

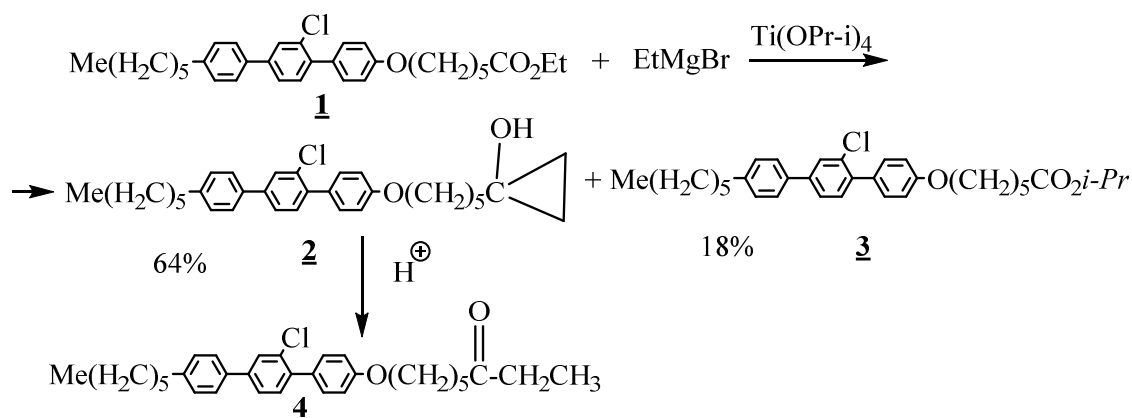
Н. М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук;
 С. Г. Михалёнок, доц., зав. кафедрой орг. химии, канд. хим. наук;
 В. С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;
 (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ КУЛИНКОВИЧА

Целью настоящей работы является проведение спектрального анализа продуктов реакции Кулинковича [1] на примере взаимодействия этил-6-((2'-хлор-4"-гексил-[1,1':4',1"-терфенил]-4-ил)окси)-гексаноата **1** с этилмагнийбромидом в присутствии тетраизопропилортотитаната. Этот анализ может быть положен в основу идентификации новых органических соединений, содержащих аналогичные структурные фрагменты.

Целевым продуктом названной реакции является 1-(5-((2'-хлор-4"-гексил-[1,1':4',1"-терфенил]-4-ил)окси)пентил)циклопропан-1-ол **2**, который образуется с выходом 64%. Минорный побочный эфир **3** в этой реакции выделяется в результате переэтерификации спиртовой части исходного эфира **1** на изопропильную группу.

Показано, что в условиях кислотного катализа циклопропанол **2** количественно изомеризуется в соответствующий кетон **4**.



Произведено отнесение основных полос поглощения в ИК-спектрах исходного эфира **1**, целевого циклопропанола **2** и продукта его изомеризации – кетона **4**, записанных в таблечках KBr (таблица). Исчезновение полосы валентных колебаний связи C=O сложноэфирной группы при 1739 см⁻¹ исходного субстрата **1** в ИК спектрах циклопропанола **2** однозначно свидетельствует об участии этой группы в реакции с магниорганическим соединением. Появление интенсивно-

го поглощения в виде размытой полосы в области 3352 см^{-1} указывает на наличие группы ОН, включенной в полиассоциаты. Подтверждением формирования циклопропанового кольца является также присутствие характеристической полосы валентных колебаний С-Н связи метиленовых групп трехчленного цикла при 3081 см^{-1} , тогда как валентные колебания связей $\text{C}_{\text{ap}}\text{-H}$ расположены при более низких частотах в области $3003\text{--}3059\text{ см}^{-1}$, как следует из ИК-спектров соединений **1**, **2**, **4**. Основной областью в ИК спектрах изученных соединений, позволяющей фиксировать трансформацию циклопропанола **2** в кетон **4**, также является область валентных колебаний связи С=О при $1600\text{--}1740\text{ см}^{-1}$. Появление интенсивной полосы при 1709 см^{-1} в ИК спектре соединения **4**, отвечающей этим колебаниям, однозначно свидетельствует о протекании внутримолекулярной перегруппировки циклопропанола **2** в кетон **4**.

Таблица – Основные частоты поглощения в ИК спектрах соединений **1, **2**, **4****

Сведения о полосе	Частота, см^{-1}		
	соединение 1	соединение 2	соединение 4
ν О–Н	-	3352(ср.)	-
ν $\text{C}_{\text{SP}^3}\text{-H}$	2928 (с)	2925(ср.), 2853(ср.)	2853 (сл.), 2924 (ср.)
δ $\text{C}_{\text{SP}^3}\text{-H}$	1474 (с)	1474 (ср.), 1429 (сл.)	1474 (ср.)
	1379 (с)	1381(сл.), 1178 (ср.)	1468 (сл.)
	1350	723 (сл.)	1180 (сл.)
ν $\text{C}_{\text{ap}}\text{-H}$	3059 (ср)	3004 (ср.), 3030 (сл.)	3030 (сл.)
	3032 (ср)	3081 (ср.)	
δ $\text{C}_{\text{ap}}\text{-H}$		882(сл.)	825 (ср), 810 (сл)
		816 (ср.)	878 (ср)
ν $\text{C}_{\text{ap}}\text{-C}_{\text{ap}}$	1608 (с)	1610 (ср.)	1607 (сл.), 1573 (сл.)
	1574 (ср.)	1575 (сл.)	1523 (с.)
	1524 (с.)	1525 (ср.)	1511 (сл.)
	1474 (с.)	15147(сл.)	1468 (сл.)
ν C–Cl	735 (ср)	723 (сл.), 683 (сл.)	724 (сл.), 684 (сл.)
ν C–O–C	1275 (ш. с.)	1178(ср.), 1112(сл.)	1178 (ср.), 1112 (сл.)
	1050 (с.)	1075 (ср.)	1075 (ср.)
		1042 (ср.)	1042 (ср.)
ν C=O	1739 (с.)	-	1709 (ср.)

Очевидно, что наиболее информативной областью в ИК-спектрах при анализе продуктов реакции Кулинковича является область при $1600\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, по характеру поглощения в которой можно судить о глубине протекания реакции и трансформации целевых продуктов.

Структуры исходного эфира **1** и синтезированных соединений **2**, **4** однозначно согласуются со спектрами ^1H ЯМР. На рисунке 1 пред-

ставлен спектр ^1H ЯМР циклопропанола 2.

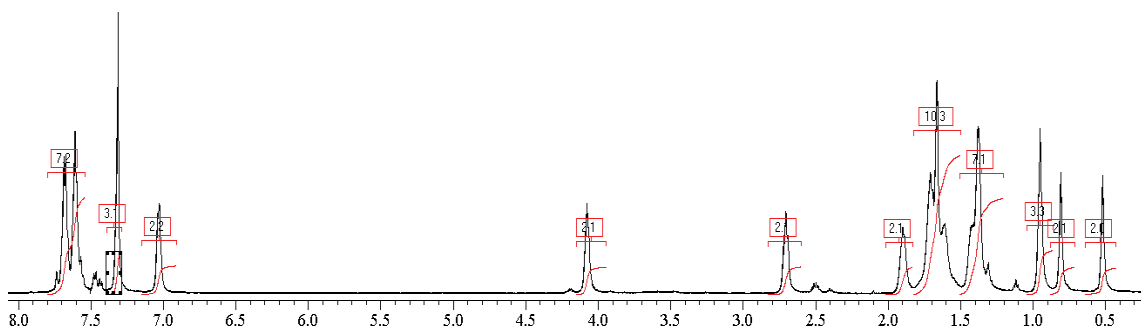


Рисунок 1 – Спектр ^1H ЯМР

1-(5-((2'-хлор-4''-гексил-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)пентил)-
циклопропан-1-ола 2

Основные различия в спектрах ЯМР исходного эфира 1 в сравнении с циклопропанолом 2 обусловлены изменениями структуры у реакционного центра. Так, в спектре ^1H ЯМР эфира 1 присутствуют характерные сигналы протонов этильной группы в виде связанных триплета и квартета с КССВ 7,00 Гц при 1,26 и 4,14 м.д., которые исчезают в спектре циклопропанола 2. Присутствие в ^1H ЯМР спектре циклопропанола 2 сигналов протонов метиленовых групп трехчленного цикла при 0,52 и 0,82 м.д. указывает на трансформацию сложноэфирной группы в этилиденкарбинольный фрагмент [2]. При перегруппировке циклопропанола 2 в кетон 4 в ^1H ЯМР спектре исчезают сигналы метиленовых протонов в сильном поле, но появляются сигналы протонов этильной группы несимметричного кетона в виде характерных триплета и квартета при 1,08 и 2,42 м.д. с КССВ 7,4 Гц. Сигналы протонов алкильных и арильных фрагментов молекул, не претерпевших изменения в ходе реакций, во всех трех спектрах подтверждают структуру соединений и существенно не изменяются.

Таким образом, спектральный анализ исходных эфиров, полученных на их основе циклопропанолов и продуктов их изомеризации, однозначно указывает на существование протекающих химических трансформаций и подтверждает структуру полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kulinkovich, O.G. The Chemistry of Cyclopropanols / Chem. Rev. 2003. – Vol 103, № 7. – P. 2597–2632.

2. Перч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Перч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.