие обуславливает сильный сдвиг $C_{(6)}$ в поле, который был отмечен у $C_{(8)}$ в *эндо*-3-метилбицикло[3.2.1]-шестичленном цикле которого имеет конформацию ванны [10]. Наличие линий изомеров 24—27 основано на сравнении низкотемпературных спектров в условиях медленных конформационных переходов спектрами. В низкотемпературных спектрах можно выделить по расчетным величинам химические сдвиги атомов, не участвующих в пентановом взаимодействии, а в высокотемпературном спектре — атомы, которые образуют с ними пары в условиях быстрых конформационных переходов. Из отнесенных таким образом линий расщепления аксиальной метильной группы, принимающей участие в изомерах 24, 25) и в двух (изомеры 26, 27) пентановых взаимодействиях. Относительное постоянство полученных эффектов указывает на одинаковую конформацию изомеров 24, 25 и 26, 27 и позволяет использовать их для расчета химических сдвигов соединений с пентановым взаимодействием. Использование средних эффектов для расчета сдвигов изомеров 24—27 дает удовлетворительную корреляцию с экспериментальными величинами ($r = 0,9977$, $s = 0,5$ м. д.). При пентановом взаимодействии α -эффект аксиальной метильной группы относится к соответствующей величине экваториальной метильной группы, превышающей эту величину (9,2 м. д.). Положительные δ -эффекты, с одной стороны, отсутствием отрицательных γ -эффектов, с другой, при пентановых взаимодействиях должно иметь место взаимное влияние через пространство между метильной группой и атомом, находящимся к нему в δ -положении. Несвязанные взаимодействия объясняются через силы отталкивания по связям C—H Гранта и Чини [11]

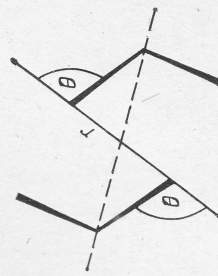
$$\delta = 1680 \cos \theta \exp(-2,671r),$$

где δ — стерический эффект, r — расстояние между взаимодействующими атомами водорода, а θ — угол между прямыми HN и H¹³C. Хотя количественные расчеты по этой формуле часто не дают удовлетворительных результатов, они в общем правильно указывают знак этого взаимодействия [12].

Для двух взаимодействующих вицинальных метильных групп (бутановое взаимодействие) наиболее выгодной является так называемая 2—2 конформация [11]



При пентановом взаимодействии, где дистанция между взаимодействующими атомами меньше, более выгодной, вероятно, оказывается конформация типа:



в которой расстояние HN меньше, чем в конформации 2—2, однако $\cos \theta$ принимает малое отрицательное значение, и в конечном результате получается сдвиг в слабое поле резонанса ¹³C. Именно такого типа конформации метильных групп можно предполагать в соединениях с пентановым взаимодействием.

По температурной зависимости оценены величины барьера инверсии в изомерах 24—27. Полученные величины: 11,5 ккал/моль для изомера 24, 10,6 ккал/моль для 25 и 11,5 ккал/моль для 26 указывают на понижение барьера инверсии по сравнению с *цис*-бицикло[4.4.0]деканом из-за дестабилизации основного соединения, а для 27 (15,0 ккал/моль) величина барьера выше, чем у незамещенного углеводорода из-за очень сильного взаимодействия с участием метильных групп в переходном состоянии. Высокий барьер инверсии изомеров 24—27 говорит в пользу отсутствия формы ванны в основном состоянии этих молекул.

В работе [3] было показано, что между суммарными химическими сдвигами ¹³C монометилбицикло[4.4.0]деканов и их термодинамической стабильностью, а также физическими постоянными, характеризующими эту стабильность, наблюдаются приблизительно линейные зависимости. В случае диметилбицикло[4.4.0]деканов также наблюдается корреляция между числом скошенных бутановых взаимодействий и суммарными химическими сдвигами (рисунок), причем для изомеров с пентановым взаимодействием принимается условие: пентановое взаимодействие считать как одно бутановое взаимодействие, а не четыре, как обычно принято. Даже при этом условии для соединения 16 нарушается симбатность между суммарным химическим сдвигом и числом стерических взаимодействий изомеров. Причиной этого можно считать стесненное пентановое взаимодействие изомера 16, которое не наблюдается в остальных исследованных изомерах.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано 27 стереоизомеров диметилбицикло[4.4.0]деканов помощью ЯМР на ядрах ^{13}C .
2. Методом сравнения экспериментальных и расчетных химических сдвигов показано, что во всех изученных стереоизомерах диметилбицикло[4.4.0]деканов основной конформацией шестичленных циклов является кресло. Изомеры даже с двумя пентановыми взаимодействиями не имеют конформации ванны. При возможности двух неэквивалентных конформаций эска стереоизомеры находятся практически в более стабильной форме экваториальными метильными группами.
3. Определены параметры для расчета химических сдвигов ядер ^{13}C омеров с пентановыми взаимодействиями.
4. Определена высота барьера инверсии некоторых диметил-*cis*-бицикло[4.4.0]деканов с помощью спектров ЯМР на ядрах ^{13}C при различных температурах (от 90 до -60°C). В зависимости от конформационных особенностей изомеров наблюдается как повышение, так и понижение барьера инверсии шестичленных циклов по сравнению с незамещенным *cis*-бицикло[4.4.0]деканом.
5. Обнаружена линейная зависимость между суммарными химическими сдвигами на ядрах ^{13}C и числом стерических взаимодействий в изомерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Курашова, И. А. Мусеев, В. Н. Новикова, А. Ю. Кошеник, Б. А. Смирнов, П. И. Санин. Нефтехимия, 15, 190, 1975.
2. К. Dalling, D. M. Grant, E. G. Paul. J. Amer. Chem. Soc., 95, 3718, 1973.
3. И. Пехк, А. Х. Лазт, И. А. Мусеев, Э. Х. Курашова, П. И. Санин. Нефтехимия, 14, 541, 1974.
4. К. Dalling, D. M. Grant. J. Amer. Chem. Soc., 94, 5318, 1972.
5. Х. Курашова, И. А. Мусеев, В. Н. Новикова, Б. А. Смирнов, П. И. Санин. Нефтехимия, 13, 3, 1973.
6. Günther. NMR-Spektroskopie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
7. К. Dalling, D. M. Grant, L. F. Johnson. J. Amer. Chem. Soc., 93, 3678, 1971.
8. Лилел, Н. Ааллижер, С. Энжисал, Г. Моррисон. Конформационный анализ. Мир, М., 1969.
9. L. Allinger, M. A. Miller. J. Amer. Chem. Soc., 83, 2445, 1961.
10. Пехк, Э. Липпмаа, А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, А. А. Бобылева. XI Европ. конгр. по молекулярной спектроскопии, Тез. докл. № 135, Таллин, 1973.
11. M. Grant, B. V. Cheney. J. Amer. Chem. Soc., 89, 5315, 1967.
12. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta. Organ. Magn. Resonance, 5, 277, 1973.

Ут кибернетики

тонской ССР

Ут нефтехимического синтеза

Поступила в редакцию
11 ноября 1974 г.