

54
А-82

КАЗАНСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

На правах рукописи

В.М.БЕЗЗУБОВ

ЭЛЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРЕХ- и ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ
(073 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-1971

СК

Работа выполнена в лаборатории физико-химических методов исследования ордена ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТА органической и физической химии им. А.Б.Арбузова АН СССР. Научный руководитель-кандидат химических наук, старший научный сотрудник В.А.НАУМОВ.

Официальные оппоненты: доктор химических наук Л.В.ВИЛКОВ;
кандидат химических наук, старший научный сотрудник А.Н.ВЕРЕЩАГИН.

Ведущее предприятие: Указано в решении Ученого Совета

Автореферат разослан *6 мая* 1971 г.

Защита диссертации состоится *6 июня* 1971 г.

на заседании Совета по присуждению ученых степеней по химическим наукам Казанского государственного университета (ул. Ленина, 29/1, Химический факультет КГУ)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГУ

Ученый секретарь Совета *Ратнер* В.В.Ратнер

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54

А 82

I

Геометрия насыщенного циклогексанового кольца и различных его производных хорошо изучена. Менее известна конфигурация ненасыщенного шестичленного кольца (циклогексен, циклогексадиен-1,4 и их производные). Еще в 40-х годах Листер и Питчер пришли к выводу, что в циклогексене должна осуществляться конформация полукресла. Впоследствии Анет и Хаг, исследуя спектры ПМР циклогексена, подтвердили этот вывод. Как ни странно, прямых структурных исследований строения циклогексена раньше не проводилось. Между тем этот вопрос является ключевым в стереохимии ненасыщенных шестичленных систем. Поэтому нами была поставлена задача изучить строение молекулы циклогексена и некоторых его производных с конденсированными трехчленными циклами и выяснить, как влияет конденсированный трехчленный цикл на геометрию шестичленного кольца. Из этих соединений нами были выбраны окись циклогексена, ранее изученная Оттаром, бицикло- /4.1.0/ -гептан и 7,7-дихлорбицикло- /4.1.0/ -гептан. В последней можно было ожидать некоторое уплощение цикла из-за стерических взаимодействий Н...С1.

Аналогичные вопросы ставились и при изучении формальных аналогов циклогексадиена-1,4; Δ^3 -карена и 8,8-дихлор-1,4,4-триметилтрицикло- /5.1.0.0^{3.5} / -октана. Б.А.Арбузовым и В.А.Наумовым было показано, что в окисях Δ^3 -карена центральный цикл имеет форму сильно уплощенной ванны. Поэтому представлялось целесообразным подтвердить эти выводы исследованием вышеуказанных молекул. При изучении 8,8-дихлор-1,4,4-триметилтрицикло- /5.1.0.0^{3.5} / -октана преследовалась также и другая цель-выяс-

нить, как влияют объемистые заместители (в данном случае метильные группы и атомы хлора) на форму центрального кольца.

Таким образом, резюмируя вышесказанное, в настоящей работе поставлены следующие вопросы. Какова конформация шестичленного углеродного цикла, если он имеет одну двойную связь или конденсированный трехчленный цикл, симметрично расположенные двойную связь и трехчленный цикл или два симметрично расположенных трехчленных цикла.

Наряду с экспериментальными электронографическими исследованиями для некоторых соединений был проведен расчет равновесной конформации с использованием механической модели Китайгородского.

Диссертация состоит из четырех глав и приложения. В первой главе представлен краткий литературный обзор по геометрическому строению соединений, содержащих трех- и шестичленные циклы. Во второй главе излагаются теоретические основы метода газовой электронографии и методика эксперимента. Результаты исследований строения вышеупомянутых соединений представлены в третьей главе. Обсуждению полученных результатов посвящена четвертая глава. В приложении изложены основные положения механической модели Китайгородского, использованной в работе для расчета оптимальной конформации.

Экспериментальная часть работы выполнена на электронографе ЭГ-100А. Электронограммы паров исследуемых соединений были получены при различных расстояниях между соплом испарителя и фотоэлектрической пленкой и при различных ускоряющих напряжениях. Фотомет-

рирование электронограмм проводилось на модернизированном микрофотометре МФ-4 с записью микрофотометрических кривых на электронном самопишущем потенциометре ЭПП-09. Для выделения молекулярной составляющей интенсивности рассеяния использовалась методика графического проведения линии фона.

Расшифровка электронограмм проводилась как по кривым интенсивности, так и по кривым радиального распределения. При этом использовался комплекс программ, содержащий программы расчета межатомных расстояний в молекуле, исходя из длин связей и валентных углов, теоретических кривых радиального распределения и интенсивности, а также R-фактора, фактора соответствия $f(R)_{\text{эксп.}}$ и $f(R)_{\text{теор.}}$

Уточнение молекулярных параметров проводилось методом наименьших квадратов по кривым радиального распределения и поочередным уточнением. Ошибки в определении межатомных расстояний оценивались по формуле Бонэма-Бартелла (в случае перекрытых пиков с предварительным разложением сложного пика на составляющие). Расчеты выполнялись на ЭЕМ М-3, М-20 и М-222.

Результаты исследований

Циклогексен

Экспериментальная кривая интенсивности получена в области от 4.0 до 39.0 \AA^{-1} . При расшифровке экспериментальных данных рассматривались модели молекулы типа полукресла, ванны и плоской. На основании экспериментальной кривой радиального распределения и литературных данных принимались постоянными следующие параметры: $r(C-H) = 1.09 \text{ \AA}$, $r(C-C) = 1.33 \text{ \AA}$ и углы $H-C_2-H = 108^\circ$ и $H-C=C = 120^\circ$.

Варьировались углы C=C и C-C-C. Лучшее согласие с опытом было получено для модели молекулы типа полукресла с параметрами:

	$r_{ij}, \text{Å}$	$l_{ij}, \text{Å}$	углы, град.
C-H	1,09	0,080	$C_1C_2C_3 = 124 \pm 2$ $C_3C_4C_5 = 111 \pm 2$
C=C	1,33	0,045	$C_2C_3C_4 = 109,8$ (выч.) H-C ₃ -H = 106,0
C-C	1,53 ± 0,02	0,050	H-C ₄ -H = 108,0 H-C=C = 120,0

Двойная связь расположена между атомами C₁ и C₂.

Несколько позднее в нашей лаборатории, а также в ряде других, строение молекулы циклогексена уточнялось в электронеграфическим методом, и методом МВ-спектроскопии. Во всех работах авторы пришли к единому мнению — циклогексеновое кольцо имеет форму полукресла. Было также получено хорошее согласие относительные межатомных расстояний и валентных углов.

Оксид циклогексена

Еще в 1947г. Оттар электронеграфическим методом показал, что оксид циклогексена имеет форму полукресла. Несколько позднее появились доводы, что молекула может существовать и в конформации ванны. Поскольку вопрос о строении оксида циклогексена остался открытым, то было проведено повторное исследование строения этой молекулы. Были рассмотрены модели типа полукресла и ванны (две конформации).

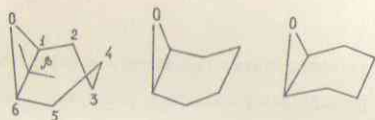


Рис. I

Экспериментальные данные лучше согласовались с моделью типа полукресла с параметрами, приведенными в таблице I. В этой же таблице приведены результаты конформационного расчета по Китайгородскому.

Таблица I

Экспериментальные данные		Расчет		Оттар, 1947г.
$r_{ij}, \text{Å}$	углы, град.	углы, град.	$r_{ij}, \text{Å}$	углы, град.
$r(C-H) = 1,09$				-
$r(C-O) = 1,42$				$r(C-O) = 1,42$
$r(C-C) = 1,53 \pm 0,02$				$r(C-C) = 1,54$
$l(C-H) = 0,080$	$C_6C_1C_2 = 118 \pm 3$	123,5		118,5
$l(C-O) = 0,050$	$C_2C_3C_4 = 108 \pm 3$	108,6		109,5
$l(C-C) = 0,050$	$\beta = 104,5$	105,8		104,0
	H-C-H = 108,0	108,2		-

Бицикло-4.1.0-гептан

Экспериментальная кривая интенсивности получена в области δ от 5,2 до $30,0 \text{Å}^{-1}$. Расшифровка структуры проводилась на основе экспериментальной кривой радиального распределения поочередным уточнением определяемых параметров. Контролем соответствия эксперимен-

тальной и теоретических кривых радиального распределения служил R-фактор. При расшифровке учитывались конформации норкарана, аналогичные окиси циклогексена (рис. I). Расчет $f(r)_{\text{теор.}}$ для форм син- и анти-ванна показал, что в данном случае наблюдаются большие расхождения в области $r = 2,8-3,8\text{Å}$.

Таким образом, было установлено, что для молекулы норкарана более предпочтительной является конформация типа полукресла со следующими параметрами:

Экспериментальные данные		Расчет
$r_{ij}, l_{ij}, \text{Å}$	углы, град.	углы, град.
$r(C-H)=1,1070,01$	$C_6C_1C_2=120^{\circ}1,0$	120,0
$r(C-C)=1,53570,008$	$\beta = 109^{\circ}42,0$	111,0
$l(C-H)=0,095$	$HC_5C_4=109,0^{\circ}$	109,2
$l(C-C)=0,052$	$HC_4C_3=108,0^{\circ}$	109,6
	$HC_7H=117,0^{\circ}$	117,0

*) принято

Можно отметить факт хорошего соответствия угловых параметров, найденных из эксперимента, с рассчитанными по Китайгеродокому.

7,7-дихлорбицикло-4,1,0-гептан

Экспериментальная кривая интенсивности рассеяния была получена в области S от 4,0 до $34,0\text{Å}^{-1}$. В "валентной" области кривой радиального распределения четко выражены пики, соответствующие

расстояниям C-H ($1,12\text{Å}$), C-C ($1,54\text{Å}$) и C-Cl ($1,75\text{Å}$). Поочередным уточнением этой области кривой радиального распределения были получены оптимальные значения межатомных расстояний и соответствующих им среднеквадратичных амплитуд колебаний пар атомов: $r(C-H)=1,12\text{Å}$, $l(C-H)=0,070\text{Å}$, $r(C-C)=1,535\text{Å}$, $l(C-C)=0,060\text{Å}$, $r(C-Cl)=1,75\text{Å}$ и $l(C-Cl)=0,045\text{Å}$. При этом предполагалось, что все расстояния C-C в молекуле равны между собой. Пик при $r=2,2\text{Å}$ соответствует межатомным расстояниям C...N между валентно не связанными атомами в метиленовых группах. Поэтому величины углов C-C-H были приняты равными 109° и в дальнейшем не варьировались.

Пики на экспериментальной кривой радиального распределения при $r=2,85\text{Å}$, $3,33\text{Å}$, $4,20\text{Å}$ и $5,20\text{Å}$ дают информацию о геометрии молекулы. Строение молекулы дихлорбициклогептана можно представить тремя моделями (полукресло, син- и анти-ванна, рис. I). Уточнение структуры по кривой $f(r)$ с применением метода наименьших квадратов проводили в ограниченной области $2,4 < r < 3,6\text{Å}$, поскольку программа МНК была составлена таким образом, что, используя известную формулу расчета $f(r)_{\text{теор.}}$ можно было включить лишь 13 членов. При этом исходили из трех нулевых приближений, соответствующих трем типам модели молекулы. Сопоставление $f(r)_{\text{теор.}}$ с $f(r)_{\text{эксп.}}$, а также $M(S)_{\text{теор.}}$ с $M(S)_{\text{эксп.}}$ показало, что лучшее соответствие имеет место для модели, имеющей конформацию полукресла. Таким образом, было найдено, что пары дихлорноркарана состоят в основном из молекул, в которых шестичленный углеродный скелет имеет форму уплощенного полукресла со следующими параметрами: $r(C-H)=1,1170,020\text{Å}$, $l(C-H)=0,070\text{Å}$, $r(C-C)=1,53170,008\text{Å}$, $l(C-C)=$

$0,060\text{Å}$, $r(C-Cl)=1,74570,010\text{Å}$, $l(C-Cl)=0,045\text{Å}$, $Cl-C-Cl=114\text{°}1,5'$,
 $C_6-C_1-C_2=119\text{°}2,0'$, $\beta=117\text{°}2,0'$ и $C_2-C_3-C_4=115\text{°}2,0'$.

Вполне вероятно, что в условиях электронографического эксперимента пары дихлорноркарена состоят из молекул не одного сорта, соответствующего модели полукресла, а могут присутствовать молекулы типа син- и анти-ванны. Были рассчитаны оптимальные конформации для всех трех возможных конформеров по Китайгородскому, и из сравнения энергий напряжения более предпочтительной оказалась также конформация полукресла (116,6 ккал/моль, 120,1 ккал/моль и 120,9 ккал/моль). Следовательно, доля их (син- и анти-ванны) в парах мала-порядка 1-2%. В таблице 2 приведены результаты экспериментального исследования и теоретических расчетов. Обращает на себя внимание хорошее соответствие угловых параметров, полученных из эксперимента с рассчитанными для модели полукресла.

Таблица 2

Экспериментальные данные	Расчет		
	модель полукресла	син-ванна	анти-ванна
углы, град.			
$C_6-C_1-C_2=119\text{°}2,0$	120,1	118,9	116,4
$\beta=117\text{°}2,0$	115,7	120,2	119,8
$Cl-C-Cl=114\text{°}1,5$	114,0	113,3	113,6
$C_2-C_3-C_4=115\text{°}2,0$	113,9	118,9	116,4
Θ^* = -	-	25,8	43,0
И напр. ккал/моль	116,6	120,1	120,9

* Θ - двугранный угол в шестичленном кольце (форма ванны) между плоскостями $C_5C_6C_1C_2$ и $C_2C_3C_4C_5$.

 Δ^3 -карена

Выводы о строении молекулы Δ^3 -карена сделаны из анализа экспериментальной кривой радиального распределения, а также из сравнения теоретических и экспериментальных кривых $M(S)$ и $f(r)$. Параметры C-H, C=C и углы C-C-H (в CH_3) и H-C-H (в метиленовых группах) принимались при расшифровке соответственно равными: $1,10\text{Å}$, $1,33\text{Å}$, 108° и 106° и в дальнейших расчетах не варьировались. При расчетах рассматривались все возможные конформации Δ^3 -карена (плоское расположение углеродных атомов циклогексенового кольца и модели представленные на рис.2).

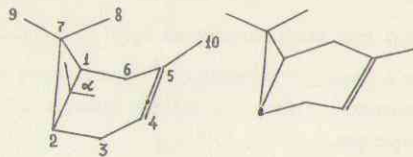


Рис.2

Было найдено, что с экспериментальной кривой $M(S)$ лучше всего согласуется кривая для син-ванны со следующими параметрами: $r(C-C)=1,53\text{Å}$, $C_1-C_2-C_3=118\text{°}$, $C_2C_3C_4=118\text{°}$, $C_8C_7C_9=118\text{°}$ и $\angle=120\text{°}$. При этом все расстояния C-C принимались равными между собой. Расчет теоретических кривых интенсивности для модели син-ванны, с расстояниями C-C в трехчленном цикле равными $1,50\text{Å}$, привел к улучшению соответствия $M(S)$ эксп. и $M(S)$ теор. Полученные экспериментальные данные, согласующиеся с результатами конформационного

расчета, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные		Расчет	
$r_{ij}, l_{ij}, \text{Å}$	углы, град.	углы, град.	
$r(C-H)=1,10$			
$r(C=C)=1,33$			
$r(C-C)=1,50 \pm 0,02$	$C_6-C_1-C_2=118 \pm 3$	119,1	
$r(C-C)=1,53 \pm 0,02$	$C_1-C_6-C_5=118 \pm 3$	117,4	
$l(C-H)=0,080$	$C_8-C_7-C_9=118 \pm 3$	114,5	
$l(C=C)=0,045$	$\Delta=120 \pm 6$	114,5	
$l(C-C)=0,045$	$\Theta^* = 165 (\text{вч.})$	178,5	

* Θ - двугранный угол между плоскостями $C_3C_2C_1C_6$ и $C_3C_4C_5C_6$.

Наши результаты о геометрии молекулы Δ^3 -карена полностью подтверждаются выводами, сделанными из анализа спектров ПМР при различных температурах.

8,8-дихлор-1,4,4-триметилтрицикло-5,1,0,0^{3,5}-октан

Последовательным уточнением применительно к "валентной" области кривой радиального распределения были определены величины межатомных расстояний C-H, C-C и C-Cl, а также соответствующие им среднеквадратичные амплитуды колебаний. Область кривой $f(r)$ эксп. при $r \approx 2,10 \text{Å}$ дает информацию об углах C-C-H в метиленовых и метильных группах молекулы. В соответствии с этой областью указанные углы были приняты равными 106° и 103° и в дальнейших расчетах не варьировались в широких пределах.

Наибольшую трудность представляла расшифровка области $2,4 < r < 3,6 \text{Å}$, дающей информации о валентных, а также двугранных углах в молекуле. Принимая во внимание результаты конформационного расчета более простого структурного аналога - 8,8-дихлор-4,4-диметилтрицикло-5,1,0,0^{3,5}-октана, расшифровка проводилась в предположении плоского шестичленного кольца поочередным уточнением угловых параметров по кривой радиального распределения, а также сопоставлением теоретических и экспериментальных кривых интенсивности.

Не исключена возможность того, что в исследуемой молекуле шестичленный цикл может иметь форму ванны. Однако расчет показал, что в этом случае соответствие между экспериментальной кривой и теоретическими оказалось худшим, чем для модели с плоским шестичленным циклом.

Таким образом, было установлено, что молекула имеет транс-конформацию с плоским центральным циклом. Окончательные данные и результаты конформационного расчета приведены в таблице 4.

Таблица 4

Экспериментальные данные		Расчет	
$r_{ij}, l_{ij}, \text{Å}$	углы, град.	углы, град.	
$r(C-H)=1,116 \pm 0,02$			
$r(C-C)=1,524 \pm 0,010$	$CH_3-C-CH_2=114 \pm 3$	114,5	
$r(C-Cl)=1,753 \pm 0,013$	$Cl-C-Cl=114 \pm 2$	113,7	
$l(C-H)=0,075$	$C_5-C_3-C_2=124 \pm 3$	120,0	
$l(C-C)=0,050$	$\beta^* = 111 \pm 3$	114,5	
$l(C-Cl)=0,060$	$\sigma^* = 109 \pm 2$	115,6	

*) β и σ -двуугранные углы между плоскостями циклопропановых колец и прилежащей плоскостью шестичленного цикла.

Обсуждение результатов

Наши исследования строения молекул циклогексена, норкарана и дихлорноркарана показали, что шестичленный цикл имеет конформацию полукресла. В случае циклогексена, как уже указывалось выше, наши выводы были полностью подтверждены и другими авторами.

Из этого можно заключить, что двойная связь в цикле и конденсированный трехчленный цикл оказывают одинаковое влияние на геометрию шестичленного цикла. Углы C-C=C в циклогексене равны $124^{\circ}42'$. В окиси циклогексена, норкарана и дихлорноркарана внутрциклические углы C-C-C у атомов углерода, общих между шестичленными и трехчленными циклами, близки к 120° , тогда как углы типа C₂-C₃-C₄ к 112° (как в циклогексане). Аналогичный угол в циклогексене (C₃C₄C₅) равен $111^{\circ}42'$.

Нужно отметить, что в дихлорноркаране этот угол достигает $115^{\circ}42'$, т.е. по сравнению с окисью циклогексена и норкараном цикл уплощен. Это, по-видимому, связано с H...Cl взаимодействиями. Результаты экспериментальных электронографических исследований полностью согласуются с проведенными нами и другими авторами конформационными расчетами.

Нами не проводилось экспериментальное исследование 1,4-циклогексадиена, однако из имеющихся литературных данных можно считать, что форма ванны для циклогексадиенового кольца более вероятна по сравнению с плоской конформацией. Проведенное нами

исследование строения молекулы Δ^3 -карена, которую можно считать формально структурным аналогом циклогексадиена-1,4, как имеющую двойную связь и трехчленный цикл в положении-1,4, показало, что шестичленный цикл имеет конформацию уплощенной син-ванны, что подтверждается конформационным расчетом, а также рядом других исследований. По-видимому, форма ванны циклогексенового кольца реализуется, если в последнем имеются две двойные связи в положении-1,4 (циклогексадиен-1,4), либо двойная связь и симметричные ей конденсированный трехчленный цикл (Δ^3 -карен), или два конденсированных трехчленных цикла в положении-1,4 (окиси Δ^3 -карена). В случае же 8,8-дихлор-1,4,4-триметилтрицикло-/5,1,0,0^{3,5}/-октана центральное кольцо имеет плоскую конформацию, что подтвердилось результатами априорного расчета по Китайгородскому (правда расчет был проведен для более простого структурного аналога-8,8-дихлор-4,4-диметилтрицикло-/5,1,0,0^{3,5}/-октана, а также рентгеноструктурным анализом структуры 8,8-дибром-1,4,4-триметилтрицикло-/5,1,0,0^{3,5}/-октана. Плоскую форму шестичленного кольца, по-видимому, можно объяснить тем, что стерические взаимодействия атома хлора с метиленовыми атомами водорода сопоставимы по силе с H...H взаимодействиями метильной и метиленовых групп. Малые величины углов β и σ можно объяснить, по-видимому, плоской формой шестичленного кольца в этой молекуле. Таким образом, если трехчленные циклы имеют объемистые заместители, то центральное кольцо может быть плоским.

В В О Д Н

1. Впервые получены геометрические параметры пяти молекул: циклогексена, норкарана, дихлорноркарана, Δ^3 -карена и 8,8-дихлор-1,4,4-триметилтрицикло- $-/5,1,0,0^3,5/-$ октана.
2. Повторное исследование строения молекулы окиси циклогексена подтвердило предпочтительность формы полукресла циклогексаневого кольца.
3. Проведенное исследование строения молекул циклогексена, окиси циклогексена, норкарана и дихлорноркарана позволило установить, что шестичленный углеродный цикл, имеющий двойную связь в цикле или конденсированный трехчленный цикл, имеет форму полукресла. Таким образом, двойная связь и трехчленный цикл, конденсированный с шестичленным, оказывают аналогичное влияние на конформацию последнего.
4. Исследование строения молекул Δ^3 -карена и 8,8-дихлор-1,4,4-триметилтрицикло- $-/5,1,0,0^3,5/-$ октана показало, что наличие двойной связи и конденсированного трехчленного цикла или двух конденсированных трехчленных циклов в положении-1,4 оказывают аналогичное влияние на конформацию центрального углеродного цикла: последний приобретает форму уплощенной ванны. Если трехчленные циклы имеют объемистые заместители, то шестичленное кольцо может быть плоским.

Основной материал диссертации изложен в следующих работах:

1. В.А.Наумов, В.М.Беззубов, Докл. АН СССР, 171, 634 (1966).

2. В.А.Наумов, В.М.Беззубов, Ж.структ.химии, 8, 530 (1967).
3. В.А.Наумов, В.М.Беззубов, Докл. АН СССР, 186, 599 (1969).
4. В.А.Наумов, В.М.Беззубов, Н.М.Сарипов, В.Г.Дашевский, Ж.структ.химии, 11, 801 (1970).
5. В.А.Наумов, В.М.Беззубов, Докл. АН СССР, 191, 113 (1970).

По материалам диссертации сделаны доклады на итоговых научных конференциях Института органической и физической химии им.А.Е.Арбузова АН СССР в 1967 и 1969гг., Всесоюзной конференции по дипольным моментам и строению молекул. Ростов-Дон. 1967г.