

В. А. НАУМОВ, В. М. БЕЗЗУБОВ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ БИЦИКЛО-[4,1,0]-ГЕПТАНА

(Представлено академиком Г. А. Арбузовым 8 XII 1969)

Из бициклических гептанов наиболее тщательно в структурном отношении изучен бицикло-[2,2,1]-гептан. Строению молекулы этого соединения только электронографическим методом посвящены три работы (1-3). Строение других бициклогептанов, в частности бицикло-[4,1,0]- и бицикло-[3,1,1]-гептана, ранее не изучалось, правда, в литературе имеются сведения о строении их структурных аналогов — окиси циклогексена (4, 5) и α -пинена (6). По аналогии с окисью циклогексена можно ожидать, что шестичленный остов бицикло-[4,1,0]-гептана (норкарана) будет иметь форму полукресла. Поэтому представлялось интересным провести электронографическое исследование строения этого соединения и сопоставить полученные результаты с известными структурными аналогами. Норкаран был синтезирован восстановлением дихлорноркарана в жидком аммиаке по методу, описанному в работе (7), и имел следующие характеристики: т. кип. 116° , $n_D^{20} = 1,4550$.

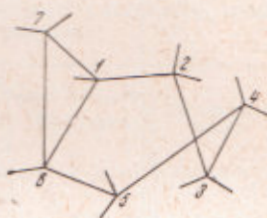


Рис. 1. Модель молекулы типа полукресло.

Электронограммы паров исследуемого вещества получены на электронографе ЭГ-100А при двух расстояниях между соплом испарителя и фотопластинкой (~ 185 и 383 мм) и ускоряющих напряжениях в 40 и 60 кв. Расшифровка электронограмм проводилась методом поочередного уточнения структурных параметров на основе кривых радиального распределения.

В соответствии с методикой, предложенной в работе (8) относительно выбора нулевого приближения, был проведен расчет равновесной конформации по Китайгородскому (9) для модели, в которой шестичленный цикл имеет форму полукресла (рис. 1). Независимыми параметрами при расчете равновесной конформации являлись углы $\angle C_6C_1C_2$, $\angle C_2C_3C_4$, β , $\angle HC_7H$, $\angle HC_5C_4$ и $\angle HC_4C_3$, где β — двугранный угол между трехчленным циклом и планарной группировкой атомов $C_1C_2C_5C_6$ шестичленного кольца. Расстояния С—С и С—Н были приняты соответственно равными 1,53 и 1,10 А. Минимизация энергии напряжения, $U_{\text{напр}}$,

$$U_{\text{напр}} = U_{\text{угл}} + U_{\text{нев}}$$

приводит к следующим результатам: $\angle C_6C_1C_2 = 120^\circ$, $\angle C_2C_3C_4 = 112^\circ$, $\beta = 111^\circ$, $\angle HC_7H = 117^\circ$, $\angle HC_5C_4 = 109,2^\circ$ и $\angle HC_4C_3 = 109,6^\circ$.

Используя полученные значения углов, была рассчитана теоретическая кривая интенсивности, которая, в общем, вполне удовлетворительно согласовалась с экспериментальной кривой. На этом этапе все расстояния С—С принимались одинаковыми (1,535 А). Эта теоретическая кривая использовалась для экстраполяции экспериментальной кривой в области малых углов рассеяния. На рис. 2 приведена экспериментальная кривая радиального распределения, на основе которой проводилась расшифровка структуры. С этой целью была составлена программа, содержащая подро-

граммы расчета всех межатомных расстояний, нормированной кривой радиального распределения и фактора соответствия (R -фактора). Расчет последних проводился по формулам:

$$f(r) = K \sum \frac{n_{ij} Z_i Z_j}{r_{ij} (2b + l_{ij}^2)^{1/2}} \exp \left[- \frac{(r - r_{ij})^2}{2(2b + l_{ij}^2)} \right],$$

$$R = \sum_p |f(r_p)_{\text{экс}} - f(r_p)_{\text{теор}}|^2 / \sum_p f^2(r_p)_{\text{экс}},$$

где Z — заряд ядра, r_{ij} — межатомное расстояние, l_{ij} — среднеквадратичная амплитуда колебаний, b — коэффициент искусственного температурного множителя, n_{ij} — число расстояний сорта $i-j$ и K — нормирующий множитель.

Расшифровка проводилась поочередным уточнением определяемых параметров. Контролем служил R -фактор. Нулевым приближением явля-

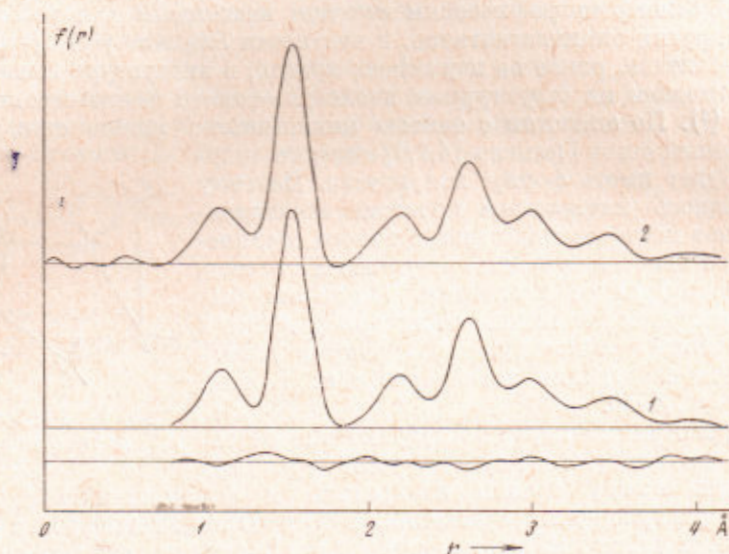


Рис. 2. Сопоставление теоретической (2) и экспериментальной (1) кривых радиального распределения. Под ними приведена разностная кривая $f(r)_{\text{экс}} - f(r)_{\text{теор}}$

лись параметры, полученные из конформационного расчета. Углы варьировались через $1,0$ и $0,5^\circ$ в следующих пределах: $\angle C_6C_1C_2$ $117-125^\circ$, $\angle C_2C_3C_4$ $108-114^\circ$, β $107-114^\circ$, $\angle HC_7H$ $113-117^\circ$. Варьировались также расстояния в трехчленном цикле. В результате такого поочередного уточнения были получены окончательные результаты, представленные в табл. 1. Среднеквадратичные амплитуды находились методом проб. Минимальное значение R -фактора достигло $8,2\%$. Ошибки определения расстояний $C-H$ и $C-C$ находились по Бонэму и Бартеллу⁽¹⁰⁾, угловых параметров — варьированием соответствующих углов. Как видно из данных табл. 1, расстояния $C-C$ в обоих циклах оказались одинаковыми, хотя в циклопропане расстояние $C-C$ равно $1,510 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ⁽¹¹⁾.

Заслуживает внимания тот факт, что рассчитанные значения углов по методу Китайгородского оказались в хорошем соответствии с экспериментальными. Это, по-видимому, позволит при электронографических исследованиях чаще прибегать к конформационным расчетам. Мы не приводим теоретических кривых радиального распределения для конформаций, в которых циклогексановый остов имеет форму ванны. Совершенно очевидно, что в таких моделях будут наблюдаться большие расхождения в области $2,8-3,8 \text{ \AA}$.

В табл. 2 приведены основные геометрические параметры циклогексена, окиси циклогексена, норкарана и 7,7-дихлорноркарана. Во всех рассматриваемых молекулах шестичленный цикл имеет форму полукресла и характерно, что валентные углы $C_6C_1C_2$ приблизительно равны 120° , в то время

Таблица 1

Геометрические параметры молекулы бицикло-[4, 1, 0]-гептана

Экспериментальные данные		Вычислено
$r_{ij}, i_{ij}, \text{Å}$	углы, град.	углы, град.
$r(C-H) = 1,10 \pm 0,01$	$C_6C_1C_2 = 120 \pm 1,0$	120,0
$r(C-C) = 1,535 \pm 0,008$	$\beta = 109 \pm 2,0$	111,0
$r(C-H) = 0,095$	$C_2C_3C_4 = 112 \pm 1,5$	112,0
$r(C-C) = 0,052$	$HC_5C_4 = 109$	109,2
	$HC_5C_3 = 108$	109,6
	$HC_7H = 117$	117,0

Таблица 2

Сопоставление основных геометрических параметров молекул циклогексена, окиси циклогексена, норкарана и 7,7-дихлорноркарана

	Циклогексен		Окись циклогексена		Норкаран	Дихлорноркаран*
	(¹²)	(¹)	(⁹)	(⁶)		
$C_6C_1C_2$	123,5	124	118,5	118	120	119
β	—	—	104	104,5	109	117
$C_2C_3C_4$	111	111	109,5	108	112	115

* Структура молекулы 7,7-дихлорноркарана изучена в нашей лаборатории и полные результаты будут опубликованы позднее.

как углы $C_2C_3C_4$ близки к тетраэдрическому. Правда, в дихлорноркаране этот угол составляет $115 \pm 2^\circ$. Это связано, по-видимому, со стерическими взаимодействиями хлора с метиленовыми группами шестичленного цикла.

В заключение авторы выражают благодарность Н. М. Заринову за проведение расчета конформации норкарана.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
19 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Y. Morino, K. Kuchitsu, A. Yokozeki, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 4552 (1967). ² G. Dallinga, L. N. Toneman, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 87, 795 (1968). ³ J. F. Chiang, C. F. Wilcox, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 90, 3149 (1968). ⁴ V. Ottar, Acta chem. scand., 1, 283 (1947). ⁵ В. А. Наумов, В. М. Беззубов, ЖСХ, 8, 530 (1967). ⁶ В. А. Арбузов, В. А. Наумов, ДАН, 158, 376 (1964). ⁷ О. М. Нефедов, Н. Н. Новицкая, А. Д. Петров, ДАН, 152, 629 (1963). ⁸ В. А. Наумов, В. Г. Дашевский, Н. М. Заринов, ДАН, 185, 604 (1969). ⁹ А. И. Китайгородский, Tetrahedron, 9, 483 (1960). ¹⁰ R. A. Bonham, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., 31, 702 (1959). ¹¹ O. Bastiansen, F. N. Fritsch, K. Hedberg, Acta crystallogr., 17, 538 (1964). ¹² J. F. Chiang, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 91, 1898 (1969).