

УДК 539.27+541.11

**ЭНЕРГИЯ НАПРЯЖЕНИЯ, ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
И КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Козина М. П., Мастрюков В. С., Мильвицкая Е. М.

Проведено сравнение термохимических данных и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) с геометрическими параметрами молекул, исследованных в газовой фазе методами электронографии и микроволновой спектроскопии. В качестве объектов выбраны циклоалканы C_nH_{2n} , циклоалкены C_nH_{2n-2} , циклодиены-1,3, бицикло[$n, 1, 0$]алканы и бицикло[$n, m, 1$]алканы. По методу наименьших квадратов выведено 13 эмпирических уравнений, связывающих энергию напряжения и КССВ, с одной стороны, с межъядерными расстояниями, валентными и двугранными углами, с другой стороны. Уравнения могут быть использованы для оценки характеристик неисследованных соединений.

Библиография — 170 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

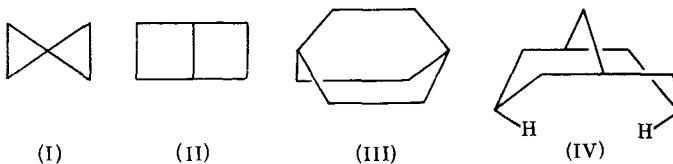
I. Введение	1337
II. Корреляция между энергией напряжения, геометрическими параметрами и константами спин-спинового взаимодействия	1345
III. Заключение	1367

I. ВВЕДЕНИЕ

Для концепции напряжения, широко используемой в органической химии, характерны две особенности. С одной стороны, основные положения концепции интуитивно понятны и позволяют легко делать качественные предсказания; с другой стороны, количественные оценки затруднены и имеют условный характер, поскольку понятие «напряжение» не имеет строгого определения [1].

Принято считать, что молекула обладает некоторой избыточной энергией, если ее геометрические параметры отличаются от характерных для «ненапряженной» системы, условно принимаемой в качестве начала отсчета, эталона или стандарта. Иногда для того чтобы выявить отдельные виды напряжения в молекуле, достаточно рассмотреть ее структурную формулу. В других случаях требуется построение пространственных моделей или проведение специальных расчетов. Приведем в качестве примеров несколько молекул, геометрия которых известна.

Например, в спиропентане (I) особенно легко выявляется угловое напряжение [2]. Менее очевидны деформации межъядерных расстояний, однако можно ожидать, что общая связь в бицикло[2,2,0]гексане (II) [3] должна быть растянута, если представить, что молекула образуется из циклогексана введением связи между положениями 1 и 4. Примером молекулы с преобладающим торсионным напряжением (наличие затененных конформаций) может быть бицикло[2,2,2]октан (III) [4]. Наконец, отталкивательные ван-дер-ваальсовые взаимодействия не связанных между собой атомов водорода оказывают заметное влияние на конформацию такой молекулы, как бицикло[3,3,1]нонан (IV) [5].



Экспериментальную основу для количественной оценки энергии напряжения E_n составляют термохимические данные. Наиболее часто для их интерпретации привлекались сведения о геометрическом строении молекул, хотя количественные корреляции не были проанализированы [6–10]. С другой стороны, отмечен также заметный параллелизм в изменениях E_n и таких характеристиках молекул, как, например, спектральные свойства [11] и комитоновские профили [12].

Сопоставление с геометрией широко используется и при анализе величин констант спин-спинового взаимодействия (КССВ); в работах, посвященных исследованию спектров ЯМР, неоднократно указывалось на наличие соответствия между структурными факторами, напряженностью молекул и КССВ.

Циклические углеводороды по ряду причин представляют собой наиболее перспективный объект для поисков корреляций между указанными параметрами:

$$E_n — \text{геометрия молекул} — \text{КССВ} \quad (1)$$

Во-первых, замыкание молекулы углеводорода в цикл, как правило, сопровождается значительными изменениями в его геометрии, что приводит иногда к появлению напряжения в несколько десятков ккал/моль. Во-вторых, циклические углеводороды — важнейшие структурные единицы органической химии, образующие последовательности сходно построенных и постепенно усложняющихся молекул, активно изучаются термохимически и методами ЯМР-спектроскопии. Для многих соединений имеются точные геометрические данные, полученные в газовой фазе. Последнее весьма существенно, поскольку только в газовой фазе геометрия молекулы наиболее близка к равновесной вследствие отсутствия межмолекулярных взаимодействий [13].

В данном обзоре сделана попытка собрать и обобщить опубликованные до 1979 г. экспериментальные данные, характеризующие энергию напряжения, геометрическое строение и КССВ циклических углеводородов, и проанализировать взаимосвязи между этими параметрами с привлечением минимального числа допущений. Оказалось, что проанализировать взаимосвязь между указанными параметрами можно лишь на примере циклоалканов, циклоалкенов, циклоненов-1,3, бицикло [$n,1,0$]- и бицикло [$n,m,1$]алканов, которые наиболее изучены в рассматриваемом плане. Мы ограничились рассмотрением только незамещенных углеводородов, так как сведения о замещенных циклах немногочислены и несистематичны. Исключение сделано для углеводородов ряда циклопропана с целью обобщения многочисленных термохимических данных, появившихся в последнее десятилетие.

1. Расчет энергий напряжения

Под энергией напряжения E_n циклического соединения понимается избыточная по отношению к соответствующей ациклической цепи энергия молекулы. Количественная оценка E_n представляет значительные трудности и носит условный характер [1, 10, 14]. Величина E_n может быть оценена из экспериментальных величин энталпий сгорания (ΔH_c°) или образования (ΔH_f°), энталпий гидрирования (ΔH_h°) с помощью аддитивных схем расчета; методами расчетов механической модели молекулы и приближенных квантовохимических расчетов.

Приближенные квантовохимические расчеты E_n проводятся сравнительно редко и представляют интерес для ориентировочной оценки ΔH_f° [15]. При расчете этим методом сложных молекул приходится вводить много приближений, что приводит к значительной свободе в выборе параметров и неоднозначности результатов, полученных разными авторами [16].

В рамках механической модели молекулы [9] (в зарубежной литературе употребляется термин «молекулярная механика» [17, 18]) E_n рассчитывается как сумма отдельных вкладов энергий, связанных с дефор-

ТАБЛИЦА 1

Энергия напряжения циклоалканов (E_n , ккал/моль) при 298 К

n	1 [22]	2 [10]	3 [23]	4 [24]	n	1 [22]	2 [10]	3 [23]	4 [24]
3	27,6	28,1	28,0	27,5	7	6,4	7,7	7,3	6,3
4	26,6	27,3	27,1	26,5	8	9,9	11,3	10,9	9,7
5	6,0	6,9	6,7	5,9	9	12,8	14,4	14,0	12,6
6	0,2	1,3	1,0	0,1	10	12,6	14,4	13,9	12,4

Обозначения: n — число атомов углерода в цикле; 1, 2, 3, 4 — схемы расчета

мацией длин связей и углов (по сравнению с идеальными моделями), торсионным напряжением и взаимодействием валентно не связанных атомов. Критическое рассмотрение метода молекулярной механики дано в работе [18]; см. также [19—21].

В настоящей работе используются значения E_n , полученные путем сравнения экспериментальных величин ΔH_f^0 с рассчитанными по аддитивной схеме для гипотетических ненапряженных молекул с тем же числом и характером связей. Отсюда следует, что значения E_n будут зависеть как от надежности экспериментальных термохимических данных, так и от выбранного метода расчета их для ненапряженных эталонных молекул, в качестве которых обычно выбираются аналоги с открытой цепью (так же, как и в случае структурных исследований).

Не все соединения с открытой цепью углеродных атомов свободны от напряжения. В разветвленных ациклических молекулах неизбежно возникают отталкивательные взаимодействия между несвязанными атомами (главным образом, *гомо*-взаимодействия). Поэтому при оценке E_n следует использовать только те расчетные схемы (основанные на аддитивности энергий связи или групповых вкладов), в которых выделяется вклад *гомо*-взаимодействий и не рассматриваются сильно разветвленные ациклические молекулы (для которых характерны взаимодействия и другого типа). В табл. 1 приведены значения E_n циклоалканов, полученные с помощью расчетных схем такого типа [10, 22—24].

Как следует из табл. 1, в величинах E_n существуют расхождения даже при использовании однотипно построенных схем расчета. Поэтому для сопоставления значений E_n целесообразно использовать одну и ту же схему расчета для всех рассматриваемых соединений. В настоящей работе для расчета E_n использована аддитивная схема [22], в которой величины групповых вкладов получены не только для углеводородов, но и для их производных, что расширяет ее применимость. Энергия напряжения определяется как разность экспериментальных и рассчитанных энталпий образования (ΔH_f^0)

$$E_n = \Delta H_{f(r),\theta}^0 - \Delta H_{f(r),p}^0 \quad (2)$$

где значение $\Delta H_{f(r)}^0$ (г), p равно сумме групповых вкладов.

В табл. 2 приведены величины только тех групповых вкладов, которые использованы нами для расчета $\Delta H_{f(r)}^0$ гипотетических ненапряженных молекул, соответствующих рассматриваемым углеводородам.

Условность величины E_n зависит от возможности выбора ненапряженной системы (схемы расчета), о чем упоминалось выше, и разного (не учитываемого при использовании любой расчетной схемы) влияния: а) температуры, б) нулевой энергии (т. е. энергии ядерного движения) и в) энергии $p\Delta V$ на значения $\Delta H_{f(r)}^0$ реальной циклической молекулы и гипотетической, принятой за ненапряженную.

Необходимо оценить, в каких пределах могут колебаться значения E_n за счет влияния последних трех факторов.

а) Для ациклических углеводородов теплоемкость можно считать аддитивной величиной. Например, вклад в Cp группы $[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H}_2)_2]$, т. е. $-\text{CH}_2-$, составляет 5,5 кал/моль·град [11]. Полученный из экспе-

ТАБЛИЦА 2

Величины групповых вкладов в $\Delta H_{f(r)}^0$ (ккал/моль) при 298 К *

Группа	Вклад	Группа	Вклад
$C-(C_2H_2)_2$	-4,95	$C-(C_2H_2)_2$	-4,29
$C-(C_3H)_2$	-1,90	$C_d-(C)(H)$	8,59
$C-(C)(C_d)(H)_2$	-4,76	$C_d-(C_d)(H)$	6,78

* Обозначения групп те же, что в работе [22]. Например, $C-(C)(C_d)(H)_2$ означает, что группа содержит насыщенный атом углерода C , связанный с одним таким же атомом углерода (C), с одним атомом углерода с двойной связью (C_d) и с двумя атомами водорода (H), т. е. группа

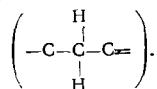


ТАБЛИЦА 3

Изменения энергии напряжения (E_n , ккал/моль)
при переходе от трех- к шестичленному циклу, полученные
из различных термодинамических величин *

n	ΔE	ΔE_0	ΔE_{298}	ΔE_n
3-4	1,0	0,9	1,4	1,4
4-5	20,8	19,8	19,9	19,9
5-6	6,4	5,7	6,1	6,1

* Обозначения: ΔE — разности в энергиях напряжения, полученных из внутренних энергий атомизации в равновесном гипотетическом состоянии, при 0 К и 298 К; ΔE_n — получены из энталпий атомизации при 298 К. n — число углеродных атомов в цикле.

риментального значения C_p (25,40 ккал/моль·град) для циклогексана [22] вклад группы $-CH_2-$ равен 4,2 ккал/моль·град. За счет различия в значениях C_p , приходящихся на группу $-CH_2-$ в цикле и в гипотетической ненапряженной молекуле, величина E_n шестичленного цикла будет занижена при 298,15 К более чем на 2 ккал/моль.

б) Колебательную энергию в n -алканах также можно считать аддитивной величиной (в среднем 17,50 ккал/моль на группу $-CH_2-$ [25—27]. Для каждого циклического соединения характерно свое, отличное от гипотетической ненапряженной молекулы, значение колебательной энергии, но различие не должно быть значительным, так как главный вклад в нулевую энергию вносят частоты колебаний $C-H$ -связей, которые сравнительно мало чувствительны к структуре молекулы. Для большинства рассматриваемых нами углеводородов рассчитать нулевую энергию невозможно, поскольку неизвестен полный набор колебательных частот. Количественно это можно проиллюстрировать лишь на нескольких примерах: колебательная энергия циклогексана, рассчитанная как $N \sum_i \frac{1}{2} \hbar v_i$ (где N — число Авогадро, \hbar — постоянная Планка, v_i — частоты основных колебаний), составляет 104,5 ккал/моль [26], а оцененная по групповому вкладу (6·17,50) — равна 105,0 ккал/моль; для цикlopентана соответственно 86,0 и 87,5; для циклобутана 67,3 и 70,0 ккал/моль. Следовательно, согласно этим данным, вследствие неучета различия в нулевой энергии значение E_n может быть завышено в случае, например, циклобутана на 3 ккал/моль. По данным другой работы [14], для циклобутана величина E_n завышена на 4,6 ккал/моль, а для трех-, пяти- и шестичленных циклов — соответственно на 4,2; 3,7; 3,4 ккал/моль.

Взаимно компенсирующее влияние тепловой (а) и нулевой (б) энергий приводит к тому, что различие в E_n при переходе от одного цикла

к другому остается примерно постоянной величиной, как при исключении, так и при учете в расчетах тепловой и нулевой энергий. В табл. 3 приведены разницы в $E_{\text{н}}$ для нескольких циклоалканов по данным [14]. Следовательно, для сравнения $E_{\text{н}}$ в определенном ряду соединений можно использовать и такие доступные величины, как ΔH_f^0 298 К; при этом погрешность сопоставляемых величин $E_{\text{н}}$ будет составлять 1—2 ккал/моль (при условии использования одной и той же аддитивной схемы для расчета ΔH_f^0 ненапряженных молекул).

в) Различие вклада энергии $p\Delta V$ в ΔH_f^0 циклического соединения и соответствующего ненапряженного легко найти из соотношения $\Delta H_{f(\text{г})}^0 = \Delta U_{f(\text{г})}^0 + (1 - 1/2m)RT$ для соединений общей формулы C_nH_m . Различие в $p\Delta V$ входит в $E_{\text{н}}$, но оно является постоянным (для циклоалканов 0,6, для бициклоалканов 1,2 ккал/моль) и при сравнении $E_{\text{н}}$ в данном ряду соединений будет исключаться.

Далее будут сопоставляться условные величины $E_{\text{н}}$, полученные как разности экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta H_{f(\text{г})}^0$ (см. уравнение (2)), и лишь в отдельных случаях, когда нет экспериментальных величин ΔH_f^0 , используются значения $E_{\text{н}}$, рассчитанные с помощью механической модели [17, 18].

Экспериментальные величины ΔH_f^0 и значения $E_{\text{н}}$, приведенные ниже, даны в ккал/моль и относятся к 298,15 К. Погрешности ΔH_f^0 выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%, они приведены в круглых скобках. Например, $\Delta H_{f(\text{г})}^0$ циклопропана равна 12,74 (12) ккал/моль, т. е. в данном случае погрешность определения составляет 0,12 ккал/моль. В тех случаях, где нет экспериментальных данных по энтальпиям испарения (ΔH_e^0), они оценивались по соотношению Клягеса [28], чтобы получить ΔH_f^0 для газообразного состояния (в таблицах последние приводятся без указания погрешности).

2. Геометрические параметры молекул

Пространственное расположение атомов в молекуле можно однозначно описать, задавая межъядерные расстояния r (часто используется менее строгий термин «длина связи»), валентные углы α и двугранные углы τ . Наиболее точные измерения этих молекулярных параметров осуществляются в газовой фазе методами газовой электронографии [29, 13] и микроволновой спектроскопии [30, 13]. Оба метода определяют геометрические параметры, имеющие иной физический смысл и разные индексы и отличающиеся на величину, много превышающую ошибку эксперимента [31—33]. Рентгеноструктурный анализ дает третью разновидность геометрических параметров; поэтому при сравнении данных, полученных разными методами, необходимо учитывать отмеченные различия.

Однако даже внутри каждого из первых двух методов — электронографии и микроволновой спектроскопии — существует многообразие параметров, имеющих разный физический смысл. Читателю, который самостоятельно желает проводить точные сравнения межъядерных расстояний, надлежит обратиться к указанной выше литературе по стереохимии [13, 30—33] и оригинальным работам. Строгое сравнение подразумевает использование одного вида геометрических параметров внутри данного физического метода.

В электронографических работах нет единства представления окончательных данных, и авторы приводят расстояния, обозначаемые символами r_g или r_a . Они связаны друг с другом уравнением

$$r_g = r_a + u^2/r_a$$

где u — амплитуда колебаний пар атомов. Поправочный член u^2/r_a обычно легко вычислить, и для связей С—С и С—Н он составляет 0,002 и 0,006 Å соответственно. В табл. 4—9 (см. ниже) приведены данные, взятые непосредственно из оригинальных работ без указания типа расстоя-

ний. Единственное исключение сделано для циклоалканов, в которых для единства сопоставления все расстояния пересчитаны на r_g -базис.

Из микроволновых данных могут быть получены расстояния, обозначаемые символами r_g и r_s , которые не имеют простой связи как друг с другом, так и с электронографическими параметрами r_g и r_a .

Валентные углы, приводимые в электронографических работах, считаются наиболее надежными, если они рассчитаны с учетом поправки на эффект сокращения [31]. Пренебрежение данной поправкой может искажить значения валентных углов на несколько градусов. Поправки рассчитываются, исходя из теории колебаний, если известно силовое поле молекулы (ссылки на последние работы в этой области см. в [34]). Валентные углы, исправленные на эффект сокращения, обозначаются символом Φ_a , чтобы отметить, что они относятся к геометрически согласованной r_a -структуре, в отличие от r_g - и r_a -структур.

Перейдем теперь к описанию, как проводилось сравнение геометрических параметров для нахождения корреляций с E_n . Для этого целесообразно воспользоваться упрощенным уравнением расчета энергии напряжения E_n в рамках механической модели (более сложные варианты уравнения см. в [18–21]):

$$E_n = E(r) + E(\alpha) + E(\tau) + E_{\text{нв}} = \\ = \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 + \frac{1}{2} K_\alpha (\alpha - \alpha_0)^2 + \frac{1}{2} K_\tau (1 + \cos 3\tau) + E_{\text{нв}} \quad (3)$$

Здесь каждое слагаемое относится к отдельным компонентам напряжения, упоминавшимся ранее: деформациям расстояний (r), валентных (α) и двугранных (τ) углов, а также энергии невалентных взаимодействий $E_{\text{нв}}$. Нулевыми индексами обозначены эталонные значения.

Как следует из уравнения (3), энергия напряжения является сложной функцией многих переменных, поэтому при эмпирических сопоставлениях можно надеяться только найти параметр (или параметры), от которого преимущественно зависит E_n в ряду структурно сходных молекул. Для этой цели необходимо проанализировать три парных сочетания $E_n \div r$, $E_n \div \alpha$ и $E_n \div \tau$. Невалентные взаимодействия нами количественно не рассматриваются, и мы ограничимся ссылкой на систему ван-дер-вальсовых радиусов [35], которые обычно привлекаются для подобных сопоставлений.

Если следовать виду уравнения (3), то, например, для межъядерных расстояний линейная корреляция должна ожидаться в координатах $E_n \div \div n (r - r_0)^2$, где n — число деформированных связей. То же самое справедливо и для валентных углов. Проверка показала, однако, что гораздо более удобны простейшие зависимости вида $E_n \div (r - r_0)$ и $E_n \div (\alpha - \alpha_0)$, которыми мы и пользовались в дальнейшем.

Второе общее замечание по поводу уравнения (3) касается выбора величин r_0 и α_0 , служащих в качестве эталона. В механической модели эти величины являются эмпирическими параметрами, не имеющими физического смысла и подбираемыми для наилучшего согласия расчета с экспериментом. Мы предпочтаем использовать геометрические данные для изученных эталонных молекул. Правда, в большинстве случаев такой выбор не принципиален, так как относительные изменения $(r - r_0)$ и $(\alpha - \alpha_0)$ необходимы лишь для качественного выявления корреляции с E_n , а окончательные количественные характеристики, т. е. корреляционные уравнения, чаще всего выводились не для относительных, а для абсолютных значений геометрических параметров. В свою очередь, корреляционные уравнения позволяют самостоятельно оценивать некоторые величины r_0 и α_0 (см. гл. III).

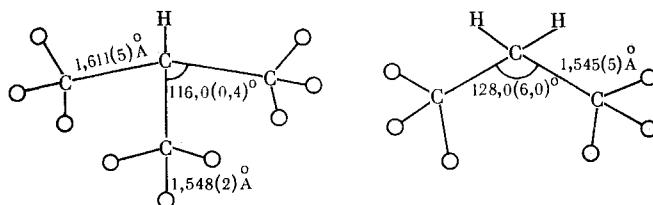
Особую трудность составляет выбор эталонных значений для двугранных углов τ , которые в ациклических системах должны быть равны 60° для *гопс*- и 180° для *транс*-ориентации [36]. Однако замыкание цикла настолько сильно искажает эти величины, что они становятся практически мало пригодными для сравнения. Кроме того, в большинстве

структурных работ информация о двугранных углах в явном виде просто отсутствует. Вследствие указанных причин мы ограничивались сопоставлением некоторых двугранных углов в повторяющихся фрагментах сходных молекул.

Как уже отмечалось, для насыщенных углеводородов наиболее подходящим эталоном является нормальная цепь с *транс*-расположением всех С—С-связей, хотя при обычных температурах имеется значительное количество и других конформеров. Электронографические исследования алканов от этана до *n*-гептана установили, что средние параметры этих молекул отличаются значительным постоянством и именно они будут нами использоваться в дальнейшем для сравнения: среднее расстояние r_g (С—С) = 1,533 (1) Å¹, а средний валентный угол С—С—С равен 112,6 (0,1)^o [37, 38]. Более подробные сведения о строении различных углеводородов можно найти в [13].

Недавнее исследование [39] показало, что упомянутое постоянство длин связей С—С нарушается при переходе к высшим алканам. Так, для $n=C_{16}H_{34}$ это расстояние равно 1,542 (4) Å, что приписано влиянию невалентных взаимодействий. Повторное исследование *n*- C_6H_{10} [40] с учетом эффекта сокращения привело к более точному значению валентного угла С—С—С, равному 113,8 (0,4)^o. Мы будем пользоваться прежней средней величиной хотя бы потому, что в большинстве цитируемых работ по циклическим углеводородам подобные поправки не вводились.

Поскольку весь дальнейший материал относится к циклическим углеводородам, то в заключение данного раздела в качестве иллюстраций приведем примеры напряженных ациклических молекул. В подобных системах напряжение растет по мере разветвления цепи, что особенно заметно на примере *трет*-бутильной группы. Если две такие группы связаны вместе, то расстояние между ними существенно увеличено и достигает 1,582 (10) Å [41]. Самое большое расстояние С—С (1,611 Å) зарегистрировано в молекуле (*трет*- $C_4H_9)_3CH$ [42], а в сходной молекуле (*трет*- $C_4H_9)_2CH_2$ [43] заметно увеличен угол С—С—С. Структурные данные для этих двух необычных молекул приводятся ниже (метильная группа обозначена кружком).



Напряжение искажило также и конформационные характеристики бутильной и метильной групп, для которых приводятся отклонения из двугранных углов $\Delta\tau$ от шахматной ориентации, служащей началом отсчета ($\tau=0^o$):

Молекула	$(trert-C_4H_9)_3CH$	$(trert-C_4H_9)_2CH_2$
$\Delta\tau (C_4H_9)$	10,8 (0,5) ^o	15,1 (6,0) ^o
$\Delta\tau (CH_3)$	18,0 (6,0) ^o	13,2 (7,0) ^o

¹ Как и в случае представления термохимических данных, здесь и далее в круглых скобках приводятся ошибки эксперимента, которые относятся к последним десятичным разрядам, т. е. в данном случае $r_g=1,533\pm 0,001$. Для углов чаще используется более подробная форма записи, т. е. 112,6 (0,1)^o, хотя можно встретить в литературе и запись такого вида: 112,6 (1)^o.

3. Константы спин-спинового взаимодействия

В литературе по спектроскопии ЯМР органических соединений значительное число работ (в том числе и обзорных) посвящено обсуждению вопроса о соответствии констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) и структурных, конформационных параметров молекулы [44—74]. Исследовалось влияние строения молекулы на КССВ между ядрами одинаковых и разных атомов, как непосредственно связанных, так и удаленных друг от друга. В последние годы в связи с развитием спектроскопии ЯМР ^{13}C возрос интерес к изучению КССВ между ядрами углерода, составляющими остов органической молекулы. Величины этих констант существенно меньше соответствующих КССВ протонов, однако этот недостаток компенсируется простотой наблюдений $J_{\text{c}-\text{c}}$ [71, 75—77].

Следует вместе с тем отметить, что систематические данные, позволяющие проследить зависимость «геометрия — КССВ» в ряду структуроподобных соединений, немногочисленны. Для циклических углеводородов некоторое исключение в этом отношении составляют КССВ вицинальных протонов $^3J_{\text{н-н}}$ (константы взаимодействия ядер ^1H через три связи) и константы взаимодействия ядер ^{13}C и ^1H через одну связь $^1J_{^{13}\text{C}-\text{н}}$ (полученные либо из спектра высокого разрешения ЯМР ^{13}C , либо из анализа сателлитов ^{13}C в протонных спектрах), для которых установлены определенные корреляции со структурой (см. стр. 1350 и далее).

В данной работе мы не касаемся теоретических аспектов, связанных в частности с механизмом спин-спинового взаимодействия, которым удалено должное внимание в ряде цитируемых обзоров. Отметим только, что истинная причина изменений КССВ до настоящего времени не совсем ясна. Они могут быть обусловлены изменением *s*-характера соответствующей орбитали и, следовательно, могут служить мерой *s*-характера связи. (Для атомов углерода с sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизацией характерны минимальные значения константы $^1J_{^{13}\text{C}-\text{н}} \sim 125, 156$ и 250 Гц соответственно). Предложены формулы, линейно связывающие степень *s*-характера гибридной орбитали углеродного атома в С—Н-связи с константой $^1J_{^{13}\text{C}-\text{н}}$, которые неоднократно уточнялись [44, 78—86]. В то же время существует мнение о превременности установления количественной корреляции константы $^1J_{^{13}\text{C}-\text{н}}$ и степени *s*-характера и о более правильной оценке значения $^1J_{^{13}\text{C}-\text{н}} \sim 125$ Гц, как характеристике тетраэдрированного углерода при тетраэдрическом окружении [86, 87].

Изменение КССВ может быть следствием изменения длины соответствующей связи, вызванного деформацией углов и уменьшением отталкивательных взаимодействий [86]; при этом следовало бы ожидать, в частности, увеличения константы $^1J_{^{13}\text{C}-\text{н}}$. Однако, как показали некоторые экспериментальные и расчетные данные, прямой зависимости между этими величинами нет [48, 58, 67, 68, 79]. Несмотря на трудности интерпретации, корреляция КССВ с деформацией структуры, по мнению ряда исследователей, надежно установлена [70]. Однако не следует забывать об определенной (заведомой) неточности установленных зависимостей, обусловленной тем, что один из сравниваемых параметров (КССВ) характеризует вещество в жидком, а другой (структурный) — в газообразном (или кристаллическом) состояниях. Необходимо принимать во внимание также влияние стерических взаимодействий соседних групп на КССВ и, следовательно, возможность пользоваться найденными корреляциями только в пределах серии однотипных соединений.

В данной работе мы проанализировали взаимозависимость «геометрия — КССВ» на основании вновь полученных или уточненных в последние годы экспериментальных результатов. При этом использовались главным образом величины констант $^1J_{^{13}\text{C}-\text{н}}$ и $^3J_{\text{н-н}}$, данные по которым для циклических углеводородов, как уже было отмечено, наиболее систематичны. Исключение составляют некоторые мостиковые бициклические углеводороды; для них описаны последовательные изменения КССВ вицинальных протонов $^2J_{\text{н-н}}$ и протонов через четыре связи $^4J_{\text{н-н}}$.

II. КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ НАПРЯЖЕНИЯ, ГЕОМЕТРИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ И КОНСТАНТАМИ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1. Циклоалканы

а) Корреляция энергии напряжения и структурных параметров

Структурные данные циклоалканов и E_n представлены в табл. 4. В табл. 4—9 и в тексте использованы следующие размерности: E_n , ккал/моль; межъядерное расстояние, Å; валентные и двугранные углы, град., °; КССВ, Гц.

Конформационные характеристики этих углеводородов отличаются большим разнообразием и не поддаются анализу на единой основе. Действительно, циклопропан является жесткой системой, циклобутан изогнут на угол 26° ², в циклопентане осуществляется псевдовращение, а циклогексан существует в конформации кресла с торсионным углом $54,5^{\circ}$. Конформации циклогептана, циклооктана и циклодекана также мало связаны с конформациями предыдущих гомологов. Вследствие того, что трудно предложить единую схему для сравнения двугранных углов в упомянутых молекулах, мы ограничимся только обсуждением межъядерных расстояний $r_g(C—C)$ и валентных углов С—С—С. Рассмотрение этих геометрических параметров будет сделано гораздо более подробно для циклоалканов, чем для других циклических соединений, впервые, для иллюстрации используемого подхода, который в последующих разделах в значительной мере повторяется, а, во-вторых, вследствие необычности полученных результатов для самих циклоалканов.

Расстояния $r_g(C—C)$ и валентные углы в изученных циклоалканах показаны на рис. 1. Интервал изменения расстояний ($1,512—1,551$ Å, т. е. $\pm 2,5\%$ относительно средней величины) существенно меньше интервала изменения валентных углов ($60—116,6^{\circ}$, т. е. $\pm 64\%$ относительно средней величины). Однако изменение межъядерных расстояний отличается более сложным характером, в то время как изменение валентных углов имеет более простой вид кривой с насыщением³. В таком непосредственном виде изменение геометрических параметров циклоалканов не имеет никакой аналогии с ходом E_n для этих соединений, приводимым на рис. 2.

Как отмечалось выше, значения E_n необходимо сопоставлять с отклонениями геометрических параметров в рассматриваемой молекуле от эталонных значений. Поскольку симметричные отклонения от эталона должны иметь одинаковый вклад в E_n (это явление в механической модели описывается законом Гука), то для сравнения с E_n используются абсолютные величины разностей: $\Delta r = |1,533 - r| \cdot 10^3$ Å — для расстояний С—С и $\Delta\alpha = |112,6^{\circ} - \alpha|$ для углов С—С—С. Именно эти разности показаны на рис. 2. Совершенно очевидно, что такие относительные геометрические параметры уже качественно правильно воспроизводят падение величины E_n при переходе от C_3H_6 к C_6H_{12} с последующим возрастанием ее по мере дальнейшего расширения цикла.

Из рис. 2 видно, что кривая изменения межъядерных расстояний ближе имитирует ход кривой E_n . Непосредственное подтверждение этого наблюдения следует из корреляционных уравнений

$$E_n = -5,74 + 1,56 \Delta r \quad (4)$$

$$E_n = 6,19 + 0,48 \Delta\alpha \quad (5)$$

полученных по методу наименьших квадратов и представленных в гра-

² В литературе сложилось мнение о том, что четырехчленное кольцо циклобутана изогнуто на угол $\sim 35^{\circ}$ [104, 105]. В последней электронографической работе было показано, что учет маятникового смещения метиленовых групп (подробнее об этом эффекте см. [106]) приводит к существенному уменьшению неплоскостности циклобутанового кольца, что подтверждает результаты неэмпирических квантовохимических вычислений [107].

³ Интересно отметить, что введение гетероатома в циклическую систему несущественно меняет закономерности, найденные для углеводородов [108].

ТАБЛИЦА 4

Энталпии образования, энергии напряжения, структурные параметры и величины КССВ циклоалканов *

Молекула	ΔH_f^0 (ж) (опыт)	ΔH_f^0 (г) (опыт)	ΔH_f^0 (г) (расчет)	E_H	r_g (C—C)	r_g (C—H)	$\angle C—C—C$,	$\angle H—C—H$	Форма цикла	$^1J_{13}C—H$
C ₃ H ₆	—	12,74 (12)	—14,85	27,6	1,512 (2) [89]**	1,095 (3)	60,0	115,1 (1,0)	плоский	161 [44]; 162 [97, 98]; 160,45 [99]
C ₄ H ₈	0,88 (12)	6,79 (12)	—19,80	26,6	1,551 (3) [90]	1,109 (6)	88,5	107 (3)	изогнут на 26(3)°	134 [44]; 136 (1) [97]
C ₅ H ₁₀	—25,60 (17)	—18,74 (19)	—24,75	6,0	1,546 (1) [91]	1,113 (1)	104,4	106,0	неплоский; псевдовращение	128 [44]; 131 (2) [97]; 128,221 (0,005) [100]
C ₆ H ₁₂	—37,36 (07)	—29,47 (07)	—29,70	0,2	1,536 (2) [92, 93]	1,121 (4)	111,4 (0,2)	107,5 (1,5)	кресло с торсионным углом 54,9 (0,4)	123 (124) [44]; 127 (2) [97]; 125,00 [101]; 124,56 [102]
C ₇ H ₁₄	—37,45 (12)	—28,25 (14)	—34,65	6,4	1,540 (1) [94]	1,118 (3)	115,3 (0,3)		скрученное кресло ***	122 [44]; 127 (2) [97]
C ₈ H ₁₆	—40,08 (22)	—29,73 (22)	—39,60	9,9	1,542 (5) [95]	1,113 (15)	116,6	108,0	смесь конформеров	123 [44]; 126 (2) [97]
C ₉ H ₁₈	—43,31 (22)	—31,74 (38)	—44,55	12,8						125 (2) [97]; 124 (3) [103]
C ₁₀ H ₂₀	—49,40 (22)	—36,88 (36)	—49,50	12,6	1,545 (3) [96]	1,115 (3)	116,1 (1,1)	105,4	ванна—кресло—ванна ****	118 [44]; 121 (3) [103]; 126 (2) [97]

* Экспериментальные величины ΔH_f^0 взяты из [88].

** В этой и последующих таблицах ссылки, указанные для одного из геометрических параметров, относятся ко всем приведенным структурным данным.

*** Содержание основного конформера 76±6%.

**** Содержание основного конформера 49±3%.

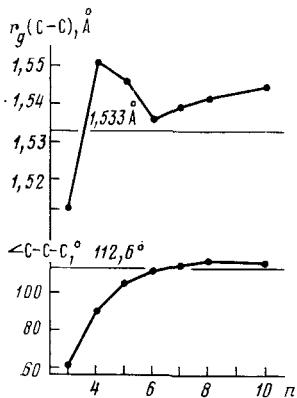


Рис. 1

Рис. 1. Изменение межъядерных расстояний (r_g) С—С и валентных углов С—С—С в циклоалканах C_nH_{2n} в зависимости от размера цикла n . Горизонтальные линии соответствуют эталонным значениям

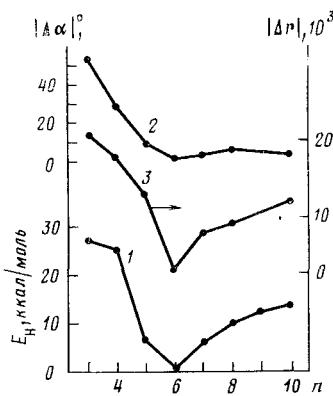


Рис. 2

Рис. 2. Изменение энергии напряжения E_n (1), а также разностей $\Delta\alpha = |\alpha - 112,6^\circ|$ (2) и $\Delta r = |1,533 - r| \cdot 10^3$, Å (3) в циклоалканах C_nH_{2n} в зависимости от размера цикла n

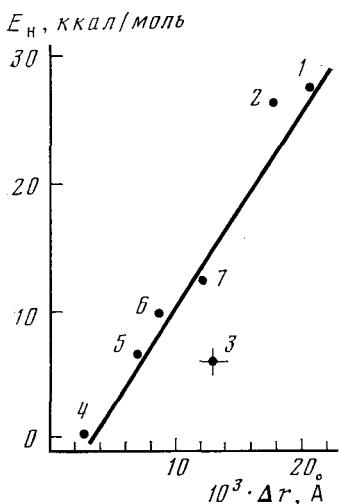


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергии напряжения E_n от Δr для C_3H_6 (1), C_4H_8 (2), C_5H_{10} (3), C_6H_{12} (4), C_7H_{14} (5), C_8H_{16} (6) и $C_{10}H_{20}$ (7). На примере циклопентана горизонтальной и вертикальной линиями показаны ошибки в изменениях межъядерных расстояний ($\pm 0,001$ Å) и приблизительная погрешность в оценке E_n ($\pm 1,5$ ккал/моль); прямая — расчет по уравнению (4)

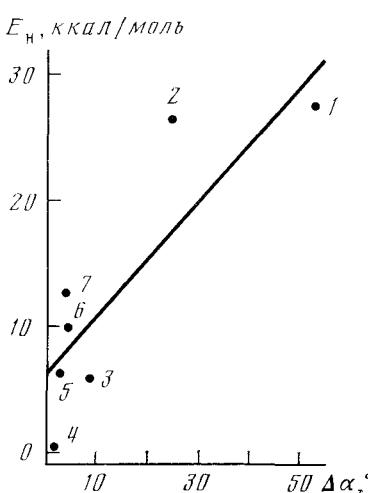


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость энергии напряжения от $\Delta\alpha$; 1—7 см. рис. 3; прямая — расчет по уравнению (5)

физической форме на рис. 3 и 4. Эти зависимости явно показывают, что значения E_n в циклоалканах весьма тесно связаны с изменениями межъядерных расстояний в данных молекулах.

Вследствие удовлетворительной линейной зависимости между E_n и Δr , уравнение (4) можно использовать для количественных оценок расстояний С—С в тех углеводородах, для которых имеются лишь термохимические данные. Так, например, по значению E_n в C_9H_{18} оценено расстояние r_g (С—С) = 1,545 Å⁴.

⁴ Структурные данные для C_9H_{18} опубликованы [94] только недавно, поэтому первоначальный вариант уравнения (4) был выведен без их учета и имел вид $E_n = -6,37 + 1,59 \Delta r$. Подставляя в него значение E_n для циклогептана, можно рассчитать r_g (С—С) = 1,541 Å, что лишь на 0,001 Å больше экспериментальной величины.

Преимущественная корреляция E_n с деформациями межъядерных расстояний, а не валентных углов, противоречит общепринятым представлениям о том, что величины E_n в циклоалканах в основном обусловлены угловым байеровским напряжением. Такое же противоречие имеется и с механической моделью: изменение расстояний считается столь энергетически невыгодным, что в некоторых расчетах таким эффектом просто пренебрегают [9].

В более точных расчетах [17—21] принимается, что деформация расстояний C—C на 10% (например, от 1,54 до 1,70 Å) сопровождается изменением энергии напряжения только на 3,1 ккал/моль [18]. Результат, полученный в данной работе, показывает, что изменения расстояний C—C в интервале 1,512—1,551 Å хорошо коррелируют с изменениями E_n в интервале 0,2—27,6 ккал/моль. При этом следует отметить, что молекула циклопропана не выпадает из этой закономерности, хотя имеет самую короткую связь. Минимальное расстояние C—C в этом соединении некоторыми авторами интерпретируются в рамках специальной концепции «изогнутых связей» [13, 109].

Мы не считаем, что указанные противоречия свидетельствуют о недостатках расчетной процедуры механической модели, поскольку наше рассмотрение, как отмечалось, является весьма ограниченным и носит эмпирический характер. Следует лишь обратить внимание на то, что анализ зависимости E_n непосредственно от геометрических параметров циклоалканов позволяет получить не обсуждавшийся ранее интересный и необычный результат, который можно использовать для оценок межъядерных расстояний на основе термохимических данных (или наоборот). Циклоалканы занимают особое положение, поскольку для циклоалканов и бициклических углеводородов энергии напряжения лучше коррелируют с деформацией валентных углов (как следует из последующего изложения).

Мы не останавливаемся на рассмотрении углов H—C—H, деформация которых также вносит свой вклад в энергию напряжения, по той причине, что углы $\angle C—C—C(\alpha)$ и $\angle H—C—H(\beta)$ изменяются согласованным образом [110] по линейному уравнению:

$$\beta = 126,1 + 0,17 \alpha$$

Вследствие такой взаимосвязи поведение разностей $\Delta\alpha$, показанное на рис. 4, должно правильно отражать полную деформационную составляющую энергии напряжения в циклоалканах.

Как уже упоминалось во введении, замещенные циклические углеводороды нами систематически не рассматриваются. Единственное исключение сделано для углеводородов ряда циклопропана. За последние годы накоплен значительный экспериментальный материал по ΔH_f^0 соединений ряда циклопропана, который не обобщался. Используя его, мы рассмотрели, как влияет введение заместителей различного характера на E_n трехчленного цикла. Из данных табл. 5, в которой приведены величины ΔH_f^0 и E_n замещенных циклопропанов и циклопропенов следует постоянство E_n (27—28 ккал/моль) в пределах погрешности определения для всех насыщенных углеводородов, за исключением седьмого и восьмого соединений⁵. Величина E_n алкинилзамещенных производных циклопропана с двойной связью, отделенной от цикла σ -связью, близка к E_n самого циклопропана, что свидетельствует либо об отсутствии эффекта ρ - π -сопряжения, либо об очень малой его величине. Введение эндо- или эндо-циклической двойной связи значительно увеличивает E_n трехчленного цикла.

Оценка энергии напряжения, приходящейся на каждый тригональный атом в циклопропене, которая характеризуется разностью значений E_n циклопропена и циклопропана, деленной пополам, дает величину 13,1 ккал/моль. Последующий расчет E_n метиленциклопропана, как сум-

⁵ Для 1,1,2- trimетил- и 1,1,2,2-тетраметилициклопропана и винилициклопропана следовало бы провести повторное определение ΔH_f^0 .

ТАБЛИЦА 5
Энталпии образования и энергии напряжения замещенных циклопропана
и циклопропена

Молекула *	$\Delta H_f^0(\text{жк})$ **	$\Delta H_f^0(\text{г})$	E_{H}	Ссылки
	—	12,74 (12)	27,6	[88]
	0,41 (16)	5,8	27,7	[88]
	—5,92 (19)	0,8	27,6	[88]
	—7,97 (19)	—1,97 (30)	27,6	[88]
	—6,29 (16)	0,4	29,3	[88]
	—7,34 (19)	—0,9	28,0	[88]
	—22,99 (20)	—15,7	20,9	[88]
	—28,63 (22)	—20,6	23,7	[88]
	—21,57 (24)	—13,6	27,9	[88]
	—27,74 (40)	—18,5	28,0	[88]
	—46,14 (54)	—33,8	27,5	[88]
	22,9 (90)	30,9 (90)	27,3	[88]
	29,3	—	—	[111]
	23,6	—	—	[112]
	24,5 (20)	31,3 (30)	27,8	[113]
	14,51 (30)	22,4	27,4	***
	46,80 (50)	55,8	28,6	***
	62,40 (20)	69,8 (40)	26,7	[113]
	—	47,9 (40)	40,8	[88]
	—	94,6 (280)	—	[114]
	—	66,2 (60)	53,8	[88]
	—	58,2 (20)	53,7	[88]
	32,8 (50)	39,6 (110)	—	***

* R=CH₃; R¹=C₂H₅; R²=C₃H₇; R³=C₆H₁₃. ** В работе [115] определялись энталпии гидрирования в растворе CH₃COOH при 25°C для метилметиленциклопропана, этилиденциклопропана, 1, 2-диметициклопропена. Из этих данных величины $\Delta H_f^0(\text{г})$ ами не рассчитывались, поскольку не известны различия в энталпиях испарения и растворения. *** Данные работы: Пименова С. М., дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Москва: МГУ, 1982.

мы $E_{\text{п}}$ циклопропана и 13,1 ккал/моль, приводит к величине 40,7 ккал/моль, полностью совпадающей с рассчитанной из экспериментального значения $\Delta H_{\text{f},\text{r}}^0$ метиленциклопропана (табл. 5). Это совпадение дает основание предполагать, что вклад в энергию напряжения тригонального атома С (эндо- или экзо-), в рассматриваемых системах примерно одинаков.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что введение в молекулу замещающих групп практически не изменяет суммарную энергию напряжения. Вместе с тем в приближенных квантово-химических расчетах [116] предполагают относительно большое стericеское взаимодействие между CH_3 -группами.

б) Корреляции структурных параметров и КССВ

На основании изменений констант $^1J_{\text{C}-\text{H}}$ в ряду циклических предельных углеводородов (от циклопропана до циклодекана) еще в

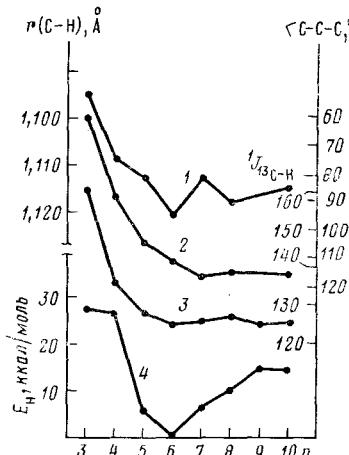


Рис. 5

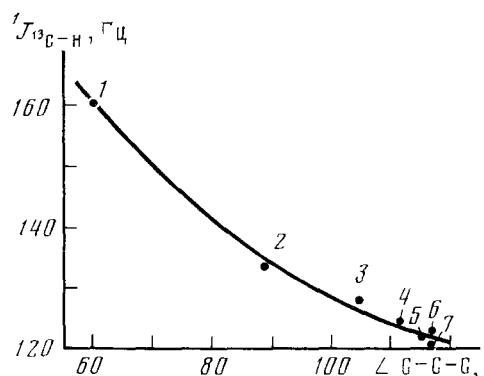


Рис. 6

Рис. 5. Изменение межъядерных расстояний С—Н (1), валентных углов С—С—С (2), $^1J_{\text{13C}-\text{H}}$ (3) и $E_{\text{п}}$ (4) в циклоалканах в зависимости от размера цикла n

Рис. 6. Зависимость $^1J_{\text{13C}-\text{H}}$ от угла С—С—С для циклоалканов; 1—6 см. рис. 3, C_9H_{18} (7), кривая — расчет по уравнению (7)

1963 г. была обнаружена линейная зависимость КССВ от угла ($\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$), описываемая уравнением [44]:

$$^1J_{\text{13C}-\text{H}} = 203 - 0,720 \alpha \quad (6)$$

Пользуясь данными работы [44], Мислоу [57] вывел корреляционное уравнение, в котором выражена зависимость константы $^1J_{\text{13C}-\text{H}}$ не от угла α , а от межорбитального угла $\alpha_{\text{орб}}$ (отражающего состояние гибридизации и определяемого из соотношения $\alpha_{\text{орб}} = 0,1340\alpha + 94,83$) [57]. Однако расчет указанной константы по уравнению (6) с использованием современных данных по геометрическим параметрам (табл. 4) дает значения $^1J_{\text{13C}-\text{H}}$, заметно отличающиеся во многих случаях от установленных экспериментально.

На рис. 5 приведены изменения константы $^1J_{\text{13C}-\text{H}}$, валентных углов С—С—С, межъядерных расстояний С—С и $E_{\text{п}}$ (данные табл. 4) в рассматриваемом ряду соединений при переходе от циклопропана к циклодекану (геометрические параметры циклонанана до сих пор не установлены). Из рис. 5 видно, что КССВ изменяются практически симбатно только с изменением угла С—С—С. На основании представленных данных получена линейная зависимость $^1J_{\text{13C}-\text{H}}$ от угла С—С—С (α) для циклоалканов ($^1J_{\text{13C}-\text{H}} = 195,7 - 0,632 \alpha$), для которой, однако, характерен относительно небольшой, но заметный разброс точек. Если при расчете не учитывать данные, соответствующие циклопропану, то указанные

зависимости в ряду предельных циклических углеводородов от циклобутана до циклогексана хорошо укладываются на прямую. Соотношение между ${}^1J_{\text{H}-\text{H}}$ и $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$ в ряду циклоалканов лучше описывается уравнением параболы (рис. 6):

$${}^1J_{\text{H}-\text{H}} = 0,0073 \alpha^2 - 1,963 \alpha + 251,715 \quad (7)$$

Ранее на основании найденной зависимости E_{H} от расстояния $\text{C}-\text{C}$ (уравнение (4)) были оценены неизвестные средние значения межъядерных расстояний циклононана. Пользуясь уравнением (7), можно найти также и среднюю величину угла $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ для этого углеводорода; она составляет 111° (в соответствии с данными табл. 4). Зависимость (7) удовлетворяет соответствующим параметрам пропана [117] и, что особенно интересно, таких напряженных молекул, как бицикло[2,2,1]гептен и бицикло[2,2,1]гепта-диси-2,5 (данные по ${}^1J_{\text{H}-\text{H}}$ и соответствующим углам см. далее в табл. 9).

2. Циклоалкены

а) Корреляция энергии напряжения и структурных параметров

Структурные данные и E_{H} для циклоалканов приведены в табл. 6. Подходящим эталоном для проведения сравнений с этим рядом соединений является *цис*-бутен-2 [131]. Необходимые параметры его молекулы равны: $\text{C}-\text{C}$ 1,506(2) Å, $\text{C}=\text{C}$ 1,346(3) Å и угол $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 125,4(0,4) $^\circ$. Сначала остановимся на расстояниях $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$. Сравнение с эталоном по этим расстояниям выявляет следующее: циклопропен должен быть так же напряжен, как и циклогексен, но оба они в $\sim 1,5$ раза менее напряжены, чем циклооктен. Приведенные данные никоим образом не согласуются с ходом кривой E_{H} , показанной на рис. 7.

С другой стороны, имеется хорошее соответствие этой кривой с изменением валентных углов $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ (α_1) ($\Delta\alpha_1 = 125,4 - \alpha_1$) и $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ (α_2) ($\Delta\alpha_2 = 112,6 - \alpha_2$), показанным на том же рис. 7. Поскольку разности $\Delta\alpha_1$ и $\Delta\alpha_2$ имеют нечетередующиеся знаки, то в пределах одной последовательности молекул выводы не зависят от выбора эталона. В таком случае более целесообразно находить корреляционные уравнения, используя не указанные разности, а значения самих геометрических параметров⁶. Для упомянутых углов уравнения имеют следующий вид:

$$E_{\text{H}} = 111,2 - 0,895 \alpha_1 \quad (8)$$

$$E_{\text{H}} = 100,6 - 0,894 \alpha_2 \quad (9)$$

Их графическое представление показано на рис. 8. Обращает на себя внимание параллельность полученных по уравнениям (8) и (9) прямых. Таким образом, в отличие от циклоалканов, для их непредельных аналогов характерна корреляция энергии напряжения только с деформацией валентных углов.

б) Корреляции структурных параметров и КССВ

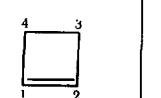
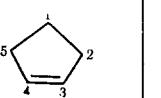
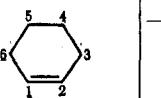
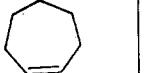
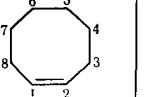
Известно, что в ряду *цис*-циклоолефинов существует определенная зависимость КССВ винильных протонов от размера кольца [45–48, 50, 56, 68]. Изменение константы ${}^3J_{\text{H}-\text{H}}$ обусловлено скорее не общей энергией напряжения молекулы, а локальной геометрией около двойной связи [45, 46] (межатомными расстояниями $\text{C}=\text{C}$, углами $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}-\text{H}$). Выведенные разными авторами эмпирические корреляции между указанными константами и межатомными расстояниями $\text{C}=\text{C}$ близки между собой и соответствуют повышению константы ${}^3J_{\text{H}-\text{H}}$ на $\sim 0,6$ –0,7 Гц с уменьшением длины связи $\text{C}=\text{C}$ на 0,02 Å [68]. Сопоставления указанных соотношений с экспериментальными данными показали, однако, что прямая зависимость между константами ${}^3J_{\text{H}-\text{H}}$ и дли-

⁶ Подобный подход мы сохраним в дальнейшем; для качественного выявления корреляций на зависимостях E_{H} чаще приводятся относительные изменения геометрических параметров, но в итоговых уравнениях используются непосредственно структурные параметры.

Энталпии образования, энергии напряжения, структурные параметры и КССВ циклоалканов

ТАБЛИЦА 6

1352

Молекула	ΔH_f^0 (ж)	ΔH_f^0 (г)	E_H	Связи СС, СН	Валентные углы	Двугранные углы	$^1J_{1^3C-H}$	$^8J_{H-H}$
	—	66,23 (60)	53,3	1—2 1,304 (3) [119, 120] 1—3 1,519 (2) 4—H 1,077 (12) 3—H 1,112 (15)	2—1—H 132,9 (2,5)	—	226 [127]; 220 [128]; 228,2 [129]	1,3 [127, 129]
	—	37,45 (36)	29,8	1—2 1,342 (5) [121] 1—4 1,517 (5) 3—4 1,566 (5) 1—H 1,083 (5) 3—H 1,094 (5)	1—2—3 94,2 (0,5) 2—3—4 85,8 (0,5) 2—1—H 133,5 (0,5) H—3—H 109,2 (0,5) 4—3—H 114,5 (0,5)	—	170 [45, 130]	2,7 [46]; 2,85 [130]
	1,10 (41)	7,81 (41)	5,1	1—2 1,546 (35) [122] 2—3 1,519 (30) 3—4 1,342 (10) C—H _{ep} 1,098 (6)	2—3—4 111,0 (1,2) H—1—H 104,8 H—2—H 101,8 3—4—H 143,5	2—1—5 2—3—4—5 28,8 (2,5)	160 (1) [47]; 161,6 [48]	5,1 [46]; 5,4 (0,1) [47]; 5,57 [48, 49]
	—9,11 (10)	—1,10 (12)	1,1	1—2 1,335 (3) [123—125] 2—3 1,504 (6) 3—4 1,515 (20) C—H 1,093 (15)	1—2—3 123,5 2—3—4 112,1 3—4—5 111,0	1—2—3—4 —15,2 2—3—4—5 44,9 3—4—5—6 —60,2	157 [47]; 158,4 [48]	8,8 [46]; 9,6 [47]; 10,11 (0,05) [48, 49]
	—	—2,25 (22)	4,9	—	—	—	156,2 [48]	10,8 [46]; 11,02 [48]
	—	—6,45 (26)	5,7	1—2 1,332 (3) [126] 2—3 1,499 (8) 3—4 4—5 } 1,549 (2) 5—6 } 3—H 1,110 (2) 1—H 1,103	1—2—3 121,9 (0,8) 2—3—4 104,6 (0,4) 3—4—5 113,8 (0,4) 4—5—6 118,8 (0,6) 2—1—H 118,4 (2,0) H—C—H 106,8 (1,7)	8—1—2—3 136,0 (0,4) 1—2—3—4 —91,1 (0,8) 2—3—4—5 54,2 (1,0) 3—4—5—6 —82,8 (0,6) 4—5—6—7 111,8 (1,0) H—1—2—H 177,6 (11,2)	156,0 [48]	10,3 [46]; 10,41 [48]

Примечания. Здесь и далее приводится нумерация атомов по данным структурных работ. Экспериментальные величины ΔH_f^0 взяты из [88]. Двугранные углы в этой и последующих таблицах имеют двоякую форму представления. Первое из них имеет обычный смысл, например, τ (1—2—3—4) означает угол между плоскостями, проведенными через углеродные атомы 1—2—3 и 2—3—4. Второе обозначение имеет вид дроби, в которой в числителе и знаменателе обозначены те плоскости, между которыми измеряется угол.

ной связи $C=C$ отсутствует [48, 49, 68]. Так, изменение межъядерного расстояния $C=C$ от 1,342 Å в циклобутане до 1,332 Å в циклооктене должно было бы соответствовать увеличению константы ${}^3J_{\text{H-H}}$ на $\sim 0,3$ Гц, в то время, как в действительности это различие составляет $\sim 7,5$ Гц.

Соотношение между константами ${}^3J_{\text{H-H}}$ и углами $C=C-H$, как следует из анализа работы [48], близко к теоретически предсказанному в [55], причем чувствительность КССВ к изменению $\angle C=C-H$ особенно заметна при значениях угла, близких к 120° . Угол $C=C-H$ находят из экспериментально более доступных величин углов $C=C-C$, используя соотношение: $\angle C=C-H \approx (360 - \angle C=C-C)/2$. Расчет зависимостей констант ${}^3J_{\text{H-H}}$ от углов $C=C-C$ и $C=C-H$ для *цис*-1,3-бутадиена (изменение от 108° до 123° и от 114° до 124° соответственно) показал,

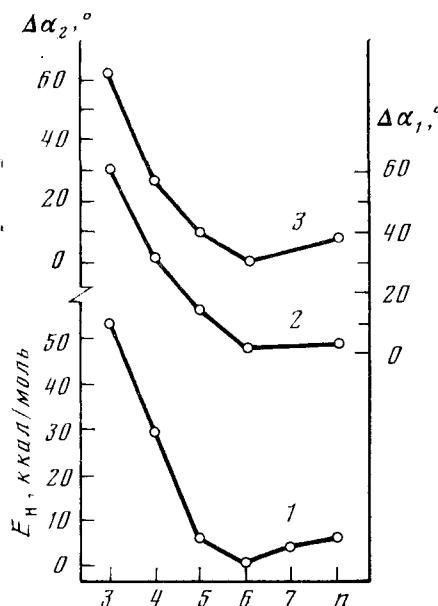


Рис. 7

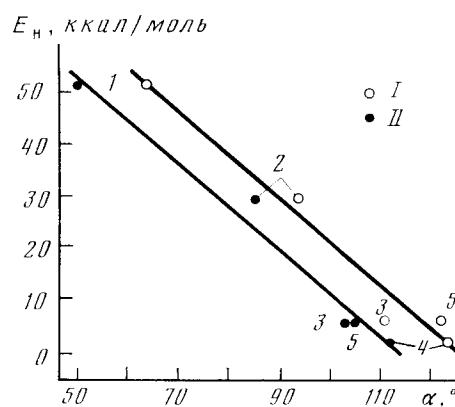


Рис. 8

Рис. 7. Изменение энергии напряжения E_n (1) и разностей $\Delta\alpha_1 = (125,4^\circ - \alpha_1)$ (2) и $\Delta\alpha_2 = (112,6^\circ - \alpha_2)$ (3) в циклоалкенах C_nH_{2n-2} в зависимости от размера цикла n

Рис. 8. Зависимость энергии напряжения E_n от валентных углов $C=C=C$ (I) и $C=C-C$ (II) для C_3H_4 (1), C_4H_6 (2), C_5H_8 (3), C_6H_{10} (4) и C_8H_{14} (5); I — по уравнению (8), II — по (9)

что размеры углов оказывают заметное влияние на величину константы; при этом зависимость ${}^3J_{\text{H-H}}$ от угла $C=C-C$ более явная, чем от угла $C=C-H$ [68].

Проводились также сопоставления структурных параметров циклопропенов и констант ${}^1J_{\text{H-H}}$ [52, 54, 72]. Установлена линейная зависимость между константами ${}^1J_{\text{H-H}}$ и углом $C=C-C$ для ряда разнотипных непредельных соединений [54]. (На полученную прямую не укладываются, однако, точки, соответствующие циклобутену и циклопентену.)

На рис. 9 приведены изменения ${}^1J_{\text{H-H}}$, ${}^3J_{\text{H-H}}$, углов $C=C-C$, расстояний $C=C$ и E_n (по данным табл. 6) в рассматриваемом ряду соединений от циклопропена до циклооктена. Видна симметрия в изменении КССВ и угла $C=C-C$, которая несколько нарушается при переходе от циклопропена к циклобутену. Полноту отсутствует соответствие в изменениях обеих КССВ и длины связи $C=C$; нет полной корреляции (особенно константы ${}^1J_{\text{H-H}}$) и с величинами E_n .

Линейные уравнения, описывающие соотношения КССВ и $\angle C=C-C(\alpha)$ (${}^1J_{\text{H-H}} = 277,5 - 1,014\alpha$; ${}^3J_{\text{H-H}} = -9,88 + 0,1556\alpha$), не достаточно

четко отражают наблюдающуюся зависимость. (Как и для циклоалканов, линейная корреляция соблюдается, если при расчете отбросить данные, соответствующие непредельному трехчленному циклу). Наиболее полно зависимость КССВ и $\angle C=C-C(\alpha)$ и в данном случае выражается уравнениями параболы (рис. 9, 10):

$$^1J_{^{13}C-H} = 0,0195 \alpha^2 - 4,720 \alpha + 443,327 \quad (10)$$

$$^3J_{H-H} = 0,0039 \alpha^2 - 0,579 \alpha + 22,465 \quad (11)$$

Вопрос о том, с чем связано отклонение от линейной зависимости соответствующих параметров как предельного, так и непредельного трехчленных циклов (если принять точность определения сравниваемых ве-

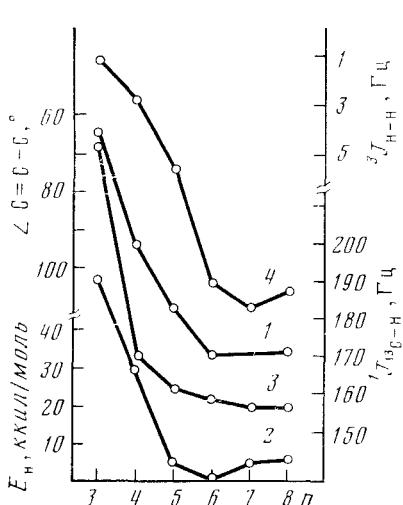


Рис. 9

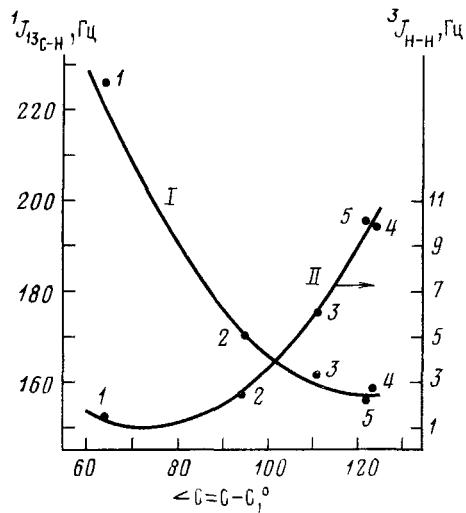


Рис. 10

Рис. 9. Изменение валентных углов $C=C-C$ (1), E_n (2) $^1J_{^{13}C-H}$ (3) и $^3J_{H-H}$ (4) в циклоалкенах в зависимости от размера цикла n

Рис. 10. Зависимости $^1J_{^{13}C-H}$ (I) и $^3J_{H-H}$ (II) от углов $C=C-C$ для циклоалкенов C_nH_{2n-2} ; 1—5 см. рис. 8; I — расчет по уравнению (10), II — по (11)

личин достаточной), пока остается открытым. Из-за отсутствия систематизированных однородных данных для большого числа рассматриваемых углеводородов (в ряду циклоалкенов весь расчет строится фактически на основании параметров для четырех-пяти соединений) делать определенное заключение пока трудно. Возможно, это отклонение обусловлено экстремальными значениями геометрических параметров или существенно отличной гибридизацией углеродного атома в трехчленных циклах, занимающих промежуточное положение между предельными, непредельными и ацетиленовыми углеводородами.

Следует отметить, что зависимость (10) характерна также и для некоторых других непредельных соединений и, в частности, для этилена [117], циклогексадиена-1,4 [67], циклооктатетраена [52], бицикло[2,2,1]гептена-2 [118] и бицикло[2,2,2]октена-2 [48]; а корреляция (11) удовлетворительно выполняется, как для указанных выше углеводородов, так и циклопента- и циклогексадиенов-1,3 [67] и циклогептатриена [68].

3. Циклодиены-1,3

Данные по циклополиенам сравнительно немногочисленны и не поддаются анализу на общей основе (табл. 7). В согласии с прежними наблюдениями величина E_n минимальна для шестичленного цикла, хотя сам переход от пяти- к шестичленной системе сопровождается лишь не-

Энталпии образования энергии напряжения, структурные параметры и КССВ циклополиенов

ТАБЛИЦА 7

Молекула	ΔH_f^0 (ж)	ΔH_f^0 (р)	E_H	Связи	Валентные углы	Двугранные углы	$^1J_{1s}$ C—H	$^2J_{\text{H—H}}$
	25,16 (30)	31,26 (91)	4,8	1—2 1,509 (2) [133] 2—3 1,342 (3)	1—2—3 109,16 (10,0) 2—3—4 109,21 (10,0)	цикл плоский	170 [67]	5,06 [50, 51]
	17,52 (24)	25,41 (12)	4,2	1—2 1,350 (4) [134,135] 2—3 1,468 (14) 4—5 1,523 (16) 5—6 1,534 (20)	3—2—4 120,13 (0,6) 2—4—6 120,14 (0,5) 1—6—5 110,7	цикл неплоский 1—2—3—4 16,3	163 [67]	9,42 [60]; 9,64 [49, 51]
	—	22,51 (22)	6,2	1—2 1,347 (6) [136] 2—3 1,450 (15) 4—5 1,509 (20) 5—6 1,522 (20) 1—H 1,092 (7)	1—2—3 129,1 (0,3) 2—4—7 129,1 (0,3)	цикл неплоский эффективный угол 5—6—7 4—5—7—6 63,9 (4,0)	—	8,9 [51]
	—	19,23	7,9	1—2 1,347 (5) [137] 2—3 1,475 (10) 4—5 1,509 (5) 5—6 1,542 (5)	1—2—3 129,0 (0,5) 4—5—6 117,2 (0,5) 5—6—7 105,9	цикл неплоский 37,8 (1,0)	—	11,30 [51]
	34,44 (29)	43,69 (29)	3,7	1—2 1,356 (5) [138] 2—3 1,446 (7) 6—7 1,507 (7) 1—H 1,095 (10) 7—H 1,106 (10)	1—2—3 127,2 2—3—4 119,8 5—6—7 121,8 H—1—2 120 (2,0)	2—3—4—5 5—6—1—2 40,5 (20) 1—7—6 1—2—5—6 36,5 (20)	—	—
	60,83 (31)	71,13 (31)	16,9	1—2 1,340 (1) [139] 2—3 1,475 (1) C—H 1,100 (4)	1—2—3 126,1 (0,5)	1—6—5—2 2—3—4—5 43,4 (0,5)	155 [52]	—

7*

Примечание. Все экспериментальные величины ΔH_f^0 взяты из [88] за исключением ΔH_f^0 для 1,3-циклооктадиена, рассчитанной нами из энталпии гидрирования, полученной в растворе CH_3COOH при 25°C [7]. Мы полагаем, что рассчитанная величина достоверна, поскольку неучитываемые в расчете поправки (различие в ΔH растворения и испарения 1,3-циклооктадиена и циклооктана) в данном случае невелики. Это следует из сравнения энталпии гидрирования его изомера 1,5-циклооктадиена, полученной в растворе CH_3COOH [7], с рассчитанной из энталпии сгорания 1,5-циклооктадиена ($\Delta H_f^0 = -1186,46 \pm 0,31$ ккал/моль [132] и циклооктана [88]).

5531

значительным понижением E_{ii} , всего на 0,6 ккал/моль (подобное понижение в ряду циклоалканов и циклоолеинов составляет 5,8 и 4,0 ккал/моль соответственно).

Как следует из табл. 7, основные межъядерные расстояния ($C=C$, $=C-C=$, $=C-C-$) в рассматриваемых диенах равны в пределах ошибок эксперимента. Единственное заметное изменение происходит с валентными углами при расширении цикла. Например, валентный угол $C=C-C(=)$ ⁷ возрастает в рассматриваемом ряду соединений (109,21, 120,13, 129,1 и 129,0°), что не согласуется с ходом E_{ii} . Таким образом, для данного класса соединений пока не удается выявить тот геометрический параметр, который наиболее тесно связан с изменением E_{ii} или γJ_{n-n} КССВ винильных протонов).

4. Бицикло[$n,1,0$]алканы

а) Корреляция энергии напряжения и структурных параметров

Термохимические и геометрические данные для бицикло[$n,1,0$]алканов сведены в табл. 8. В этих молекулах имеется несколько видов расстояний $C-C$, которые незначительно отличаются друг от друга. Небольшая разница в расстояниях $C-C$ может быть точно измерена только путем микроволновых исследований или при сочетании электроно-графических и спектроскопических данных. Наиболее интересным геометрическим параметром в указанном ряду соединений, безусловно, является длина общей связи $C-C$. Результаты ее измерения известны только для первых трех представителей ряда, но они не обнаруживают заметной корреляции с изменениями E_{ii} этих соединений (рис. 11). То же самое относится и к другим индивидуальным расстояниям $C-C$ в этих молекулах.

Валентные углы $C-C-C$ бициклоалканов отличаются от таковых в рассмотренных ранее соединениях наличием третичного атома углерода. За эталонное принято значение этого угла для изобутана (110,8°) [154]. За меру напряжения трех углов $C-C-C$ вокруг третичного атома углерода принята сумма разностей $\Delta\alpha = (110,8^\circ - \alpha_1) + (110,8^\circ - \alpha_2) + (110,8^\circ - \alpha_3)$. Выбор углов α_1 , α_2 и α_3 ниже пояснен на примере бицикло[1,1,0]бутана:

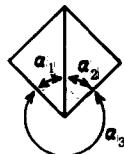


Рис. 11 показывает, что деформация углов вокруг третичного атома углерода и энергии напряжения имеют сходное изменение в ряду конденсированных углеводородов, а на рис. 12 дано изменение E_{ii} как функции среднего угла $\angle C-C-C_{ep} = \alpha_{ep} = 1/3(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$E_{ii} = 168,2 - 1,374 \alpha_{ep} \quad (12)$$

Аналогичная зависимость получается, если учесть валентные углы $C(1)-C(2)-C(3)$ (α) в большем цикле, которые, согласно расчетам для первых трех соединений из табл. 8, равны соответственно 60; 89,5 и 100,9°. Соответствующее корреляционное уравнение имеет вид:

$$E_{ii} = 110,5 - 0,706 \alpha \quad (13)$$

В исследованных углеводородах измерены также двугранные углы θ наклона плоскости трехчленного цикла по отношению к плоскости сконденсированного с ним цикла. Изменение этих углов не соответствует ходу изменения E_{ii} , как следует из рис. 13. Не обнаружена также кор-

⁷ Эталонное значение этого угла, полученное в [140] для бутадиена, составляет 123,3(0,5)°.

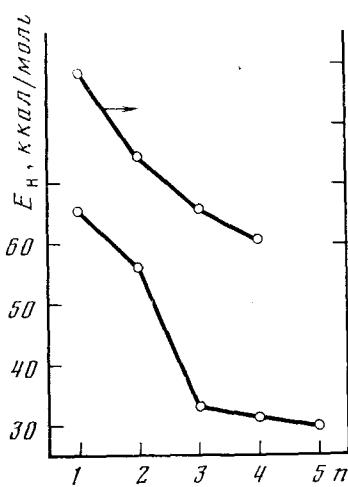


Рис. 11

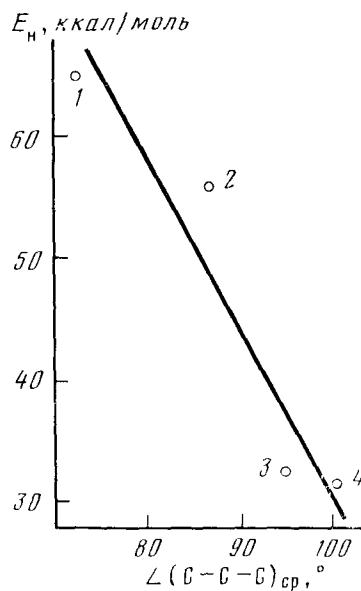


Рис. 12

Рис. 11. Изменение энергии напряжения E_H и $\Delta\alpha$ вокруг третичного атома углерода в бицикло[$n,1,0$]алканах: 1 — бицикло[1,1,0]бутан, 2 — бицикло[2,1,0]пентан, 3 — бицикло[3,1,0]гексан, 4 — бицикло[4,1,0]-гептан, 5 — бицикло[5,1,0]октан

Рис. 12. Зависимость E_H от среднего валентного угла $(C-C-C)_{cp}$ вокруг третичного атома углерода в бицикло[$n,1,0$]алканах; 1—4 см. рис. 11; прямая — расчет по уравнению (12)

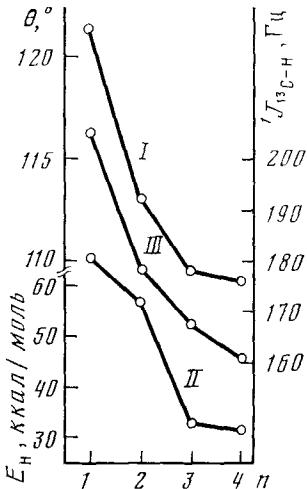


Рис. 13

Рис. 13. Изменение двугранных углов θ (I), E_H (II) и $^1J_{13C-H}$ (III) в бицикло[$n,1,0$]алканах в зависимости от размера большего цикла; 1—5 см. рис. 11

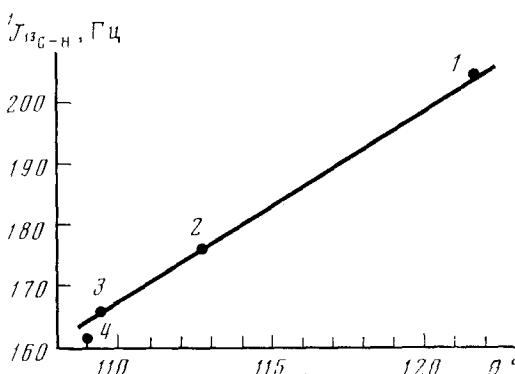


Рис. 14

Рис. 14. Зависимость $^1J_{13C-H}$ от θ для бицикло[$n,1,0$]алканов; 1—4 см. рис. 11; прямая — расчет по уравнению (14)

реляция E_H со средним расстоянием С—С, которое для изученных насыщенных углеводородов бицикло($n,1,0$)-ряда равно: 1,498; 1,529; 1,524 и 1,535 соответственно (табл. 8).

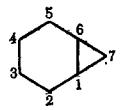
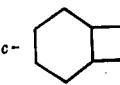
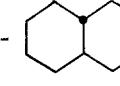
б) Корреляция структурных параметров и КССВ

Данные по КССВ для конденсированных бициклических систем, содержащих трехчленный цикл, немногочисленны. Геометрические и термохимические параметры бицикло[$n,1,0$]алканов определены лишь для

ТАБЛИЦА

Энталпии образования, энергии напряжения, структурные параметры и КССВ С—Н-связи в голове моста бицикло[n, 1,0]алканов

Молекула	ΔH_f^0 (ж)	ΔH_f^0 (г)	E_H	Связи	Валентные углы	Двугранные углы	$^1J_{13}\text{C—H}$
	46,30 (29)	51,91 (19)	65,6	1—3 1,497 (3) [143] 3—4 1,498 (4)	1—3—H 128°22' (14') H—C—H 115°34' 1—2—3 59°58'	1—2—3 122°40' (30') 3—4—1	205 (2) [150—152] 202 [153]
	31,0 (34)	37,8 (40)	56,4	1—4 1,536 (1) [144] 2—3 1,565 (1) 1—2 1,528 (2) 1—5 1,507 (2)	5—1—H 121,2 (0,1) 4—1—H 128,6 (0,1)	1—5—4 67,3 (0,2) 1—2—3—4	178,1 (0,5) [78] 176 [151]
	1,22 (65)	9,15 (20)	32,7	1—6 1,515 (8) [145] 1—5 1,454 (9) 1—2—3 1,543 (4) C—H 1,100 (6)	5—1—2 109,8 (0,4) 1—2—H 110,2 (1,1) 1—6—H 128,2 (3,7) 5—1—H 125,8 (6,4)	4—5—1—H 147,1 (10,1) 4—3—2 25,2 (2,8) 4—2—1—5 1—6—5 70,6 (1,1) 1—5—4—2	166 [151]
	28,8 (70)	—	—	1—5 1,524 (1) [146] 1—2 1,494 (10) 5—6 1,482 (6) 1—6 1,522 (7) 4—5 1,529 (15) 3—4 1,530 (15) 2—3 1,338 (10)	1—2—3 112,0 (1,0) 2—3—4 111,5 (1,0)	1—5—4 173,8 (1,5) 1—2—3—4 1—5—4 113,5 (1,0) 1—5—6	—

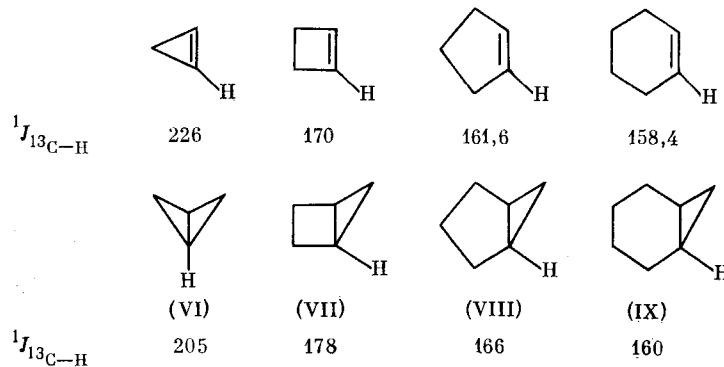
	-6,49 (30)	2,63 (31)	31,2	C—C 1,535 (8) [147] C—H 1,10 (1)	6—1—2 120 (1,0) 2—3—4 112 (1,5) 4—5—H 109 3—4—H 108 H—7—H 117	$\frac{1—7—6}{1—2—5—6}$ 109 (2)	160 [151]
	-14,39 (26)	-3,97 (29)	29,5	—	—	—	—
	-17,48 (60)	-5,45 (60)	33,0	—	—	—	—
<i>cis</i> - 	-16,28 (42)	-6,31 (45)	27,2	<i>cis</i> -C—C _{cp} 1,536 (6) [148]	C—C—C (6-чл. цикл) 112,9 (4-чл. цикл) 88,9	Торс. угол в 6-чл. цикле 48 4-чл. цикл 157	—
				<i>trans</i> -C—C _{cp} 1,532 (5)	C—C—C (6-чл. цикл) 110,4 (4-чл. цикл) 87,3	Торс. угол в 6-чл. цикле 57 4-чл. цикл 145	
<i>trans</i> - 	-55,11 (21)	-43,52 (55)	-0,1	(C—C) _{cp} 1,530 (3) [149] C—H 1,112 (5)	C—C—C _{cp} 111,4 (0,4)	торс. угол 55,0 (0,5)	—

Примечание. Экспериментальные значения ΔH_f^0 для второго, четвертого и пятого соединений взяты из [141], для остальных — из [88].

первых четырех членов ряда. На рис. 13 приведены зависимости констант $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ (С — общий для двух циклов) от E_{a} и угла θ . Все величины в приведенном интервале изменяются симбатно, однако E_{a} более заметно, (чем $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ и θ) увеличивается при переходе от бицикло[3,1,0]гексана к бицикло[2,1,0]пентану и, наоборот, мало меняется при переходе от последнего к бицикло [1,1,0]бутану. Нет полного соответствия изменения E_{a} и с изменением угла (С—С—С)_{ср}. Вместе с тем константа $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ линейно зависит от такого геометрического параметра бициклической конденсированной молекулы, как угол θ , что может быть выражено уравнением:

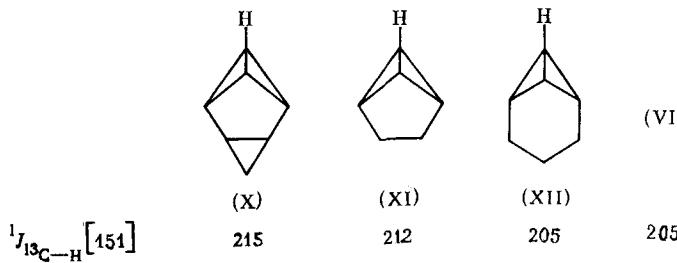
$$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}} = -176,0 + 3,123 \theta \quad (14)$$

Интересно выявить, как изменяется $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ при замене двойной связи в циклоалкене на трехчленный цикл.



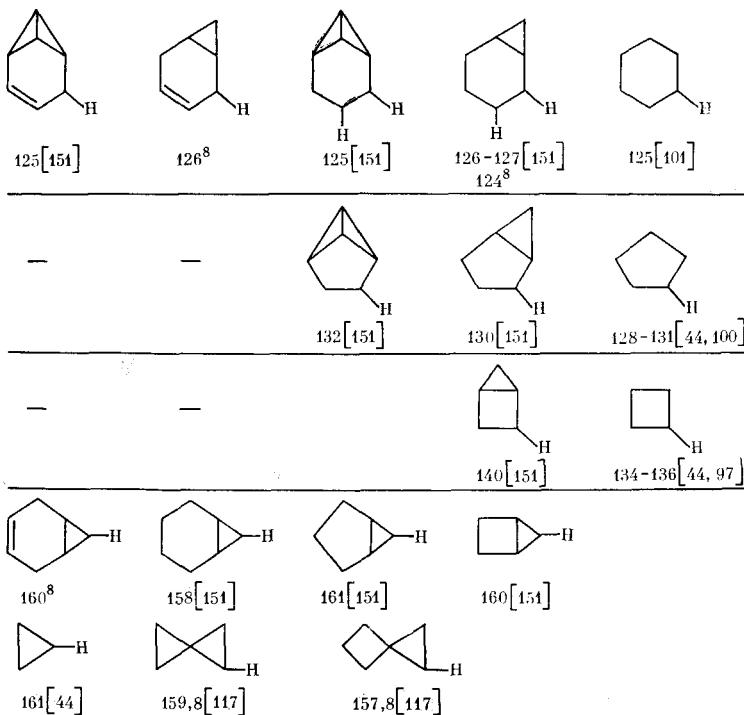
Оказывается, что бициклические углеводороды (VI)–(IX) имеют более высокие значения констант, нежели соответствующие им циклоалкены, причем разница уменьшается при переходе от (VII) к (IX). Исключение составляет бицикlobутан (VI), у которого $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ меньше, чем у циклопропена.

Известны константы $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ более сложных полициклических напряженных соединений (X)–(XII), в состав которых входит бицикlobутановый фрагмент.

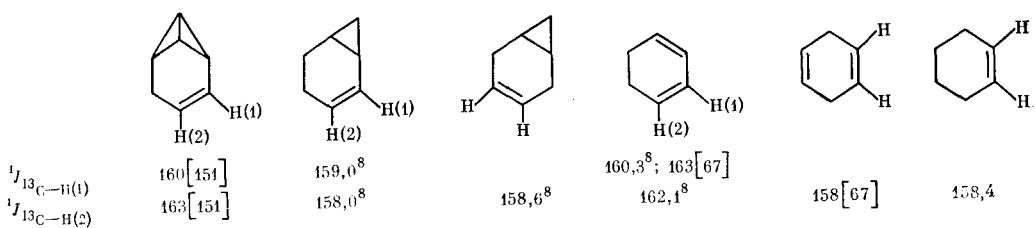


Геометрические и термохимические параметры их неизвестны. Но можно предположить, что в приведенном ряду соединений значения E_{a} и двугранных углов θ в бицикlobутановом фрагменте будут уменьшаться при переходе от (X) к (VI), т. е. соответственно с изменением константы $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ [151].

Интересно сопоставить значения $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ некоторых моно-, би- и трициклических углеводородов. Если соответствующая КССВ для атома С, общего для двух циклов, существенно изменяется с увеличением размера большего цикла и линейно зависит от двугранного угла θ (рис. 14), то константа $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ для ядер «немостиковых» углеродных атомов сохраняет определенное значение, характерное для данного цикла, и лишь незначительно меняется от соединения к соединению (под соединениями приведены значения $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$):



Следует отметить также, что для приведенных ниже непредельных углеводородов характерны практически одинаковые значения ${}^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ (у двойной связи). Несколько более высокое значение имеют константы ${}^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}(2)}$ трициклогептена и сопряженного циклогексадиена:



5. Бицикло[*n,m*, 1]алканы

а) Корреляция энергий напряжения и структурных параметров

Данный класс углеводородов более изучен в геометрическом отношении, чем в термохимическом⁹. Поэтому мы лишь качественно сопоставили геометрические параметры, частично использовав рассчитанные значения энергий напряжения, взятые из работ [17, 18] (табл. 9, рис. 15). Несколько углеводородов из этой серии изучались повторно, но только в случае норборнана электронографическое исследование [163] выявило ошибки предыдущих работ. Гораздо менее ясное положение существует для бицикло[1,1,1]пептана [158, 159] и бицикло[2,1,1]гексана [160, 161]: для них в табл. 9 приведены по два набора геометрических параметров, выбор между которыми затруднителен. Обращают на себя внимание результаты для молекулы бицикло[2,1,1]гексана: автор более поздней работы [161] утверждает, что его данные превосходят по точ-

⁸ Данные получены Лузиковым Ю. Н. в лаборатории спектроскопии ЯМР химического факультета МГУ.

⁹ Наибольшее число термохимических работ относится к соединениям ряда норборнана. Некоторые соединения повторно изучались в разных лабораториях [155]. Полученные результаты не вполне согласуются между собой и требуют дальнейшей экспериментальной проверки.

Энталпии образования, энергии напряжения, структурные

Молекула	$\Delta H_f^0(\text{ж})$	$\Delta H_f^0(\text{г})$	E_H	Связи
	—	—	(92,23) [17]*	C—C 1,557(2) [158] C—H 1,109(4)
				C—C 1,545(6) [159] C—H 1,100(10)
	—	—	(41,21) [18]*	1—2 1,665(24) [160] 1—5 1,544(15) 2—3 1,513(15) C—H 1,112(5)
				1—2 1,537(1) [161] 1—5 1,547(1) 2—3 1,537(1) C—H 1,098(4)
	—	—	(35,85) [18]*	1—2 1,511(15) [162] 2—3 1,534(30) 1—6 1,553(9) C—H 1,091(5)
	—22,01(52) [88]	—12,43(55) [88]	16,1	1—2 1,536(3) [163] 2—3 1,553(9) 1—7 1,558(9) C—H 1,112(2)
	—	—	(12,1)*	1—2 1,553(57) [170] 2—3 1,532(71) 1—8 1,501(54) 1—7 1,591(25) 6—7 1,544(60) C—H 1,109(6)
	—42,6(20) [142]	—30,5(60) [142]	7,9	1—2 1,567(4) [5] 2—3 1,537(4) 1—9 1,476(5) C—H 1,116(4)
	9,89(33) [156]	19,14(35) [156]	19,8	—
	—	58,0(60) [157]	27,2**	1—2 1,535(7) [162] 2—3 1,343(3) 1—7 1,573(14) C—H 1,123(14)

Валентные углы	Двугранные углы	${}^1J_{13}\text{C}-\text{H}$	${}^3J_{\text{H}-\text{H}}$	${}^4J_{\text{H}-\text{H}}$	${}^5J_{\text{H}-\text{H}}$
1—2—3 74,2(0,2) H—C—H 111,7(1,8)	120	—	—3,0[53]	10[53]	—
1—2—3 73,3(1,0) H—C—H 103,9(5,0)	120	—	—	—	—
1—2—3 102,4 5—1—6 78,2 1—5—4 89,4 H—2—H 109,2(4,0) H—6—H 100,8(6,0) 1—2—3 100,4(0,4)	$\frac{1—5—4}{1—6—4}$ 125	—	—6,5—7,5 [53]	7—8 [53]	—
1—5—4 85,4(1,1) 5—1—6 83,3(1,2) 2—1—5 100,6(0,5) H—2—H 117,3(4,0) H—6—H 98,8(5,9)	$\frac{1—5—4}{1—6—4}$ 129,5	—	—	—	—
1—6—5 87,1(1,0) 2—3—4 113,0(1,8) 1—2—3 108,7(1,1) 6—1—2 110,9(0,6) 6—1—7 84,9(1,4)	$\frac{1—6—5}{1—7—5}$ 137,5 $\frac{2—3—4}{4—5—1—2}$ 143,0	—	—8,5—9,5 [53]	5,5—6 [53]	—
1—7—4 93,1(0,6) H—C—H 109,9(1,5)	$\frac{1—6—5—4}{1—2—3—4}$ 113,1(0,6)	C(1)—H 141 [118] C(2)—H 130 C(7)—H 132	—	—	—
1—8—5 102,8(1,6) 2—3—4 109,6(2,5) H—C—H 101,2(6,0)	$\frac{1—8—5}{1—2—4—5}$ 117,4(1,3) $\frac{2—3—4}{1—2—4—5}$ 41,4(2,8) $\frac{1—8—5}{1—7—6—5}$ 132,6(4,4)	—	—	—	—
1—9—5 111,2(1,7) 2—3—4 111,5(1,4) H—C—H 106,3(2,4)	$\frac{1—9—5}{1—2—4—5}$ 124,1(0,5) $\frac{1—2—4—5}{2—3—4}$ 141,6(1,6)	—	—	—	—
—	—	165[82] 166,5[118]	—	—	5,6—5,9 [48,165, 166]
1—7—4 94,1(3,0) C—C—H 124(3) H—C—H 113(8)	$\frac{1—2—3—4}{1—6—5—4}$ 115,6(2,2)	C(1)—H 172,5+ 172,8[48,118, 165] C(7)—H 135 [118]	—	—	5,05 [165] 5,28 [48]

Молекула	$\Delta H_f^0(\text{ж})$	$\Delta H_f^0(\text{г})$	$E_{\text{н}}$	Связи
	-35,43(19) [88]	-23,66(22) [88]	9,8	1-2 1,538(15) [4] 2-3 1,552(29) C-H 1,107(9)
	-5,57(17) [88]	4,90(19) [88]	10,5	1-2 1,509(15) [164] 2-3 1,341(8) 1-8 1,549(8) 7-8

*Данные получены расчетным путем.

** Оценена с использованием разности в теплотах гидрирования норборнена и норборнадиена-2,5.

ности результаты предыдущих измерений [160]. Тем не менее результаты [161] на графиках выглядят аномально отклоняющимися от общих закономерностей. Вследствие этого мы решили не включать их в расчеты корреляционных уравнений (16) и (17); на рис. 16 они представлены для сравнения (см. зачерненные точки).

Рассмотрим, как меняются отдельные геометрические параметры: а) межъядерные расстояния, б) валентные углы, в) двугранные углы.

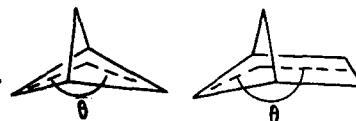
а) Наиболее общим геометрическим элементом в данном ряду углеводородов является мостик $-\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}-$. Точное измерение расстояний С—С в мостике сопряжено с рядом трудностей, поскольку с увеличением сложности молекулы вклад этих расстояний в общую картину рассеяния существенно уменьшается. Мы предпочли в данном случае использовать более точно определяемое среднее расстояние $(\text{C}-\text{C})_{\text{ср}}$, которое в целом характеризует напряжение в молекуле. Графически зависимость этого параметра показана на рис. 15.

б) Валентный угол $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}(\alpha)$ при мостиковом атome углерода в симметричных бицикло[$m, m, 1$]алканах линейно растет при расширении циклов по обе стороны от мостика, что описывается следующим уравнением [5]:

$$\alpha = 0,836 + 18,282p^{\circ} \quad (15)$$

где $p = m + 3$. Если пересчитать эту зависимость в виде отклонения от эталонного угла $112,6^{\circ}$, то получается график, также показанный на рис. 15.

в) Геометрические параметры, рассмотренные выше, практически линейно меняются при расширении циклов, в то время как $E_{\text{н}}$ меняется нелинейно. Параметром, который обнаруживает наилучшую корреляцию с $E_{\text{н}}$, оказался двугранный угол θ ; ниже он показан для бицикло[1,1,1]-пентана и бицикло[2,1,1]гексана.



Зависимость этого угла от $E_{\text{н}}$ приведена на рис. 16 и описывается уравнением

$$E_{\text{н}} = -1173,2 + 10,55 \theta \quad (16)$$

Особое место занимают бицикло[$n,1,1$]алканы, содержащие четырехчленный фрагмент. Отдельные характеристики этих молекул показаны на рис. 17; для сравнения включены также данные для циклобутана. Видно, что в противоположность предыдущему случаю, наилучшая корреляция наблюдается между величинами $E_{\text{н}}$ и $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}(\alpha)$ при вторич-

ТАБЛИЦА 9 ((продолжение)

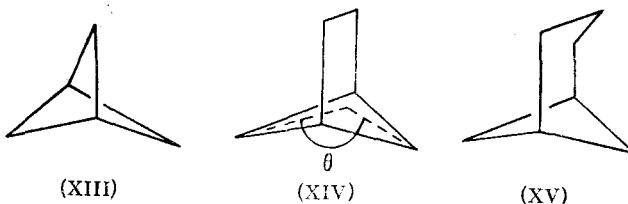
Валентные углы	Двугранные углы	${}^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$	${}^2J_{\text{H}-\text{H}}$	${}^4J_{\text{H}-\text{H}}$	${}^3J_{\text{H}-\text{H}}$
1—2—3 109,7(0,7) H—C—H 110,1(5,6)	—	—	—	—	—
1—2—3 114,2(0,6) 2—3—H 122,4(6,0) H—C—H 109,2(4,0)	$\frac{1-2-3-4}{1-6-5-4} 121,2(2,1)$	162,8[48]	—	—	8,24 [48]

ном атоме углерода в четырехчленном цикле (см. рис. 18), что описывается следующим эмпирическим уравнением:

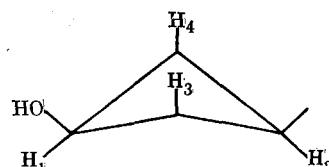
$$E_n = 430,5 - 4,550 \alpha \quad (17)$$

б) Корреляция структурных параметров и КССВ

Систематические данные по геометрии и КССВ для мостиковых углеводородов практически отсутствуют. Последовательные изменения указанных параметров можно иллюстрировать лишь на примере трех бициклических углеводородов (XIII—XV)



каждый из которых содержит циклобутановый фрагмент [53]. Одним из характерных параметров в спектре ЯМР такого рода соединений является КССВ *экзо-цис*-протонов через четыре σ -связи, для которых можно предположить зависимость от величины двугранного угла θ в четырехчленном цикле (см. табл. 9). Рассматриваемый ряд соединений логически следует завершить самим циклобутаном. Точное значение константы ${}^4J_{\text{H}-\text{H}}$ для него неизвестно, но, по данным работы [167], оно близко к нулю. (Для циклобутанола ${}^4J_{\text{H}(1)-\text{H}(2)} = -0,01$ и ${}^4J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)} = +0,01$ [168].)



Из рис. 19 и 20 (данные табл. 9) видны изменения и линейная зависимость константы ${}^4J_{\text{H}-\text{H}}$ и угла θ углеводородов (XIII)–(XV) и циклобутана, описываемая уравнением:

$${}^4J_{\text{H}-\text{H}} = -0,285 \theta + 44,026 \quad (18)$$

При определении данной корреляции следовало бы включить и бицикло[1,1,0]бутан, но в литературе для него указаны два экспериментально установленных и существенно отличающихся друг от друга значения константы ${}^4J_{\text{H}-\text{H}}$: 10 [86] и 5,9 Гц [150]; (последнее совпадает с теоретически рассчитанными [152]). Двугранному углу 122,4° для бицикло[1,1,0]бутана в соответствии с установленной зависимостью (уравнение

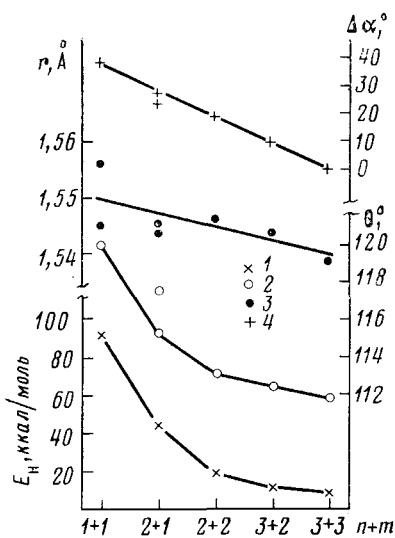


Рис. 15

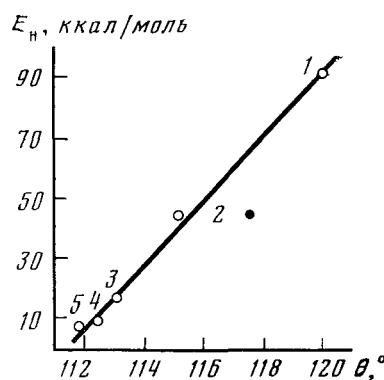


Рис. 16

Рис. 15. Изменение энергии напряжения E_H (1), среднего межъядерного расстояния $(C-C)_{cp}$ (2) (3), разности $\Delta\alpha = 112,6^\circ - \alpha$ (α — угол $C-C-C$ в мостике) (4) и двугранного угла θ (2) в бицикло [$n,m,1$] алканах в зависимости от размера циклов; бицикло [1,1,1] пентан и бицикло [2,1,0] гексан исследованы дважды

Рис. 16. Зависимость энергий напряжения от θ для бицикло [1,1,1] пентана (1), бицикло [2,1,1] гексана (2), бицикло [2,2,1] гептана (3), бицикло [3,2,1] октана (4) и бицикло [3,3,1] ионана (5); прямая — расчет по уравнению (16); зачерненная точка — данные работы [161]

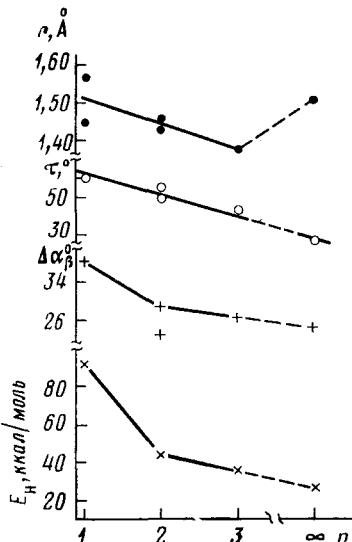


Рис. 17

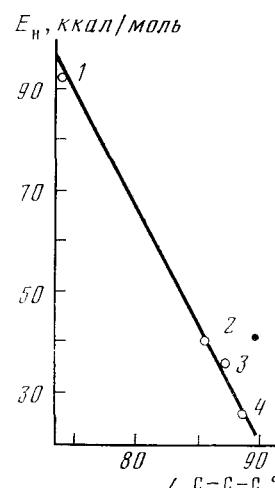


Рис. 18

Рис. 17. Изменение энергии напряжения E_H , среднего межъядерного расстояния $(C-C)_{cp}$ (2), двугранного угла в четырехчленном фрагменте (π) и разности $\Delta\alpha = 112,6^\circ - \alpha$ (α — валентный угол $C-C-C$ при вторичном атоме углерода в четырехчленном фрагменте) в бицикло [$n,1,1$] алканах и циклобутане (условно обозначен $n=\infty$)

Рис. 18. Зависимость энергии напряжения от величины валентного угла $C-C-C$ в четырехчленном фрагменте для бицикло [1,1,1] пентана (1), бицикло [2,1,1] гексана (2), бицикло [3,1,1] гептана (3) и циклобутана (4); прямая — расчет по уравнению (17); зачерненная точка — данные работы [161]

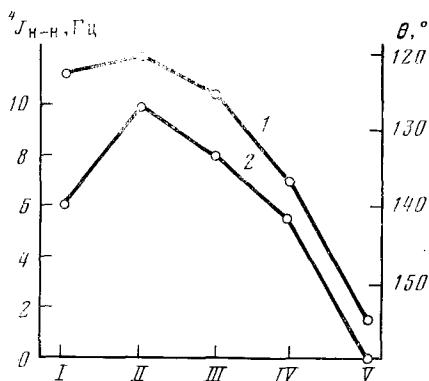


Рис. 19

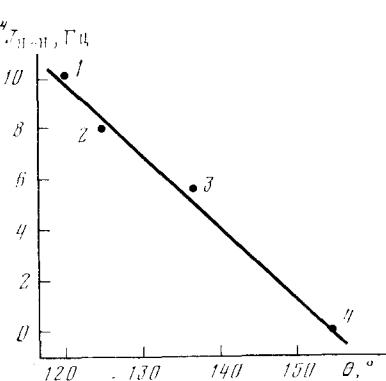


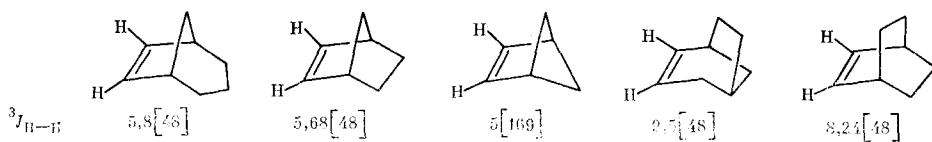
Рис. 20

Рис. 19. Изменение двугранных углов в четырехчленном фрагменте θ (1) и ${}^4J_{\text{H}-\text{H}}$ (2) в бицикло[$n,1,1$]алканах ($\text{II}-\text{IV}$), бицикло[$1,1,0$]бутане (1) и циклобутане (V)

Рис. 20. Зависимость ${}^4J_{\text{H}-\text{H}}$ от θ ; 1—4 см. рис. 18

(18)) должна была бы отвечать величина ${}^4J_{\text{H}-\text{H}} = 10$ Гц; но с учетом специфики строения системы с двумя конденсированными трехчленными циклами это совпадение с данными [86], по-видимому, не может быть критерием их правильности.

Можно привести примеры последовательного изменения ${}^3J_{\text{H}-\text{H}}$ в ряду мостиковых углеводородов, в которых в качестве повторяющегося элемента содержатся пяти- или шестичленные непредельные циклы [48]:



Значения E_{H} в обоих рядах увеличиваются слева направо, т. е. соответственно уменьшению КССВ вицинальных протонов. Вероятно, $\angle \text{C}=\text{C}-\text{C}$ будет изменяться в той же последовательности (аналогично изменению соответствующих параметров для циклоалканов).

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее общее замечание, которое можно сделать на основании рассмотренного материала, касается соотношения (1). Экспериментальные данные, приведенные в гл. II, показывают, что на самом деле существуют два отдельных соотношения:

E_{H} — геометрия молекул и КССВ — геометрия молекул (1')

Они не могут быть объединены вместе через геометрические данные, поскольку в большинстве случаев в количественных соотношениях участвуют различные геометрические параметры. Единственным отступлением от этого правила являются циклоалкены (см. уравнения (8), (10) и (11)). Следует однако отметить, что несмотря на отсутствие количественных закономерностей, КССВ изменяются симбатно с E_{H} . В тех случаях, когда обнаруживаются отклонения от такой симбатности (например, переходы циклооктан — циклононан (рис. 5), циклогексен — циклогептен (рис. 9), желательна была бы экспериментальная проверка соответствующих параметров.

Для каждого ряда из рассмотренных циклических углеводородов существует определенная корреляция между значениями КССВ и угловых параметров молекулы; зависимости от межъядерных расстояний не обнаружены. Можно полагать на основании известных (ограниченных) данных, что подобные корреляции КССВ и угловых параметров молеку-

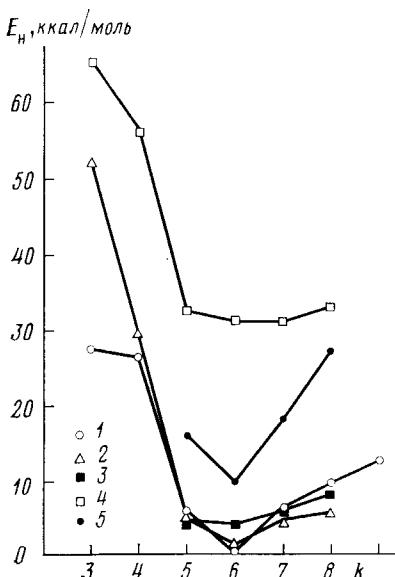


Рис. 21

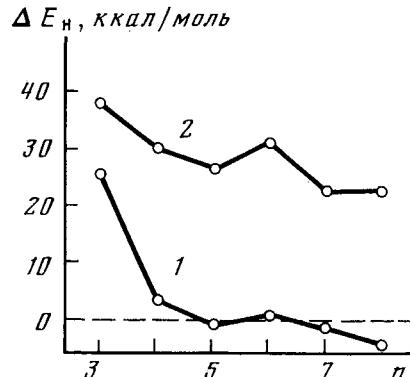


Рис. 22

Рис. 21. Изменение E_n в рядах циклоалканов (1), циклоалкенов (2), циклоалкадиенов (3), бицикло[$n,1,0$]алканов (4) и симметричных мостиковых бициклоалканов (5) в зависимости от числа атомов углерода в цикле для (1), (2), (3); от числа атомов углерода в большем цикле для (4) и от числа атомов углерода в одном из циклов для (5)

Рис. 22. Изменение разностей $E_n^{(1)} = E_n$ (Б) — E_n (А) (1) и $E_n^{(2)} = E_n$ (Б) — E_n (А) (2)

лы могут быть найдены и для других рядов углеводородов при достаточном количестве соответствующих экспериментальных данных.

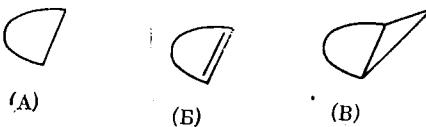
Если проследить за изменением E_n в рассматриваемых рядах соединений в зависимости от числа атомов углерода n (для бицикло[$n,1,0$]алканов n — число атомов С в большем цикле, для симметричных мостиковых — число атомов С в каждом цикле) (рис. 21), то оказывается, что характер изменения E_n в ряду бицикло[$n,1,0$]алканов и 1,3-циклоалкадиенов примерно одинаков, величины E_n циклов с n от 5 до 8 близки между собой. В каждом ряду соединений наименьшие значения E_n имеют углеводороды, содержащие шестичленные циклы, независимо от того, какими структурными параметрами (длиной связи, валентным или двугранным углом) в основном определяется E_n . Исключение составляют бицикло[$n,1,0$]алканы, где минимум смещен к углеводороду с большим семичленным циклом, однако в данном случае есть основания рекомендовать переопределение величины ΔH_f^0 для бицикло[5,1,0]октана¹⁰.

Введение поправки на вклад энергии $p\Delta V$ в величины E_n не изменит характера кривых; они только смещаются на 0,6 или 1,2 ккал/моль.

Величина E_n в циклогексане, циклогексене, 1,3-циклогексадиене и бицикло[2,2,2]октане, приходящаяся на один шестичленный цикл, равна: —0,2; 1,1; 4,2 и 4,9 ккал/моль соответственно. Конформация шестичленного цикла в этих углеводородах изменяется соответствующим образом: кресло → полукресло → уплощенное полукресло → ванна. Следует однако отметить, что приведенные выше значения E_n нельзя использовать для оценки энергии перехода форм кресло → полукресло → ванна для шестичленного цикла, так как значения E_n отражают суммарную энергию напряжения, а не конформационную.

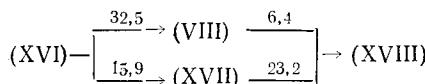
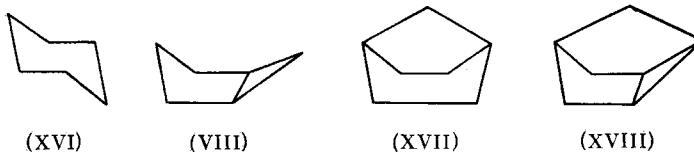
¹⁰ В работе [16], результаты которой используются нами, величина ΔH_f^0 для бицикло[4,1,0]гептана отличается от других значений, приводимых в литературе на 2,3 ккал/моль. В связи с этим была переопределена энталпия сгорания бицикло[5,1,0]октана. Получены (в ккал/моль при 298 К) следующие значения: ΔH_c^0 (ж) = —1218,80 ± 0,45; ΔH_f^0 (ж) = —11,82 ± 0,47; ΔH_f^0 (г) = —1,42 ± 0,51; E_n = 32,1. Эта величина E_n приведена на рис. 21. (Экспериментальная работа Тимофеевой Л. П.).

Выше мы рассмотрели, как E_n в явном виде связана с геометрическими параметрами и КССВ и как она изменяется в определенном ряду соединений с изменением числа атомов углерода. Интересно проследить также, как меняются относительные значения E_n , характеризующие переход от циклоалканов (А) к соответствующим циклоалканам (Б) и бицикло[$n,1,0$]алканам (В):



На рис. 21 приведены изменения E_n для каждого из этих рядов, а на рис. 22 — разности $\Delta E_n^{(1)} = E_n(B) - E_n(A)$ и $\Delta E_n^{(2)} = E_n(B) - E_n(A)$. Каждая из отдельно взятых величин $\Delta E_n^{(1)}$ или $\Delta E_n^{(2)}$ соответствует тому дополнительному напряжению в молекуле циклоалкана, которое появляется соответственно вследствие введения двойной связи или трехчленного цикла. Сравнение обеих последовательностей величин $\Delta E_n^{(1)}$ и $\Delta E_n^{(2)}$ показывает примерно одинаковый характер их изменения в рядах (Б) и (В). Известно [145], что эти углеводороды имеют аналогию в конформациях углеродного цикла, которая определяется отсутствием внутреннего вращения относительно двойной связи в ряду (Б) или же общей связи в бициклических системах (В).

Интересно проследить за изменением E_{ii} при переходе от моно- к би- и трициклическим углеводородам в приведенном ниже ряду:



(К сожалению, такие примеры ограничены из-за недостатка экспериментальных данных). Наибольшее изменение E_{u} соответствует введению в систему трехчленного цикла. Метиленовый мостик, связывающий первый и четвертый атомы углерода, вызывает меньшие изменения E_{u} , особенно в том случае, когда триметиленовое кольцо уже есть в молекуле. Суммарное изменение E_{u} при переходе от циклогексана к нор-трициклену (XVIII) через (VIII) или (XIV) практически одинаково, что подтверждает правильность использований при расчетах величин.

Исходя из выведенных эмпирических уравнений, связывающих E_n с различными геометрическими параметрами, эталонным значениям r_0 и α_0 можно придать другой оттенок. Напомним, что эти значения брались нами из данных для тех молекул, которые обладают минимальной E_n , ассоциируемой с данным геометрическим параметром. Так, например, в качестве эталона были использованы насыщенные углеводороды от этана до *n*-гептана, *цис*-бутен и *изо*-бутан. Теперь при помощи приведенных выше корреляционных уравнений мы можем сделать своеобразную проверку этих значений, определив их из условия равенства нулю E_n . Эти полученные из эмпирических уравнений значения (обозначим их соответственно r_0' и α_0') можно рассматривать, как некоторые обобщенные константы, удовлетворяющие совокупностям молекул и имеющие непосредственную связь с E_n .

Ниже приводятся использованные ранее величины r_0 и α_0 в сравнении с их аналогами r_0' и α_0' , рассчитанными из эмпирических уравнений (4), (8) и (9):

Связь C—C $r_0 = 1,533$ (I) Å $r_0' = 1,537$ Å (расчет по (4))

Угол C=C—C $\alpha_0 = 125,4$ (0,4)° $\alpha_0' = 124,5$ ° (расчет по (8))

Угол C—C—C $\alpha_0 = 112,6$ (0,1)° $\alpha_0' = 112,5$ ° (расчет по (9))

Следует отметить, что для угловых параметров имеется значительная близость использованных нами выше и рассчитанных по (8) и (9) эталонных значений. Очевидно, это свидетельствует о том, что выбранные ациклические системы действительно лишены углового напряжения, которое возникает в циклоолефинах и описывается уравнениями (8) и (9). Расхождение в 0,004 Å между r_0 и r_0' может быть не случайным, а иметь вполне определенный смысл в связи с тем, что величина $r_0' = 1,537$ Å практически совпадает с расстоянием C—C в циклогексане (1,536 Å), для которого значение E_n близко к нулю. Удлинение связи C—C в циклогексане может возникать вследствие неизбежных *гоши*-взаимодействий [13]. Подобные *гоши*-взаимодействия в ациклических системах с небольшой длиной углеводородной цепи значительно менее заметны [39].

Аналогичные расчеты с использованием других эмпирических уравнений не дают интересных результатов, что может быть связано со спецификой рассматриваемого геометрического параметра или же с недостаточным числом экспериментальных данных (например, средний угол (C—C—C)_{cp} в уравнении (12)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Liebman J. F., Greenberg A. Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 311.
2. Dallinga G., Van Der Draai R. K., Toneman L. H. Rec. trav. chim., 1968, v. 87, p. 897.
3. Andersen B., Srinivasan R. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 3468.
4. Yokozeki A., Kuchitsu K., Morino Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 2017.
5. Mastryukov V. S., Osina E. L., Dorojeeva O. V., Popik M. V., Vilkov L. V., Belikova N. A. J. Mol. Struct., 1979, v. 52, p. 211.
6. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. Пер. с англ. Михайлова В. В. М.: Мир, 1964.
7. Тернер Р. Б. В кн.: Теоретическая органическая химия. Пер. с англ. под ред. Фрейдлиной Р. Х. М.: ИЛ, 1963, с. 89.
8. Joshi R. M. J. Macromol. Sci. Chem., 1972, v. A6, p. 595.
9. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974.
10. Schleyer P. v. R., Williams I. E., Blanchard K. R. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2377.
11. Halford J. O. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 830.
12. Snyder L. C., Weber T. A. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 32.
13. Волков Л. В., Маstryukов В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978.
14. Nelandar B., Sunner S. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2476.
15. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1294.
16. Дащевский В. Г. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 2097.
17. Allinger N. L., Tribble M. T., Miller M. A., Wertz D. H. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1637.
18. Engler E. M., Andose J. D., Schleyer P. v. R. Ibid., 1973, v. 95, p. 8005.
19. Fitzwater S., Bartell L. S. Ibid., 1976, v. 98, p. 5107.
20. Osawa E., Collins J. B., Schleyer P. v. R. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2667.
21. Allinger N. L. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8127.
22. Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. H., Hangen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A. S., Walsh R. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 279.
23. Chang S.-J., McNally D., Shary-Tehrany S., Hickey M. J., Boyd R. N. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3109.
24. Allen T. L. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1039.
25. Pitzer K. S. Catalano E. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4844.
26. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. London — New York: Acad. Press, 1970.
27. Somayajulu G. R., Zwolinski B. J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 2213.
28. Klages J. F. Chem. Ber., 1949, B. 82, S. 358.
29. Волков Л. В., Анашкин М. Г., Засорин Е. З., Маstryukов В. С., Спиридовон В. П., Садова Н. И. Теоретические основы газовой электронографии. М.: Изд-во МГУ, 1974.
30. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: ИЛ, 1959.
31. Kuchitsu K., Cyvin S. J. In: Molecular Structures and Vibrations. Ed. Cyvin S. J. Amsterdam: Elsevier, 1972, p. 183.

32. *Kuchitsu K.* In: *Gas Electron Diffraction. MTP International Review of Science, Physical Chemistry*, v. 2, Ed. Allen G. London: Butterworth, 1972, p. 203.
33. *Robiette A. G.* In: *Molecular Structure by Diffraction Methods*, v. 1. Ed. Sim G. A., Sutton L. E. London: Chemical Society, 1973, p. 160.
34. *Мастроков В. С., Дорофеева О. В.* Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 592.
35. *Зефиров Ю. В., Зоркий П. М.* Там же, 1975, т. 15, с. 118.
36. Внутреннее вращение в молекулах. Пер. с англ. под ред. Пентина Ю. А. М.: Мир, 1977.
37. *Bartell L. S.* J. Am. Chem., Soc., 1959, v. 81, p. 3497.
38. *Bartell L. S., Kohl D. A.* J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 3097.
39. *Fitzwater S., Bartell L. S.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8338.
40. *Bradford W. F., Fitzwater S., Bartell L. S.* J. Mol. Struct., 1977, v. 38, p. 185.
41. *Bartell L. S., Boates T. L.* Ibid., 1976, v. 32, p. 379.
42. *Burgi H. B., Bartell L. S.* J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5336.
43. *Bartell L. S., Bradford W. F.* J. Mol. Struct., 1977, v. 37, p. 113.
44. *Foote Ch. S.* Tetrahedron Letters, 1963, p. 579.
45. *Borčić S., Roberts J. D.* J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1056.
46. *Smith G. V., Kriloff H.* Ibid., 1963, v. 85, p. 2016.
47. *Laszlo P., Schleyer P. v. R.* Ibid., 1963, v. 85, p. 2017.
48. *Cooper M. A., Manatt S. L.* Org. Magnet. Reson., 1970, v. 2, p. 511.
49. *Cooper M. A., Manatt S. L.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6325.
50. *Lambert J. B., Durham L. T., Lepontere P., Roberts J. D.* J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3896.
51. *Cooper M. A., Ellemann D. D., Pearce C. D., Manatt S. L.* J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2343.
52. *Laszlo P.* Bull. soc. chim. France, 1966, p. 558.
53. *Abraham R. J., Cooper M. A., Salmon J. R., Whittaker D.* Org. Magnet. Reson., 1972, v. 4, p. 489.
54. *Laszlo P., Schleyer P. v. R.* J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1171.
55. *Karplus M.* Ibid., 1963, v. 85, p. 2870.
56. *Chapman O. L.* Ibid., 1963, v. 85, p. 2014.
57. *Mislow K.* Tetrahedron Letters, 1964, p. 1415.
58. *Barlow D. S., Richardson J. W.* J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 4018.
59. *Barfield M., Grant D. M.* *Advances in Magnetic Resonance*. New York — London: Acad. Press, 1965, v. 1, p. 149.
60. *Bothner-By A. A.* Ibid., 1965, v. 1, p. 195.
61. *Thomas W. A.* Ann. Rep. NMR Spectroscopy, 1968, v. 1, p. 44.
62. *Booth H.* Progr. NMR Spectroscopy, 1969, v. 5, p. 149.
63. *Barfield M., Chakrabarti B.* Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 757.
64. *Sternhell S.* Quart. Rev., 1969, v. 23, p. 236.
65. *Maciel G. E., McIver J. W., Ostlund N. S., Pople J. A.* J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4497.
66. *Thomas W. A.* Ann. Rep. NMR Spectroscopy, 1970, v. 3, p. 1.
67. *Stothers J. B.* *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, New York — London: Acad. Press, 1972.
68. *Sokhan V. N., Sergeev N. M.* Org. Magnet. Reson., 1974, v. 6, p. 200.
69. *Voronzova L. G., Bokov A. F.* Ibid., 1974, v. 6, p. 654.
70. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975.
71. *Barfield M., Coun Sh. A., Marshall J. L., Miller D. E.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6253.
72. *Günther H., Jikeli G.* Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 599.
73. *Jankowski K., Rabenzenko A.* Org. Magnet. Reson., 1977, v. 9, p. 480.
74. *Сергеев Н. М., Субботин О. А.* Успехи химии, 1978, т. 47, с. 477.
75. *Niedermeyer R., Freeman R. J.* Magnet. Reson., 1978, v. 30, p. 617.
76. *Hauser P. E.* Org. Magnet. Reson., 1978, v. 11, p. 215.
77. *Günther H., Herrig W.* Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 3938.
78. *Bertrand R. D., Grant D. M., Allred E. L., Hinshaw J. C., Strong A. B.* J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 977.
79. *Randić M., Maksić Z. B.* Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 43.
80. *Maksić Z. B., Randić M.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6522.
81. *Maciel G. E.* In: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other than Protons*. Ed. Axenrod T., Webb G. New York: Wiley Intersci., 1974.
82. *Newton M. D., Schulman J. M., Manus M. M.* J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 17.
83. *Shooleary J. N.* J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1427.
84. *Muller N., Pritchard D. E.* Ibid., 1959, v. 31, p. 768.
85. *Figeis H. P., Geerlings P., Raeymaekers P., Van Lommen G., Defai N.* Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1731.
86. *Wiberg K. B., Lampman G. M., Ciula R. P., Connor D. S., Schertler P., Lavanish J.* Ibid., 1965, v. 21, p. 2749.
87. *Gil M. S., Gerald C. F. G. C.* In: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei other than Protons*. Ed. Axenrod T., Webb G. New York: Wiley Intersci., 1974.
88. *Pedley J. B., Rylance J.* Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds. Univ. of Sussex, 1977.
89. *Bastiansen O., Fritsch F. N., Hedberg K.* Acta Crystallogr., 1964, v. 17, p. 538.

90. *Takabayashi F., Kambara H., Kuchitsu K.* VII Austin Symp. on Gas Phase Molecular Structure. Austin (Texas), 1978, p. 63.
91. *Adams W. J., Geise H. J., Bartell L. S.* J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5013.
92. *Bastiansen O., Fernholz L., Seip H. M., Kambara H., Kuchitsu K.* J. Mol. Struct., 1973, v. 18, p. 163.
93. *Ewbank J. D., Kirsch G., Schäfer L.* Ibid., 1976, v. 31, p. 39.
94. *Dillen J., Geise H. J.* J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 425.
95. *Almenningen A., Bastiansen O., Jensen H.* Acta Chem. Scand., 1966, v. 20, p. 2689.
96. *Hilderbrandt R. L., Wieser J. D., Montgomery L. K.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8598.
97. *Lauterbur P. C.* Ibid., 1964, v. 86, p. 1870.
98. *Snyder L. C., Meiboom S.* J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1480.
99. *Watts V. S., Goldstein J. H.* Ibid., 1967, v. 46, p. 4165.
100. *Lipnick R. L.* J. Mol. Struct., 1974, v. 21, p. 411.
101. *Garbisch E. W., Griffith M. G.* J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6543.
102. *Chertkov V. A., Sergeyev N. M.* Ibid., 1978, v. 99, p. 6750.
103. *Streitwieser A., Young W. R.* Ibid., 1969, v. 91, p. 529.
104. *Almenningen A., Bastiansen O., Skancke P. N.* Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 711.
105. *Cotton F. A., Fenz B. A.* Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1587.
106. *Маstryukov В. С., Вилков Л. В., Дорофеева О. В.* Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 922.
107. *Cremer D. J.* Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1307.
108. *Маstryukov В. С., Осина Е. Л., Вилков Л. В.* Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 850.
109. *Walsh A. D.* Trans Faraday Soc., 1949, v. 45, p. 179.
110. *Mastryukov V. S., Osina E. L.* J. Mol. Struct., 1977, v. 36, p. 127.
111. *Fierens P. J., Nasielski J.* Bull. soc. chim. Belgie, 1962, v. 71, p. 187.
112. *Benson S. W., O'Neal H. E.* Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. New York, 1970.
113. *Лебедева Н. Д., Гутнер Н. М., Назарова Л. Ф.* В сб.: Термодинамика органических соединений. Горький, 1977, вып. 6, с. 26.
114. *Bally Th., Baumgärtel H., Büchler U., Haselbach E., Lohr W., Maier J. P., Vogt J.* Helv. Chim. Acta, 1978, v. 61, p. 741.
115. *Turner R. B., Gebel P., Mallon B. J., Doering W., Coburn I. F., Pomerantz M.* J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4315.
116. *Baird N. C., Dewar M. J. S.* Ibid., 1967, v. 89, p. 3966.
117. *Goldstein J. H., Watts V. S., Rattet L. S.* Progr. Nucl. Magnet. Reson. Spectr., v. 8. Oxford: Pergamon press, 1971, p. 104.
118. *Tori K., Tsushima T., Tanida H.* Org. Magnet. Reson., 1974, v. 6, p. 324.
119. *Kassai P. H., Myers R. J., Eggers D. F., Jr., Wiberg K. B.* J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 512.
120. *Chiang J. F.* J. Clin. Chem. (Taipei), 1970, v. 17, p. 65.
121. *Bak B., Led J. J., Nygaard L., Rastrup-Andersen J., Sorensen G. O.* J. Mol. Struct., 1969, v. 3, p. 369.
122. *Davis M. I., Muecke T. W.* J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 1104.
123. *Chiang J. F., Bauer S. H.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1898.
124. *Наумов В. А., Дашевский В. Г., Зарипов Н. М.* Ж. структ. химии, 1970, т. 11, с. 793.
125. *Geise H. J., Buys H. R.* Rec. trav. chim., 1970, v. 89, p. 1147.
126. *Traetteberg M.* Acta Chem. Scand., 1975, v. B29, p. 29.
127. *Lambert J. B., Iovanovich A. P., Oliver W. L.* J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 2221.
128. *Closs C. L.* Proc. Chem. Soc., 1962, p. 152.
129. *Günther H., Seel H.* Org. Magnet. Reson., 1976, v. 8, p. 299.
130. *Hill E. A., Roberts J. D.* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2047.
131. *Almenningen A., Anjensen I. M., Haaland A.* Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 43.
132. *Козина М. П., Тимофеева Л. П., Гальченко Г. Л., Гвоздева Е. А., Чередниченко В. М.* В сб.: Термодинамика органических соединений. Горький, 1976, вып. 5, с. 9.
133. *Scharpen L. H., Laurie V. W.* J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2765.
134. *Dallinga G., Toneman L. H.* J. Mol. Struct., 1967–68, v. 1, p. 11.
135. *Oberhammer H., Bauer S. H.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 10.
136. *Hagen K., Traetteberg M.* Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 3643.
137. *Traetteberg M.* Ibid., 1970, v. 24, p. 2285.
138. *Traetteberg M.* J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 4265.
139. *Traetteberg M.* Acta Chem. Scand., 1966, v. 20, p. 1724.
140. *Kuchitsu K., Fukuyama T., Morino Y.* J. Mol. Struct., 1968, v. 1, p. 463.
141. *Козина М. П.* В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 9, М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 198.
142. *Parker W., Steele W. V., Watt J.* J. Chem. Thermodyn., 1977, v. 9, p. 307.
143. *Cox K. W., Harmony M. D., Nelson G., Wiberg K. B.* J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1976.
144. *Mathur S. N., Harmony M. D., Suenram R. D.* Ibid., 1976, v. 64, p. 4340.
145. *Mastryukov V. S., Osina E. L., Vilkov L. V., Hilderbrandt R. L.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6855.
146. *Mathur S. N., Harmony M. D.* J. Mol. Spectr., 1978, v. 69, p. 37.
147. *Наумов В. А., Беэзубов В. Н.* Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 113.

148. *Spelbos A., Mijlhoff F. C., Bakker W. H., Baden R., Van Den Enden L.* J. Mol. Struct., 1977, v. 38, p. 155.
149. *Van Den Enden L., Geise H. J., Spelbos A.* Ibid., 1978, v. 44, p. 177.
150. *Wüthrich K., Meiboom S., Snyder L.* C. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 230.
151. *Christl M.* Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 2781.
152. *Schulman J. M., Venanzi Th.* J. Tetrahedron Letters, 1976, p. 1461.
153. *Ellis P. D., Maciel G. E.* J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5829.
154. *Hilderbrandt R. L., Wieser J. D.* J. Mol. Struct., 1973, v. 15, p. 27.
155. *Steele W. V.* J. Chem. Thermodyn., 1978, v. 10, p. 919.
156. *Козина М. П., Бычихина Л. В., Галченко Г. Л., Мильвицкая Е. М., Ордубади М., Платэ А. Ф.* Док. АН СССР, 1976, т. 226, с. 1105.
157. *Walsh R., Wells J. M.* J. Chem. Thermodyn., 1975, v. 7, p. 149.
158. *Chiang J. F., Bauer S. H.* J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 11614.
159. *Almenningen A., Andersen B., Nyhus B. A.* Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, p. 1217.
160. *Dallinga G., Toneman L. H.* Rec. trav. chim., 1967, v. 86, p. 171.
161. *Chiang J. F.* J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5044.
162. *Dallinga G., Toneman L. H.* Rec. trav. chim., 1969, v. 88, p. 185.
163. *Yokozeki A., Kuchitsu K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2356.
164. *Yokozeki A., Kuchitsu K.* Ibid., 1971, v. 44, p. 1783.
165. *Tori K., Muneyuki R., Tanida H.* Canad. J. Chem., 1963, v. 41, p. 3142.
166. *Franzus B., Baird W. C., Chamberlain N. F., Hines T., Snyder E. I.* J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3721.
167. *Meiboom S., Snyder L. C.* Ibid., 1967, v. 89, p. 1038.
168. *Wiberg K. B., Barth D. E.* Ibid., 1969, v. 91, p. 5124.
169. *Bond F. T.* Tetrahedron Letters, 1968, p. 2789.
170. *Мастрюков В. С., Осина Е. Л., Вилков Л. В., Хильдербрандт Р. Л.* Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 57.

Химический факультет Московского
государственного университета
им. М. В. Ломоносова