

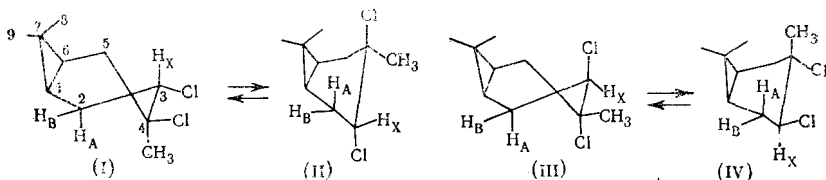
УДК 539.27

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. А. НАУМОВ, В. М. БЕЗЗУБОВ,
З. Г. ИСАЕВА, Г. Ш. БИКБУЛАТОВА

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 3 α , 4 β -ДИХЛОРКАРАНА

В соответствии с протеканием реакции электрофильного присоединения галогенов к олефинам путем образования промежуточного циклического галогеноний-иона и последующего диаксиального раскрытия цикла 3-каррен с хлором образует два стереоизомерных транс-3,4-дихлоркарана: кристаллический левовращающий и жидкий правовращающий ^(1, 2). Общее геометрическое строение их было установлено методом дипольных моментов и эффекта Керра ⁽³⁾. Было найдено, что первый имеет транс-, а второй цис-карановую структуру в конформации полукресла. Каждый изомер может быть представлен равновесной смесью конформеров, причем в случае кристаллического дихлорида (—)-3 α ,4 β -дихлоркарана равновесие практически сдвинуто в сторону диэкваториальной формы (I), а для жидкого дихлорида (+)-3 β ,4 α -дихлоркарана предпочтительна конформация (III) с аксиальной ориентацией связей C—Cl.



С такими конформационными отнесениями согласуются и данные и.к. спектров и спектров п.м.р. дихлоридов ⁽⁴⁾. По наличию в и.к. спектрах

Таблица 1

Результаты конформационного расчета 3,4-дихлоркаранов

Параметры (углы, град.)	Конформация			
	I	II	III	IV
α (C ₁ C ₆ C ₅)	116,3	116,0	116,0	115,9
β *	117,3	125,0	125,0	121,4
γ (CH ₃ CCN ₃)	114,1	113,0	113,0	112,4
ε (C ₂ C ₃ C ₄)	108,6	109,7	109,7	109,4
η (C ₂ C ₃ R) **	109,9	109,9	109,9	109,9
η (C ₃ C ₄ R)				
$u_{\text{напр}}$, ккал/моль	81,70	83,25	83,25	82,94

* β — двугранный угол между плоскостью циклопропанового кольца и прилегающей плоскостью C₂C₁C₆C₅.

** R=H, CH₃, Cl.

(—)-3 α ,4 β -дихлоркарана двух полос поглощения C—Cl-связей примерно равной интенсивности и соответственно одной полосы в спектре (+)-3 β ,4 α -дихлоркарана первому следует приписать диэкваториальное положение C—Cl-связей, второму — диаксиальное. В спектре п.м.р. (—)-3 α (4 β -дихлоркарана в области низких полей имеется квартет с центром 3,84 м.д. от резонанса аксиального H_X у 3—C с H_A и H_B 2—CH₂-группы (I). В спект-

ре (+)-3 β ,4 α -дихлоркарана наблюдается секстет с центром 4,22 м.д. как следствие резонанса экваториального Н_x с теми же протонами 2—СН₂-группы (III).

Нами был проведен расчет равновесных оптимальных конформаций 3,4-дихлоркаранов и экспериментально определено строение (—)-3 α ,4 β -дихлоркарана электронографическим методом. В табл. 1 представлены результаты конформационного расчета с использованием механической

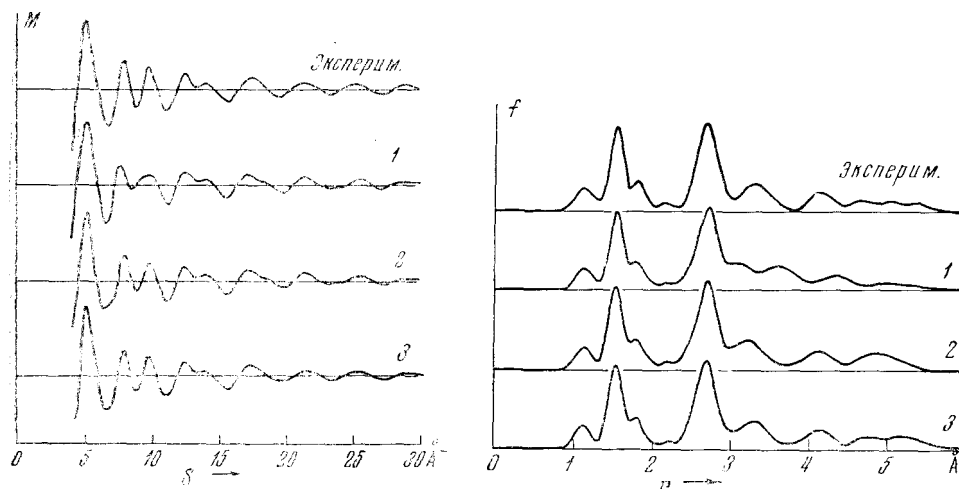


Рис. 1. Сопоставление экспериментальной кривой интенсивности (слева) и экспериментальной кривой радиального распределения с теоретическими кривыми (1, 2) соответственно для а,а- и е,е-конформаторов по данным конформационного расчета (модели II и I, табл. 1); 3 — теоретическая кривая для модели I (е,е-конформер) по данным уточнения на основе электронографического эксперимента (табл. 2)

модели Китайгородского⁽⁵⁾, из которой следует, что (—)-3 α ,4 β -дихлоркаран является практически диэкваториальным конформером, тогда как (+)-3 β ,4 α -дихлоркаран — смесью диаксиального и диэкваториального примерно в соотношении 2 : 3. Эти результаты не противоречат выводам, сделанным одним из нас⁽³⁾.

По результатам конформационного анализа рассчитаны соответствующие кривые интенсивности и радиального распределения для (—)-3 α ,

Таблица 2

Геометрические параметры (—)-3 α ,4 β -дихлоркарана

r_{ij} , Å	l_{ij} , Å	Углы, град
$r(\text{C—H}) = 1,14 \pm 0,02$	0,070	$\alpha = 117,5 \pm 1,0$
$r(\text{C—C})_{\text{ср}} = 1,540 \pm 0,010$	0,045	$\beta = 125 \pm 5,0$
$r(\text{C—Cl}) = 1,815 \pm 0,018$	0,080	$\gamma = 113 \pm 1,0$
		$\varepsilon = 113 \pm 2,0$
		$\eta = 110 \pm 2,0$
		$\text{CCH}^* = 110$

* Принято

4 β -дихлоркарана (кривые 1 и 2 рис. 1) и из сопоставления их с экспериментальными очевидно, что в парах (—)-3 α ,4 β -дихлоркарана равновесие полностью сдвинуто в сторону диэкваториального конформера.

Уточнение параметров молекулы проводили по кривой радиального распределения. Полученные результаты представлены в табл. 2. При этом допускали, что все межатомные расстояния углерод — углерод, а также

внециклические валентные углы у атомов C_3 и C_4 (CCN , $CCCl$, $CCCN_3$) одинаковы. Минимальное значение фактора соответствия R_f составляет 7,2%.

При сравнении экспериментально определенных валентных и двугранных углов с рассчитанными обращают на себя внимание расхождения в двугранном угле β и валентном ε . Мы полагаем, что это связано с недостаточно полным учетом невалентных взаимодействий при минимизации энергии напряжения молекулы. В расчетах рассматривались взаимодействия $C_8 \dots H_X$ и $C_8 \dots Cl$, тогда как следовало бы учитывать $H(C_8) \dots H_X$ и $H(C_8) \dots Cl$. Это должно привести к увеличению углов β и ε . Согласие остальных валентных углов хорошее.

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

Поступило
3 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, Б. А. Арбузов, ДАН, **171**, 107 (1966).
² В. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, ДАН, **195**, 356 (1970).
³ Б. А. Арбузов, А. И. Верещагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1492.
⁴ Г. Ш. Бикбулатова, Кандидатская диссертация, Казань, 1971. ⁵ A. I. Kitai-gorodsky, Tetrahedron, **9**, 183 (1960).