

УДК 547.59 : 541.63

КОНФОРМАЦИИ ШЕСТИЧЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЦИКЛОВ С ПЛАНАРНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Верещагин А. Н.

Систематизированы экспериментальные и теоретические данные о пространственной структуре шестичленных циклов, содержащих группировки с копланарным расположением трех последовательных связей цикла — двойную связь, конденсированный жесткий цикл или мостиковую бициклическую систему. Рассмотрены циклы, содержащие один такой фрагмент (циклогексан, бицикло [4, 1, 0] гептан и его аналоги), и два в положениях 1,4 или 1,3. Приводятся сведения о структуре циклов, их инверсии, ориентации заместителей в различных положениях. Описаны основные закономерности конформационного строения таких соединений; обсуждены возможность принимать форму ванны, относительная предпочтительность аксиальных и псевдоаксиальных ориентаций заместителей и конденсированных планаризирующих фрагментов.

Библиография — 272 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1879
II. Основные закономерности конформационного строения циклогексенов	1879
III. Конформации циклогексановых фрагментов в бициклических системах	1882
IV. 1,4-Дипланарные шестичленные циклы	1887
V. 1,3-Дипланарные системы	1894

I. ВВЕДЕНИЕ

Циклогексан и его производные являются классическими объектами конформационного анализа. Значительно меньше внимания уделялось шестичленным углеродным циклам с планарными группировками атомов, которые образованы двойной связью или конденсацией с жесткой системой, обеспечивающей заслоненную конформацию общей связи. Цикл может содержать и две планарные группировки в положениях 1,3 или 1,4. Варьирование природы и положения таких группировок, конфигурации конденсированных циклов и заместителей создает большое разнообразие возможных типов соединений. Исследованы они далеко не равномерно; имеющиеся обзоры касаются отдельных конформационных закономерностей в ряду циклогексена [1, 2] и 1,4-циклогексана [3, 4].

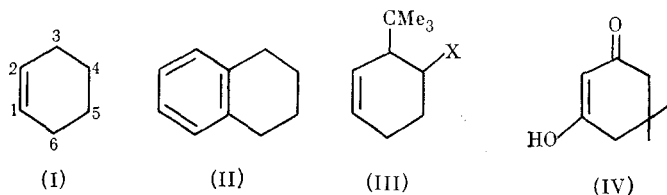
В последнее десятилетие получила интенсивное развитие стереохимия как непредельных шестичленных циклов, так и циклогексанов или циклогексенов, конденсированных с трехчленными циклами или другими жесткими системами. Развивается теоретическое обоснование известных фактов, выявлен ряд общих закономерностей. Это позволяет провести обобщение и анализ полученных результатов.

II. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНОВ

1. Конформация цикла

Известно, что циклогексен (I) и его производные существуют в конформации полукресла (рис. 1) [5, 6]. Мерой непланарности служат внутрициклические торсионные углы ϕ , для конформации полукресла — угол скручивания ψ . Структура (I) определена методами газовой

электронографии [7—11] и микроволновой спектроскопии [12, 13].



Значения угла ϕ меняются в узких пределах: $\phi(23) = 15,2-15,7^\circ$, $\phi(34) = 44,8-46,0^\circ$, $\phi(45) = 60,2-62,6^\circ$; $\psi = 25,4^\circ$ [10] или $30,1^\circ$ [13]. Значение $\phi(45) = 63^\circ$ установлено также методом ПМР [14]. Теоретический конформационный анализ с использованием различных методов

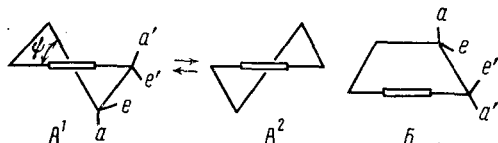


Рис. 1. Конформации циклогексена и его производных; A^1 , A^2 — полукресло, B — ванна

расчета приводит к хорошему согласованию с экспериментом [8, 9, 15—23]. Структура цикла сохраняется, если заместители находятся только у олефиновых атомов в (I), в молекуле тетралина (II), а также его гетероароматических аналогов; ряд данных приведен в [24, 25], для производных (II) в растворе — в [26].

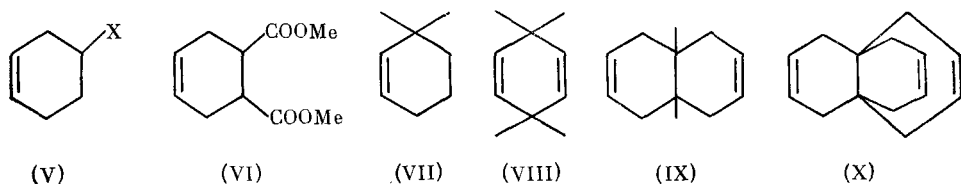
Несимметричное замещение может вызвать искажение полукресла, т. е. различное отклонение атомов C(4) и C(5) от плоскости двойной связи, что показано расчетом [18, 27] и структурными исследованиями [24, 25]. Сильные искажения наблюдаются при стерической перегруженности, обусловленной объемистыми заместителями. Например, в *транс*-изомерах 4-замещенных 3-*трет*-бутилциклогексенов (III) уменьшается до 7° угол $\phi(23)$, в *цис*-изомерах угол $\phi(56)$ [28, 29]. Дальнейшее искажение полукресла ведет к конформации ванны; она обнаружена для некоторых полициклических соединений [32].

В циклогексенонах и тетралонах проявляется дополнительный конформационный эффект — сопряжение C=O-связи с π -системой. Этот эффект стабилизирует 1,2-дипланарную форму (конформация софы); так, в димедоне (IV) атом C(5) выходит из плоскости кольца на 0,6 Å [30, 31]. Близко к конформации софы и строение тетралона-1 [32].

2. Инверсия цикла

Барьер перехода ΔG^\ddagger между двумя полукреслами A^1 и A^2 в (I) (рис. 1) равен 5,3 [33] или 7,6 ккал/моль [34]. Расчетные данные соответствуют максимальной энергии конформации ванны. Конформации софы отвечает точка на склоне энергетической кривой; проигрыш в энергии по сравнению с конформацией полукресла составляет 1,5—2,5 ккал/моль [17, 22, 35, 36].

Сведения о влиянии заместителей противоречивы. Ультразвуковым методом для 4-замещенных циклогексенов (V) измерены значения энергетического барьера, не превышающие 5,1 ккал/моль [37].



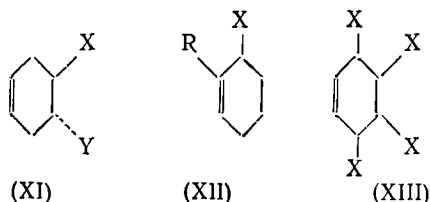
Однако при ПМР-исследовании соединений (V) и (VI) обнаружено, что введение каждого из заместителей повышает барьер на 1 ккал/

/моль, что говорит об инверсии через ванну [38]. Подтверждением этого является повышение ΔG^\ddagger на 2,2 ккал/моль при переходе от (VII) к (VIII) — 3,6-флагштоковое («прау») взаимодействие создает значительные стерические препятствия в промежуточной форме ванны [39]. Наконец, барьер для (IX) примерно вдвое, а для (X) втрое выше обычного, так как в процессе инверсии через форму ванны проходят одновременно два или три цикла соответственно [40].

3. Конформации заместителей

Введение двойной связи в шестичленный цикл приводит к изменению ориентации экзоциклических связей, особенно в аллильных положениях, где они имеют псевдоэкваториальную (e') или псевдоаксиальную (a') ориентации (см. рис. 1). Двугранные углы между плоскостями, в которых лежат эти связи (τ), заметно отличаются от углов в производных циклогексана: $\tau(e'a) = 51^\circ$, $\tau(e'e) = 62^\circ$, $\tau(a'a) = 151^\circ$, $\tau(a'e) = 53^\circ$, $\tau(ea) = 64^\circ$, $\tau(aa) = 168^\circ$. Связи олефиновых атомов образуют с e' - и a' -заместителями двугранные углы 46° и 65° соответственно [41]. Введение двойной связи обуславливает исчезновение одного *син*-аксиального взаимодействия и сильное ослабление второго (aa'). Поэтому конформационные энергии 4-заместителей заметно меньше, чем в циклогексановом ряду. Для атомов галогенов они близки к нулю [38, 42—46], причем для иода наблюдается даже предпочтительность *a*-ориентации ($\Delta G = -0,05$ ккал/моль [38]). То же можно отметить для циано- и нитрогрупп [46—48]. Несколько большую склонность к экваториальной ориентации (но не превышающую 1 ккал/моль) проявляют метильная группа [49] и карбонильные функциональные группы [47, 50—52]. Стабилизация аксиального положения по сравнению с насыщенными аналогами возрастает на 0,7 ккал/моль при переходе от атома к атому в ряду галогенидов в соответствии с их поляризуемостью [38].

Для *транс*-4,5-дизамещенных циклогексенов (XI) возможно равновесие $ee \rightleftharpoons aa$. В случае дихлоридов и дицианидов заселенность форм практически одинакова [53—56], а при $X=Y=\text{Br}$ отталкивание экваториальных заместителей приводит к большей устойчивости диаксиальной конформации [57—59]. Напротив, *транс*-4,5-диметилциклогексен предпочтительно имеет диэкваториальную конформацию ($\Delta G = 1,1$ ккал/моль) [60, 61], так же как аналогичные кислоты и эфиры [62]. В отличие от (XI), *транс*-2,3-дигалогентетралины характеризуются большей заселенностью *aa*-формы — до 80% при $X=\text{Cl}$, 95% при $X=\text{Br}$ [26, 57, 63].



Широкое исследование циклогексанов с различными *транс*-заместителями в положениях 4,5 предпринято в работах [47, 50, 64—68]. Установлено, что соединения с карбоксильными функциональными группами полностью, а другие почти полностью диэкваториальны. Заметный сдвиг наблюдается, если один из заместителей — CCl_3 (до 66% *aa*-конформера при $X=\text{CCl}_3$, $Y=\text{CH}_2\text{OH}$) [66, 67]. Это напоминает поведение иодциклогексена. Большой объем заместителя не служит препятствием для его аксиальной ориентации; даже *трет*-бутильная группа может в значительной степени заселять *a*-положение [69].

Псевдоэкваториальные заместители в положениях 3 и 6 расположены близко к плоскости двойной связи, что стерически невыгодно, особенно при наличии заместителей у ближайшего олефинового атома (XII). Такое взаимодействие носит название 1,2-аллильного ($A^{1,2}$) [1]. Поэтому псевдоаксиальное положение предпочтительнее для хлора и

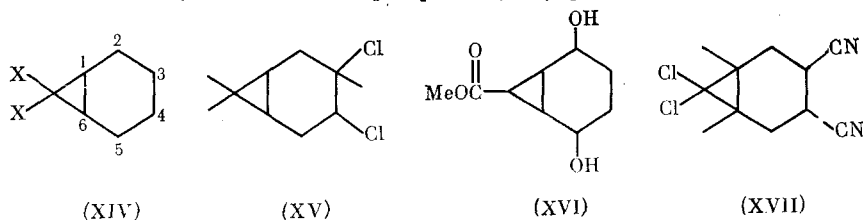
брома [43, 70] и для некоторых кислородсодержащих функциональных групп [71]. Качественный анализ имеющихся данных показал, что *e'*-конформер более заселен только в случае 3-метилциклогексена [72]. *транс*-3,6-Дизамещенные производные могут быть полностью диаксиальными [73]. 2,3-Дизамещенные циклогексены почти всегда псевдоаксиальны [74]. Имеются свидетельства, что такая ориентация обусловлена не только пространственными факторами, но и гиперконъюгацией [72].

Различные конформационные условия заместителей в положениях 4(5) и 3(6) выявляются при анализе структуры молекул типа (XIII), которые существуют в виде шести конфигурационных изомеров. *транс*-Ориентированные связи заместителей у атомов в положениях 4 и 5 занимают диэкваториальное положение, за исключением равновесия $a'ee'a' \rightleftharpoons e'aa'e'$, но и оно на 80—90% сминуто в сторону первой формы [24, 25, 41, 75—77]. Согласно результатам дал расчет для 3,4-диметилциклогексена: $ee' > ea' > ae' > aa'$ [21].

III. КОНФОРМАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ В БИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

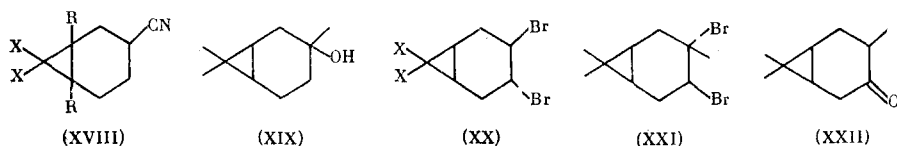
1. Бицикло[4, 1, 0]гептан

Конденсация шестичленного цикла с трехчленным также обуславливает копланарность четырех атомов, потеря плоскости симметрии планарной группировки приводит к наличию двух разных конформаций ванны, *син*- и *анти*-, а при неодинаковом замещении — и двух форм полукресла (рис. 2). Теоретические расчеты предсказали для бицикло[4, 1, 0]гептана (XIV), $X=H$, наибольшую устойчивость конформации полукресла [78, 79], но в случае ванны энергия выше не более чем на 3,3 ккал/моль. Электронографическое исследование дало тот же результат [80], так же как в случае 7,7-дихлорпроизводного (XIV), $X=Cl$ [81, 82] и *транс*-3,4-дихлоркарана (XV) [83].



Конформация полукресла найдена методом рентгенографии для многих соединений, например, для (XVI) [84] и ряда циклостероидов (см. [24, 25]). Как правило, полукресло несколько несимметрично, а в полизамещенных соединениях типа (XVII) приближается к форме софы [85]. То же наблюдается при введении в шестичленный цикл sp^2 -атома [86].

Заместители в положении 1 стабилизируют ту форму полукресла, в которой они менее заслонены (рис. 3, А). В [87] это показано для 1-трет-бутилбициклогептана. Экваториальные *цис*- и *транс*-заместители в положениях 3 и 4 не взаимодействуют с циклом, но *цис*-аксиальный заместитель может быть сильно дестабилизирован, особенно при объемистых син-7-заместителях. Поэтому в *транс*-изомерах (XVIII), $R=H, Me, X=Cl, Br$, цианогруппа на 80% аксиальна, а в *цис*-изомерах она занимает только экваториальное положение [88, 89]; аналогично в обоих изомерах каранола (XIX) *цис*-заместитель экваториален [90, 91]. Лишь карбметоксигруппа сохраняет экваториальное положение при любой конфигурации [92, 93].



В случае *транс*-3,4-дизамещенных бициклогептанов незамещенный трехчленный цикл не создает препятствий для диаксиальной конформации; во всяком случае, в дибромциклогептане она существенно преобладает [94]. В 1,6-дизамещенных производных стерические затруднения, испытываемые *транс*-аксиальным заместителем, приводят к диэкваториальности 3,4-диэфиров [89, 92, 95] и динитрилов [89].

Введение заместителей в *син*-7-положение увеличивает конформационные возможности. Отмечалось искажение цикла (XVII) в сторону софы в кристаллической фазе. Тетрагалогениды (XX), $X=Cl, Br$, в

Рис. 2. Возможные конформации бицикло[4, 1, 0]гептана; А, Б — полукресло, В — *син*-ванна, Г — *анти*-ванна

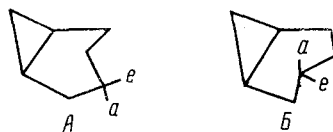


Рис. 3. Ориентация связей в бициклогептановых системах; обозначения см. рис. 2



Рис. 2

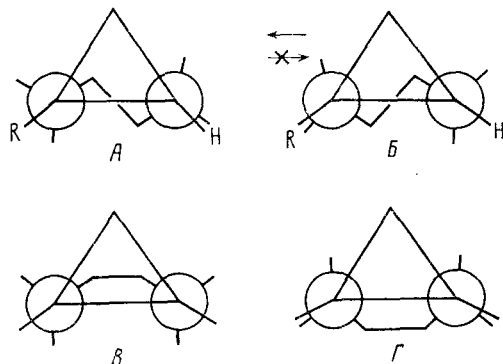


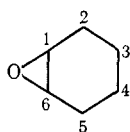
Рис. 3

растворе существуют в основном в конформации *анти*-ванны с углом $\theta=200-215^\circ$ [96]. Эта же форма появляется в равновесии в случае дибромкарана (XXI), хотя дихлорид представлен смесью конформаций *ее*- и *аа*-полукресла: меньший по размеру атом хлора может находиться в *цис*-аксиальном положении к *гем*-диметильной группе [97, 98]. Конформация *анти*-ванны появляется также в каранолах и каранамидах с *цис*-ориентацией двух заместителей в положениях 3 и 4 [99, 100]; на конформацию соединений этого типа сильно влияет возможность замыкания водородных связей [101—104].

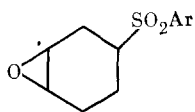
Конформация полукресла сохраняется при введении в цикл sp^2 -атомов [105, 106], причем в изомерных каранолах (XXII) вне зависимости от ориентации 3-метила карбонильная группа приближена к трехчленному циклу [105].

2. 7-Гетероаналоги бициклогептана

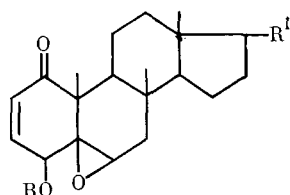
Эпоксидциклогексан (XXIII) исследован методами газовой электрографии [7, 107, 108] и микроволновой спектроскопии [109]. Шести-членный цикл имеет конформацию полукресла с двугранными внутрициклическими углами $\varphi(12)=\varphi(65)=16,3^\circ$, $\varphi(23)=\varphi(54)=48,8^\circ$, $\varphi(34)=66,9^\circ$ [108]; $\psi=34,4^\circ$ [109].



(XXIII)



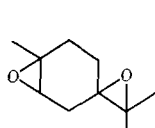
(XXIV)



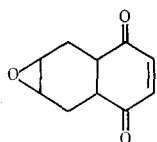
(XXV)

С этим согласуются результаты расчета методом молекулярной механики [79]. Конформация полукресла установлена для многих эпоксициклогексанов, например, изомеров (XXIV) [110], полизамещенных и полициклических соединений [24, 25], в том числе стероидных. Следует заметить, во-первых, что полукресло обычно несимметрично, во-вторых, что форма его в значительной степени зависит от сил кристаллического поля. Так, витаферин (XXV) кристаллизуется в двух конформациях, различающихся направлением и степенью изгиба кольца В [111].

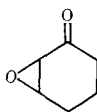
В некоторых эпоксидах циклогексановое кольцо имеет конформацию ванны. Электрические параметры молекулы диокси терпинолена (XXVI) описываются только с участием этой формы [112]. В определенной степени конформация ванны стабилизируется другим шестичленным циклом: поэтому в случае (XXVII) в равновесии участвует 10—20% конформации *син*-ванны [113].



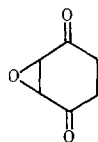
(XXVI)



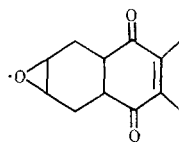
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)

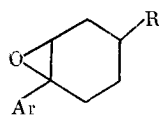


(XXX)

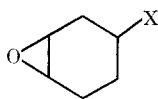
Тот факт, что реализуется *син*-ванна, вполне понятен с точки зрения ориентации связей (см. рис. 3). Согласно расчету [113], вклад энергии торсионного взаимодействия в случае полукресла и *син*-ванны составляет ~ 3 ккал/моль, в случае *анти*-ванны — более 7 ккал/моль.

Конформация софы или сильно искаженного полукресла типична для эпоксициклогексанов (XXVIII). Если карбонильные группы введены в оба α -положения, как в соединении (XXIX), то *син*-ванна имеет более благоприятные по сравнению с креслом ориентацию диполей и условия для сопряжения карбонильных групп с оксирановым циклом; в итоге простой расчет предсказывает наибольшую устойчивость (XXIX) в форме *син*-ванны. Именно такую структуру имеет соединение (XXX) [114]. Заместитель в положении 1(6) обуславливает предпочтительность конформации «незаслоненного» полукресла, как и в бициклопентанах (рис. 3). Это показано для (XXXI), если $R=H$; но при $R=$ трет- C_4H_9 , конформация цикла определяется объемистым заместителем [115].

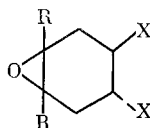
Ориентация заместителей в других положениях 7-оксациклопентана в значительной мере определяется направлением их диполей по отношению к эпосигруппе. В дополнение к общей предпочтительности экваториальных ориентаций, электростатическое отталкивание дестабилизирует *цис*-аксиальное расположение полярных заместителей. В работе [110] показано, что и *цис*-, и *транс*-изомеры (XXXII), где $X=SO_2Ph, NO_2, CN$, предпочтительно существуют в экваториальной форме, но доля аксиальной формы для *цис*-изомеров систематически ниже, так что величины ΔG для них на 0,7 ккал/моль меньше, чем для *транс*-изомеров [110, 116].



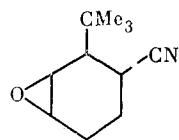
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)

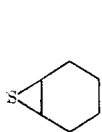


(XXXIV)

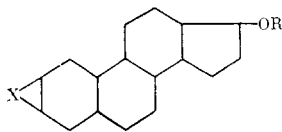
В [116] рассмотрены также 3-метилированные сложные эфиры; отмеченное выше соотношение величин ΔG для них также имеет место. Поскольку *цис*-заместитель не склонен занимать аксиальное положение, *транс*-3,4-дицианиды и -диэфиры (XXXIII) предпочтительно существуют в *е*-форме [116, 117].

Заместители в положениях 2 и 5 в какой-то мере сохраняют черты конформационного поведения циклогексенов. Об этом говорит аксиальная ориентация 3-*цис*-*трет*-бутильной группы в (XXXIV) [116]. Вообще же конформация цикла определяется главным образом заместителями в положениях 3,4, а не 2,5 (см., например, [118—120]).

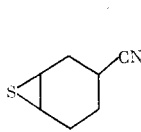
7-Гетероаналоги бициклогептана с другими гетероатомами почти не изучены. Для тииоксициклогексена (XXXV) найдена конформация полукресла с углом $\psi = 27,6^\circ$ [121]. Такая же аналогия с соответствующими эпоксидами наблюдается в структуре эпителиоандростанов (XXXIV), $X=S$ (а), SO (б) [122; 123].



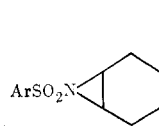
(XXXV)



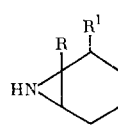
(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)



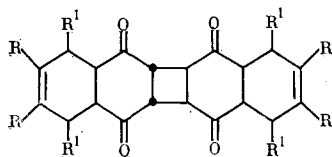
(XXXIX)

Кольцо А имеет конформацию искаженного полукресла. Именно на основании близости дипольного момента тииоксицианциклогексена (XXXVII) к дипольному моменту эпоксида было сделано заключение об аналогичном конформационном равновесии с участием на $\sim 40\%$ конформации экваториального полукресла [48].

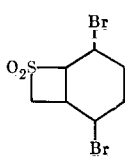
Типичная конформация полукресла обнаружена при рентгенографическом исследовании 7-(*n*-иодбензолсульфонил)-7-азабицикло[4, 1, 0]гептана (XXXVIII) [124]. Замещенные соединения типа (XXXIX) изучены методом ЯМР ^{13}C [125]. Заместитель R^1 в *транс*-положении к атому азота псевдоаксиален, в *цис*-положении — псевдоэкваториален, т. е. реализуется только одна конформация полукресла с незаслоненным заместителем R (см. рис. 3).

3. Соединения ряда бицикло[4, 2, 0]октана

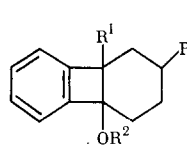
Планарная группировка возникает лишь при *цис*-конденсации плоского четырехчленного цикла с шестичленным. Довольно подробно исследованы две группы соединений. Первая — фотодимеры гидрированных нафтохинонов (XL) [126]. Центральные четырехчленные циклы в них плоские, циклогександионные кольца имеют конформацию полукресла, искаженного в разной степени, вплоть до софы, в зависимости от природы заместителей R, R^1 .



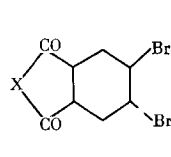
(XL)



(XLI)



(XLII)



(XLIII)

Конформация полукресла обнаружена также для (XLI); связи C—Br занимают, как в циклогексене, псевдоаксиальные положения [127].

Вторая группа соединений содержит шестичленный цикл, сочлененный с бензциклобутеновым фрагментом (XLII) [128, 129]. Во всех молекулах циклогексановое кольцо имеет конформацию ванны, довольно симметричной: атомы в положениях 2 и 5 отклоняются от C(1)—C(3)—C(4)—C(6) на 0,55 и 0,62 Å соответственно [128]. Интересно, что это конформация *син*-ванны, т. е. связи четырехчленного цикла аксиальны.

4. Ангидриды и имиды *цис*-циклогексендикарбоновых кислот

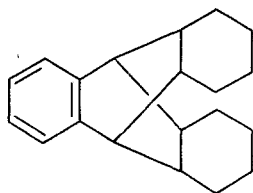
Склонность к образованию ванны проявляется и в тех случаях, когда циклогексановое кольцо *цис*-конденсировано с плоским пятичленным циклом — ангидридным или имидным, (XLIII), X=O, NAg. Соединения такого типа исследованы в растворах различными методами, и с определенностью установлено равновесие конформаций диаксиально-го полукресла и *син*-ванны в отношении 4:1 для ангидридов, 3:2 — для N-арилимидов [130].

Спектры ЯМР метилзамещенных ангидридов были интерпретированы как свидетельство конформации твист-ванны; возможность равновесия не принималась во внимание [131].

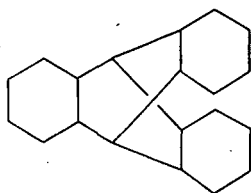
5. Циклогексановое кольцо, конденсированное с мостиковой системой

Предельным случаем рассматриваемого ряда бицикло[4, *n*, 0]алканов является циклогексановое кольцо, *цис*-конденсированное с таким же циклом, но включенным в жесткую бициклическую систему, обеспечивающую копланарность трех последовательно расположенных связей C—C. В ряде работ рентгенографически исследованы возможные изомеры гидрированных триптиценов (XLIV) и (XLV) [132—137]. Все *цис*-сочлененные циклы имеют конформацию ванны, что обусловлено необходимостью оптимального совмещения «жесткой» и «подвижной» половин кольца.

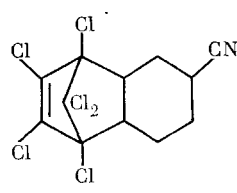
Если рассматривать вклады различных энергетических составляющих, то *цис-цис-цис*-форма (три ванны) проигрывает по сравнению с *транс-транс-транс*-формой (три кресла) по торсионной энергии ~10 ккал/моль, но зато выигрывает ту же энергию за счет байеровского напряжения, так что общая дестабилизация молекулы при конформации «три ванны» не превышает 2,5 ккал/моль [136]. Формы ванны в (XLV) несколько искажены: циклические двугранные углы общих связей достигают 17° при очень малом барьере инверсии между двумя направлениями скручивания.



(XLIV)



(XLV)



(XLVI)

Обнаружение устойчивости конформации ванны классического циклогексанового кольца является существенным достижением в развитии конформационного анализа, поскольку заставляет по-новому взглянуть на структуру многих соединений. Уместно вспомнить, что предпочтительность конформации ванны перед полукреслом показана при расчете инверсии циклогексана [138].

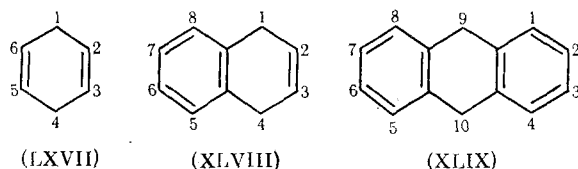
Связи C—C, принадлежащие бициклической системе в (XLIV), (XLV), занимают в циклогексановом кольце экваториальные положения, что вполне понятно с точки зрения стерических факторов, хотя и противоречит некоторым приведенным выше данным для связей трех-, четырех- и пятичленных циклов.

Замещенные производные почти не исследованы. Методом дипольных моментов определена структура изомерных цианидов (XLVI) с *цис*- и *транс*-расположением цианогруппы и бициклической системы [139].

IV. 1,4-ДИПЛАНАРНЫЕ ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ

1. 1,4-Дигидроароматические соединения

Рассматриваемый ряд включает три основных типа молекул — 1,4-циклогексадиен (XLVII), 1,4-дигидронафталин (XLVIII) и 9,10-дигидроантрацен (XLIX).



Единственная возможность изменения конформации — перегиб молекулы по линии C(1)—C(4)—C(9)—C(10)), так что цикл всегда имеет конформацию ванны, описываемую углом θ между плоскостями π -систем (рис. 4).

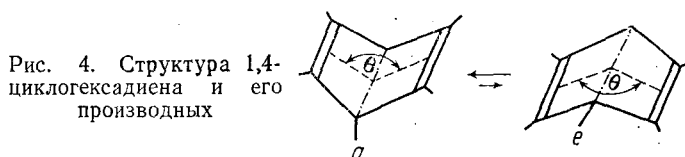
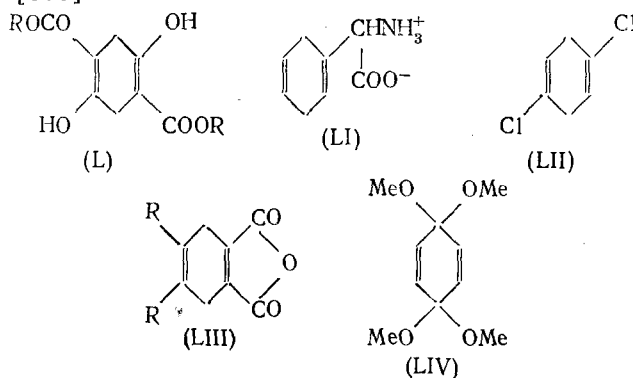


Рис. 4. Структура 1,4-циклогексадиена и его производных

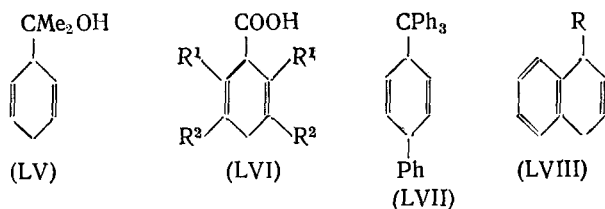
а) 1,4-Циклогексадиен и его производные

О плоской структуре молекулы соединения (XLVII) свидетельствуют данные колебательной спектроскопии [140—143], вращательной спектроскопии [144], газовой электронографии [145], спектроскопии ЯМР (в нематическом растворителе) [146], причем потенциальная яма очень плоская [143], так что эффективный угол θ равен 167° [147]. Поэтому, видимо, было сделано заключение о непланарности молекулы 1,4-циклогексадиена [148]. Теоретические расчеты различными методами подтвердили плоскую структуру (XLVII) [23, 36, 149—154]. Даже если вычисления указывали на наличие энергетического барьера при $\theta=180^\circ$, высота его получалась всего лишь $\sim 0,1$ ккал/моль [155].

Заместители у олефиновых атомов не влияют на конформацию цикла, что было установлено при рентгенографическом исследовании соединений (L) и (LI) [24, 25], хотя физические свойства в растворах таких соединений, как (LII) и (LIII) указывают на значительный изгиб молекул, который, возможно, является эффективным [156, 157]. Плоскими являются также 1,1-дизамещенные производные, так как изгиб увеличивает $A^{1,2}$ -напряжение. Примером может служить дикеталь хинона (LIV) [158].



Очень интересны конформации 1-замещенных циклогексадиенов. При не очень объемистых заместителях спектры ЯМР свидетельствуют о планарности цикла [159—161]. По мере увеличения объема заместителя возрастает $A^{1,2}$ -напряжение, так что для (LV) обнаружена конформация псевдоаксиальной ванны [162]. Влияние заместителя на конформацию цикла отражается в результатах расчета [150]: по мере увеличения объема 1-заместителя угол θ изменяется от 180° до 160° для *трет*-бутилциклогексадиена; псевдоэкваториальным ориентациям вообще не соответствуют энергетические минимумы.



Равным образом $A^{1,2}$ -напряжение усиливается при введении заместителей к ближайшим sp^2 -атомам [163]. В частности, в молекуле (LVI) цикл практически планарен при $R^1=H$, $R^2=Me$, но при $R^1=Me$, $R^2=H$ он изогнут на $8,4^\circ$ [164].

1,4-Дизамещенные производные при *транс*-конфигурации имеют плоское кольцо (см. данные в [25]), или же псевдоаксиальное положение занимает больший заместитель, как в (LVII) [165]. Интересно, что *цис*-изомер не диаксиален, как можно было ожидать, а диэкваториален [166]: отклонение в противоположную сторону не изменило бы заметно величину $A^{1,2}$ -напряжения, но привело бы к появлению прау-взаимодействия.

б) 1,4-Дигидронафталины

Конденсация 1,4-циклогексадиена с ароматическим циклом увеличивает $A^{1,2}$ -напряжение; кроме того, понижаются торсионные барьеры связей $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ [23]; все это ведет к увеличению конформационной подвижности. Хотя расчеты предсказали плоскую структуру (LVIII) при $R=H$ [150, 151], эксперимент показал некоторую, хотя и небольшую, изогнутость молекулы [167]. Заместители в положении 1 обычно псевдоаксиальны [161, 168—170]. Угол θ зависит от объема заместителя [171], а при объемистом *трет*-бутильном заместителе возможно вообще изменение формы цикла [172]; расчет, однако, для всех 1-алкилдигидронафталинов дает конформацию ванны, с тем лишь различием, что *трет*-бутильной группе соответствуют два минимума энергии, которым отвечают углы $\theta=132^\circ$ (e') или 149° (a') [150].

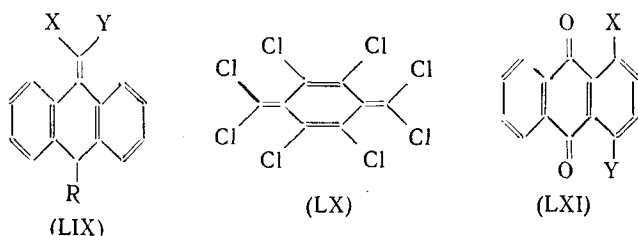
в) Система 9,10-дигидроантрацена

Многочисленные рентгенографические данные свидетельствуют о значительной изогнутости молекул 9,10-дигидроантрацена (XLIX) и его производных [24, 25], которая, кстати, плохо описывается теоретически [150, 154]. Из двух связей атома в положении 9(10) преимущественно псевдоаксиальна несущая больший заместитель [161, 173], причем возможно равновесие двух форм [174]. Поведение 9-алкилдигидроантраценов хорошо объясняется расчетом [150].

транс-9,10-Дизамещенные дигидроантрацены скорее всего планарны, а при очень объемистых заместителях возможно искажение цикла [175]; конечно, если заместители различны, конформация определяется большим из них. Планарен центральный цикл также в симметричных 9,9,10,10-тетразамещенных и бензконденсированных соединениях (см. [24]). *цис*-Конфигурация 9,10-заместителей обеспечивает возможность осуществления энергетически выгодной диаксиальной конформации. Действительно, она обнаружена для ряда диалкил- [25, 175] и

бис(триметилсилил)производных [176]. Величина угла θ практически постоянна, она колеблется в пределах 150—155,7°. Такая же конформация сохраняется в растворах [177].

Особую группу составляют стерически перегруженные молекулы типа (LIX) с sp^2 -атомом в положении 9. В них действует чрезвычайно сильное 1,3-аллильное ($A^{1,3}$) напряжение [1] между заместителями в метиленовой группе и ближайшими атомами водорода гидроантраценовой системы. Поэтому молекула приобретает конформацию ванны, хотя стерически незатрудненные соединения такого типа планарны [178]. Заместитель R в положении 10 приобретает псевдоаксиальную ориентацию [179]. $A^{1,3}$ -Взаимодействие настолько дестабилизирует плоскую структуру, что высота барьеров инверсии превышает 15 ккал/моль [178—180], если X, Y \neq H или при незамещенной метиленовой группе и атомах хлора в положениях 1 и 8. Даже при хиноидной структуре возможно нарушение планарности вследствие стерической перегруженности. Так, (LX) имеет ярко выраженную конформацию ванны с углом между направлениями экзоциклических двойных связей $\sim 110^\circ$ [181].

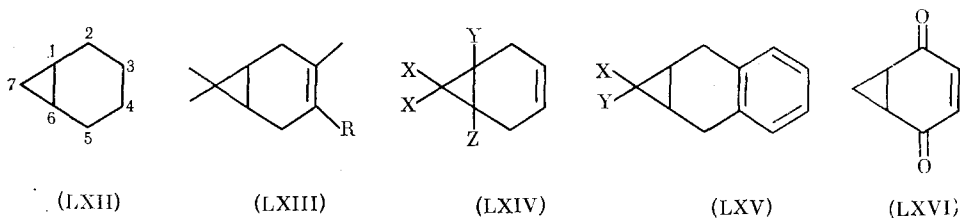


Даже молекулы соединений ароматического ряда, например, антрахиноны (LXI), могут быть неплоскими вследствие стерической перегруженности. Для изгиба цикла нужно не меньше двух заместителей в положениях 1,4 или 1,8. Например, молекула 1,8-дихлорантрахинона перегнута по линии C(9)—C(10), $\theta = 168^\circ$ [182]. Степень некопланарности еще больше, если X — атом азота, входящий в 1,2-конденсированный ароматический гетероцикл: атомы в положениях 9 и 10 могут выходить из плоскости на 0,2—0,4 Å [183, 184].

2. Бицикло[4, 1, 0]гепт-3-ен и его аналоги

а) Бициклогептены и эпоксициклогексены

При конденсации циклогексенового кольца с трехчленным в положении 4,5 возможны две различные конформации ванны, *син*- и *анти*- (рис. 5). Бицикло[4, 1, 0]гепт-3-ен (норкарен) (LXII) и его гомологи существуют в форме *син*-ванны [185], так же как и карен-3 (LXIII), R=H, структура которого определена наиболее надежно методами газовой электронографии [186], ЯМР-спектроскопии [187, 188] и эффекта Керра [189]. Угол θ равен 165° [82]. В работе [187] указывалось на возможность участия в равновесии *анти*-формы в количестве 5—10% ($\Delta G = 1,48$ ккал/моль). Еще ближе к плоской структура 4-метилкарена (LXIII), R=Me $\theta = 172^\circ$ [190]. В качестве стабилизирующего *син*-форму фактора предполагались стерические взаимодействия [187], но расчеты [189, 191] указали на определяющую роль торсионного члена.



Данные для норкаренов с полярными заместителями в циклопропановом кольце противоречивы. 7,7-Дигалогенпроизводные существуют в конформации *син*-ванны, $\theta \sim 165^\circ$ [192]. Спектры ЯМР полигалогенированных соединений (LXIV), X, Y, Z=F, Cl, Br, указывали на *анти*-структуру [193]. Столь же противоречивы результаты, полученные для производных тетралина (LXV). Если в *син*-7-положении нет заместителя, реализуется конформация *син*-ванны [191, 194]. Но для молекул с дихлор- и бидибромциклопропановыми фрагментами с помощью различных методов установлена *анти*-структура, причем $\theta = 222^\circ$ [191, 195].

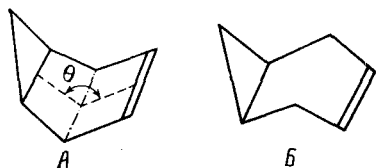
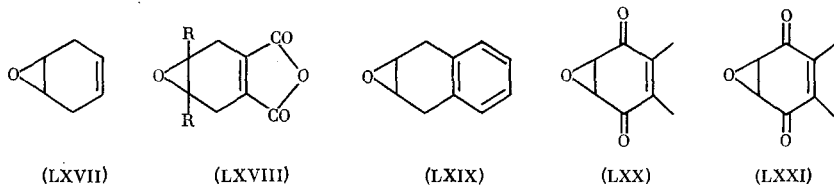


Рис. 5. Возможные конформации бицикло[4, 1, 0]гепт-3-енов; А — *син*-, Б — *анти*-форма

Введение карбонильных групп в положения 2,5 (LXVI) создает возможность сопряжения, уплощающего цикл. С другой стороны, минимум торсионной энергии сохраняет свое положение, так как выгодно заслонение карбонильных групп и связей $C_{\text{цикл}}-H$. Поэтому для соединений типа (LXVI) в кристаллах (см. [24, 25]) и в растворах [196] реализуются *син*-конформации. Угол изгиба сохраняется таким же, как в аналогах без карбонильных групп; следовательно, определяющим является торсионный член.

Кислородный аналог норкарена — 7-оксабицикло[4, 1, 0]гепт-3-ен (LXVII) изучен довольно подробно в газовой фазе [197, 198]. Молекула имеет конформацию *син*-ванны с углом $\theta = 160^\circ$ [197]. Конформация *анти*-ванны по данным [198] имеет энергию, большую на 2,33 ккал/моль, т. е. практически не участвует в равновесии; разделяющий две формы энергетический барьер равен всего лишь 2,81 ккал/моль. Достаточно выраженной конформацией *син*-ванны обладает соединение (LXVIII), хотя в ней диполи направлены в одну сторону [157]. При переходе к тетралиновому аналогу (LXIX), как и в случае (LXV), происходит обращение конформации, и стабильной становится *анти*-ванна с тем же самым углом изгиба 219° [196].



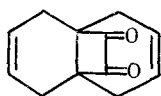
Теоретический расчет [191] предсказал стабильность *анти*-ванны для 7,7-дигалогенпроизводных вследствие отталкивания π -систем и электронных пар *син*-галогенов. Однако к настоящему времени эта конформация надежно установлена только для бензпроизводных, причем циклогексеновые аналоги (LXIV), Y=Z=H, и (LXVII) существуют в *син*-форме.

Введение карбонилсодержащих групп дополнительно стабилизирует конформацию *син*-ванны не только за счет уменьшения торсионной энергии, но и за счет наимыгоднейшей ориентации диполей [199]. Неудивительно, что эта конформация свойственна окисям хинонов (LXX) [196, 199] и оксикетонам (LXXI) [24, 200].

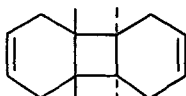
б) Производные бицикло[4, 2, 0]окт-3-ена

Необходимая для закрепления трех связей циклогексанового кольца планарность *цис*-конденсированного с ним четырехчленного цикла проявляется далеко не всегда; даже циклобутеновый фрагмент в ряде случаев сильно изогнут (см. [24]). Плоским является 1,2-циклобутандионное кольцо, в силу чего молекула (LXXII) в кристалле имеет циклогексеновые кольца в конформации *син*-ванны. Аксиальное положение при этом занимает четырехчленный цикл, а связи второго циклогексенового

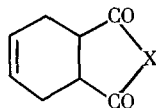
кольца — экваториальное [201]. Спектральные данные [202] позволяют сделать такое же заключение для растворов.



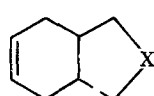
(LXXII)



(LXXIII)



(LXXIV)



(LXXV)

Циклобутановое кольцо проявляет планаризирующие свойства в полициклических молекулах со скелетом (LXXIII) (но не во всех случаях) (см. [25]). Степень изогнутости циклогексенового кольца может быть выше, чем в бициклопентеновом ряду, до $\theta = 142^\circ$.

в) Система бицикло[4, 3, 0]нон-3-ена

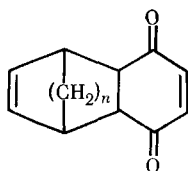
Во всех случаях оказываются плоскими пятичленные ангидридные и имидные циклы, в силу чего производные (LXXIV) существуют в конформации ванны. Неоднократно высказывалось мнение, что это *анти*-ванна, но экспериментальные данные показали, что *син*-форма является преобладающей ($n = 90 \pm 10\%$) в случае ангидридов [203, 204], а имиды (LXXIV), $X = \text{N}^+\text{Ag}$, существуют в виде смеси примерно равных количеств молекул в конформациях *син*- и *анти*-ванны [192].

Спектральные данные, на основании которых можно было бы однозначно судить о равновесии в растворах, появились лишь недавно и дали неоднозначные результаты. Согласно [205], ангидрид (LXXIV) и его гомологи представлены смесями *син*- \rightleftharpoons *анти*-форм в отношении 9:1, в превосходном согласии с результатами [203]; при этом степень изогнутости цикла принималась такой, как найдено при рентгенографическом исследовании циклогексена, *цис*-конденсированного с пятичленным циклом [206]. Исследование температурной зависимости спектров ПМР соединений (LXXIV) в работе [62] подтвердило конформацию *син*-ванны при обычных температурах, но признаки равновесия обнаружены только при нагревании выше 450 К, что должно соответствовать необычно высокому барьеру инверсии.

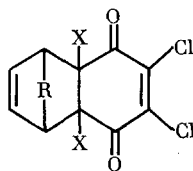
В ряду бициклононен-3 оказывается жестким *цис*-сочленение циклогексенового кольца и насыщенного пятичленного гетероцикла (LXXV). При $X = \text{N}^+\text{Me}_2$ степень изогнутости весьма велика, $\theta = 139,7^\circ$ [206]. Кристаллизуется вещество в форме *анти*-ванны, хотя в растворе по данным ЯМР допустима *син*-форма. Подробное исследование равновесия проведено при $X = \text{O}$ [207], и установлено, что доля молекул в конформации *анти*-ванны составляет 60—80%.

г) Аддукты хинонов с циклическими диенами

Все исследованные соединения с циклогексеновым кольцом, *цис*-конденсированным с бициклической системой, представлены аддуктами диенового синтеза *пара*-хинонов с циклодиенами. В (LXXVI), $n = 1, 2$, циклогексендионное кольцо имеет конформацию *син*-ванны с углом изгиба, близким к каноническому [114, 208]: даже объемистые бициклические системы могут занимать аксиальное положение.



(LXXVI)



(LXXVII)

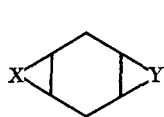
Такая же конформация установлена для аддуктов хинонов с гексахлорциклопентадиеном и даже с антраценом, хотя в последнем случае цикл уплощен [114, 196]. Конформация *син*-ванны отмечена для аддуктов хиноксалиндиона [209].

Аддукты замещенных хинонов типа (LXXVII) кристаллизуются в форме *син*-ванны [210], но в растворе возможно равновесие, так как в ванне и аксиальные, и экваториальные положения заняты связями C—C или C—X [114].

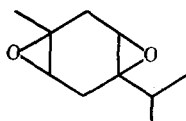
3. 1,4-Дипланарные системы, образуемые конденсацией с двумя циклами

а) Трицикло[5,1,0,0^{3,5}]октаны

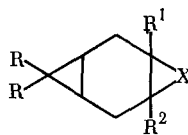
Исследовались в основном *транс*-сочлененные соединения (LXXVIII); для *цис*-измеров (LXXVIII) получены лишь немногие данные.



(LXXVIII)



(LXXIX)



(LXXX)

Для симметричных производных (LXXVIII) основным был вопрос о степени изогнутости центрального цикла. В итоге установлено, что при $X=Y=CCl_2$, CBr_2 , O [211], а также для *транс*-диокси γ-терпинена (LXXIX) [192] угол θ между плоскостями C(1)—C(2)—C(5)—C(6) и C(2)—C(3)—C(4)—C(5) равен $\sim 160^\circ$. Рентгенографическое исследование (LXXX), $R=R'=Me$, $R^2=H$, $X=CBr_2$ показало, однако, что изгиб меняется в пределах $0,5\text{--}6,1^\circ$ [212]; равным образом, аналогичный дихлорид при электрографическом исследовании наилучшим образом описывается плоской структурой [213]. Тем не менее ЯМР-исследование соединений типа (LXXX) продемонстрировало во всех случаях конформационные равновесия, возможные только при достаточной степени изогнутости молекул [214, 215]. Определение структуры оксатрициклооктанов различной степени метилирования, $R=R^2=H$, $R^1=Me$, $R=H$, $R^1=R^2=Me$ [216], $R=R^1=Me$, $R^2=H$ [217], $R=R^1=R^2=Me$ [187], показало, что она зависит от замещения, но центральный цикл всегда существенно неплоский.

В ряду оксидов бицикленов рентгенографические данные получены для соединения (LXXVIII), $X=CBr_2$, $Y=O$, и его 1,6-диметилпроизводного [218]. Получены весьма небольшие углы изгиба цикла — соответственно $7,6^\circ$ и $6,4^\circ$. Однако в растворах полярность и поляризуемость *транс*-оксидов 7,7-дихлор- и 7,7-дибромноркаренов не описываются плоской конформацией, а только равновесной смесью двух форм ванны [208]. Симметризация молекул подобного типа в кристалле встречается довольно часто.

транс-Окись карена-3 (LXXX), $R=R^1=Me$, $R^2=H$, $X=O$, согласно электронографическим данным, имеет псевдоаксиальный циклопропановый фрагмент и псевдоэкваториальное окисное кольцо (рис. 6, *син*-ванна) [219] при $\theta=160^\circ$ [82]. Исследование в растворах методами ЯМР [220—222] и эффекта Керра [223] обнаружило конформационное равновесие с преобладанием (2:1) *син*-ванны [223]. Таково же соотношение конформеров в случае (LXXX), $R=R^1=Me$, $R^2=COMe$, $X=O$ [224]. Равновесия в растворах найдены для ряда гомологов окиси карена-3, причем соотношение форм зависит от степени метилирования [190, 225—227], а также для *транс*-тиоокиси карена-3 (LXXX), $R=R^1=Me$, $R^2=H$, $X=S$ [228]. Единственным исключением является работа [218], где спектры ЯМР *транс*-оксидов норкарена (LXXVIII), $X=CH_2$, $Y=O$ и его 7,7-диметилпроизводного интерпретированы как свидетельство плоской структуры центрального цикла.

цис-Изомеры соединений (LXXVIII) могут существовать в *анти-анти*-или *син-син*-конформациях (рис. 6), которые существенно различны. *анти-анти*-Конформация дважды дестабилизирована торсионными взаимодействиями, зато для *син-син*-конформера можно ожидать сильных взаимодействий между грехчленными циклами, особенно если они полярны или несут объемистые заместители. Исследования *цис*-окиси карена-3 (LXXX), $R=R^1=Me$, $R^2=H$, $X=O$, различными методами обнаружили реализацию *син-син*-ванны с $\theta=160^\circ$ [219, 223, 229], так же как для различных гомологов [226, 227] и *цис*-тиоокиси карена-3 [228]. Дипольный момент *цис*-диокиси γ -терпинена (LXXIX) указывает на параллельную или близкую к ней ориентацию оксиановых циклов, что возможно только в случае конформации *син-син*-ванны [192]. Лишь некоторые исследования методом ЯМР привели к неоднозначным выводам о возможности или даже большей стабильности *анти-анти*-формы или о плоской структуре [218, 221, 222, 225, 228].

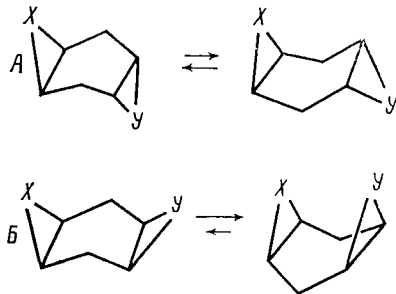
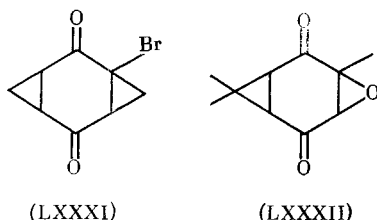


Рис. 6. Конформации 1,4-дипланных трициклических систем при *транс*- (А) и *цис*- (Б) конфигурации

Кетоны трициклопропанового ряда, исследованные с конформационной точки зрения, имеют *транс*-расположение двух трехчленных циклов. Почти симметричная молекула (LXXXI) в кристалле имеет практически плоский шестичленный цикл, $\theta=175^\circ$ [230].

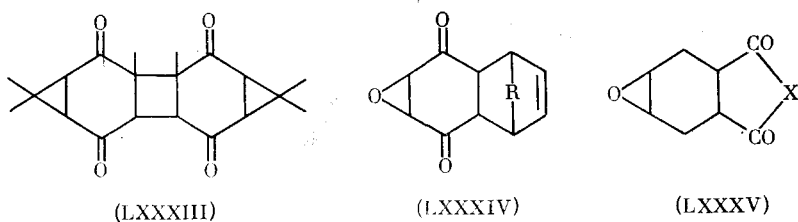


Если один из циклов окисный, как в (LXXXII), именно он имеет псевдоаксиальную ориентацию с благоприятным направлением диполей карбонильных групп и окисного цикла [196].

б) Конформация циклогексанового кольца в некоторых полициклических системах

Число структур, которые могут образоваться при 1,4-конденсации циклогексанового кольца с различными жесткими фрагментами, очень велико; данные имеются лишь для нескольких типов соединений.

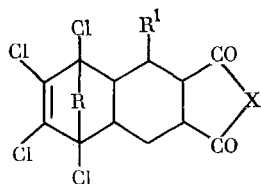
Если один из планаризующих фрагментов — трехчленный цикл, он занимает псевдоаксиальное положение, т. е. по отношению к нему циклогексановое кольцо имеет конформацию *син*-ванны, вследствие указанных выше причин. Такова структура (LXXXIII) в кристалле (см. [25]), окисей (LXXXIV) в растворах [114, 231]. Угол изгиба молекулы (LXXXIV) равен $\sim 150^\circ$.



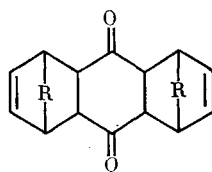
Окиси ангидридов и имидов циклогексендикарбоновых кислот имеют *цис*-конфигурацию и существуют в форме *син-син*-ванны [192, 203], как

и *цис*-трициклооктановые соединения, хотя стабилизирующая роль торсионных взаимодействий по сравнению с (LXXVIII) уменьшается вдвое, а электростатические взаимодействия явно неблагоприятны. Простого объяснения эти факты не имеют и должны быть квалифицированы как проявление специфического конформационного эффекта (панголин-эффект).

В полициклических ангидридах и имидах типа (LXXXVI), $R = CCl_2$, CO , $X = O$, NAg , $R' = H$, Me , циклогексановое кольцо имеет конформацию *син*-ванны по отношению к пятичленному циклу, так что более объемистая мостиковая система занимает экваториальные положения [232, 233].



(LXXXVI)



(LXXXVII)

Исключения из этого правила обуславливаются экваториальностью *транс*-ориентированного по отношению к пятичленному циклу заместителя R' .

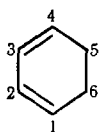
Бис-аддукт хинона и цикlopentadiена (LXXXVII), $R = CH_2$, [234] и его тетрагидропроизводное [235] исследованы рентгенографически. В первом случае карбонильные углероды выведены из плоскости sp^3 -атомов центрального цикла на 0,37 Å, что соответствует классической конформации ванны; в [235] получена планарная структура. Это показывает, какой сильный конформационный эффект могут производить небольшие изменения кристаллической решетки. В растворах молекулы имеют конформацию ванны [208], инвертирующей с большой скоростью [236].

V. 1,3-ДИПЛАНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

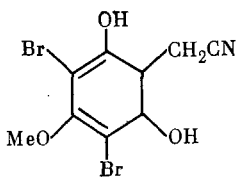
1. 1,3-Циклогексадиен и его аналоги

а) Конформация цикла

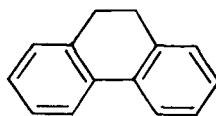
Если две планарные системы в цикле имеют общую связь, единственной возможностью конформационного движения является вращение вокруг этой связи ($C(2) - C(3)$ в 1,3-циклогексадиене (LXXXVIII)) до тех пор, пока расстояние между атомами $C(5)$ и $C(6)$ не станет равным длине связи $C - C$.



(LXXXVIII)



(LXXXIX)



(XC)

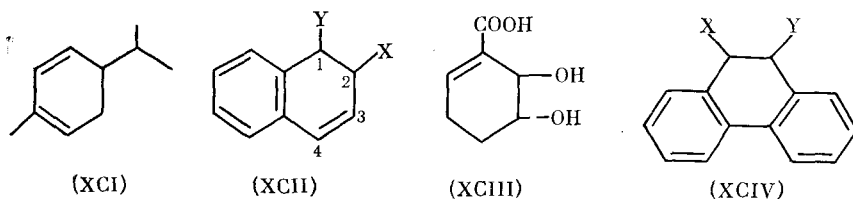
В молекуле (LXXXVIII) угол ω между плоскостями двойных связей по электронографическим данным равен 17° [237], $17,96^\circ$ [238] или $18,34^\circ$ [148]. Микроволновое исследование дало значение $17,5^\circ$ [239]. Спектроскопические данные подтверждают симметрию C_2 [142, 240]. Две зеркально-изомерные формы разделены довольно высоким барьером инверсии, равным 3,15 ккал/моль [142], хотя переход обеспечивается вращением всего на 35° . Теоретические расчеты хорошо воспроизводят высоту барьера и положение минимумов потенциальной энергии ($\omega = 17 - 18^\circ$) [148, 149, 155]; интересно, что этот же угол получен при анализе моде-

ли Дрейдинга [241]. Рентгенографическое исследование соединения (LXXXIX) дало угол $17,3^\circ$ [242]; в полициклических системах он может уменьшаться до 15° в стероидах, 14° в глиотоксине, $11,8^\circ$ и $9,1^\circ$ в левопимаровой кислоте [24, 25].

Для 9,10-дигидрофенантренового фрагмента (XC) расчет дал почти то же, что и для 1,3-циклогексадиена, значение $\omega = 15,3^\circ$ [243]. В кристаллической фазе для дигидрофенантренов [244, 245], их бензопроизводных [25], аналогов с гетероароматическими циклами [246, 247] найденные значения ω меняются в интервале $9,3\text{—}21^\circ$. Таким образом, 1,3-циклогексадиеновая система проявляет уникальное конформационное постоянство, связанное с жесткими условиями ее построения.

б) Конформация заместителей в положениях 5(6)

Оба sp^3 -атома являются аллильными, поэтому для них характерна псевдоаксиальная ориентация заместителей. Для фелландрена (XCI) предпочтительна именно такая ориентация изопропильной группы [248, 249], $\Delta G = -0,42$ ккал/моль [249].



Сравнение в ряду 5-алкилпроизводных проведено косвенным методом — по соотношению продуктов раскрытия цикла; получилось псевдоаксиальное положение энергетически выгоднее на величину от 0,24 ккал/моль для метила до 2,98 ккал/моль для *трет*-бутила [250]. В расчете [153] для 5-метила предсказана большая стабильность псевдоэкваториальной формы, но всего лишь на 0,025 ккал/моль. Две возможные ориентации таких заместителей, как фтор, циано- и нитрогруппа также почти равноценны, и лишь для гидроксила и аминогруппы заметна предпочтительность псевдоаксиального положения, $\Delta G \sim -0,6$ ккал/моль.

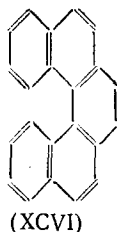
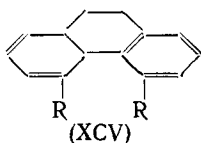
Заместители в положении 2 в случае 1,2-дигидронафталиновой системы (XCII), $X = \text{COR}$, $Y = \text{H}$, ведут себя так же: для карбонильных функциональных групп $\Delta G = -0,6 \pm 0,1$ ккал/моль, для хлора две ориентации энергетически эквивалентны [251]. Напротив, заместители в бензильном положении 1 в молекуле (XCII), $X = \text{H}$, $Y = \text{COR}$, значительно более аксиальны [252—253] вследствие $A^{1,3}$ -напряжения. Так же и *транс*-1,2-дизамещенные дигидронафталины предпочтительно диаксиальны, а введение еще заместителя к атому в положении 8 делает эту форму анакомерной [253—256]. *транс*-5,6-Производные 1,3-циклогексадиена почти не исследованы. Обнаружено лишь, что для диоксидигидробензойной кислоты (XCIII) резко меняется конформационный состав в зависимости от растворителя [257].

Заместители у C_{sp^3} -атомов 9,10-дигидрофенантрена (XCIV) также предпочтительно псевдоаксиальны: метил, карбонильные функциональные группы, диметиламиногруппа — на 75—85%, такие объемистые заместители, как *трет*-бутил и триметилсилил — полностью; цианогруппа, как обычно, конформационно индифферентна [258, 259]. *транс*-9,10-Дизамещенные производные диаксиальны [258, 260].

в) Инверсия цикла в 9,10-дигидрофенантренах

Незамещенные соединения с 1,3-циклогексадиеновым фрагментом имеют малые барьеры инверсии [253], в согласии с расчетом [261]. Повышение их до величины, измеримой методом ЯМР, достигается при введении *цис*-заместителей в положения 9 и 10 молекулы дигидрофенантрена (XCIV) [262], как и в ряду циклогексена. Увеличение стерических препятствий в соединениях типа (XCV) и (XCVI) обуславливает воз-

можность разделения конформеров, т. е. барьеры составляют более 20 ккал/моль.



Рацемизация мостиковых дифенилов была предметом многочисленных исследований (см. [259, 263, 264]).

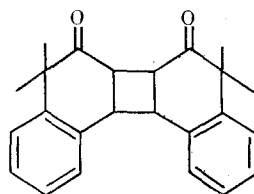
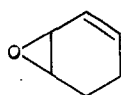
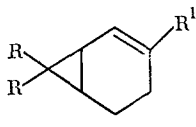
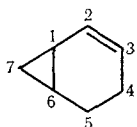
2. Ряд бицикло[4, 1, 0]гепт-2-ена

При введении трехчленного цикла два направления относительного движения планарных группировок становятся неэквивалентными. Атом в положении 4 в системе (XCVII) движется в сторону трехчленного цикла (*син*-) или в противоположную (*анти*-) (рис. 7). Исследование соеди-



Рис. 7. Взаимное расположение связей в молекуле бицикло[4, 1, 0]гепт-2-ена; А — *син*-, Б — *анти*-форма

нения (XCVII) методом газовой электронографии показало, что двугранный угол связи С(1)—С(2) равен $15,4^\circ$, т. е. он почти не меняется по сравнению с 1,3-циклогексадиеном. Отношение *син*- и *анти*-форм равно 3:7. Последняя установлена также для карена-2 (XCVIII), $R = R^1 = \text{Me}$ [265], 7,7-дигалогенпроизводных, $R = \text{Cl}, \text{Br}$, $R^1 = \text{H}$ [266]. Противоположное заключение о стабильности *син*-ванны сделано на основании ЯМР-спектра для $R = \text{H}$, $R^1 = \text{Me}$ [267].



(XCVII)

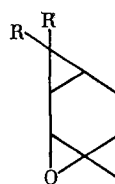
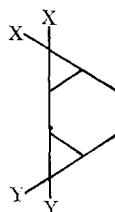
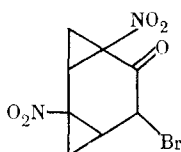
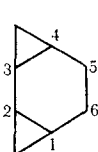
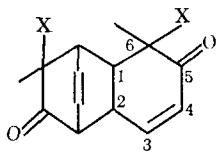
(XCVIII)

(XCIX)

(C)

Для 7-оксапроизводного (XCIX) исследована кривая потенциальной энергии внутреннего вращения [198]; она имеет два минимума с разностью энергий 1,09 ккал/моль, также в пользу *анти*-формы. Барьер инверсий такой же, как в циклогексадиене — 3,82 ккал/моль. В некоторых производных обнаружено уплощение цикла [268].

Аналогичную *анти*-конформацию имеет тетралиновый фрагмент в молекуле соединения (C) [269]. Из молекул, содержащих циклогексановое кольцо 1,3-конденсированное с бициклической системой, изучены кетопроизводные (CI).



(CI)

(CII)

(CIII)

(CIV)

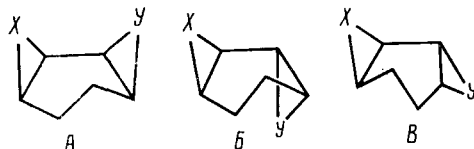
(CV)

По условиям сопряжения они существуют в форме софы с выходом атома С(6) из плоскости кольца на $0,70 \pm 0,13$ Å [270]: исключением является тот изомер, в котором аттрактивные взаимодействия стабилизируют *син*-конформацию [271].

3. Трицикло[5, 1, 0, 0^{2,4}]октан и его гетероаналоги

Как и в случае 1,4-дипланарных аналогов, конформационное поведение трициклических соединений (СII) зависит от конфигурации. В *цис*-изомерах при вращении вокруг связи С(2)—С(3) один из трехчленных циклов приобретает окружение *син*-типа, другой — *анти*-типа (рис. 8).

Рис. 8. Пространственная структура 1,3-дипланарных соединений трициклооктанового ряда; А — *цис*, Б — *транс-син-син*, В — *транс-анти-анти*



Напротив, для *транс*-изомера две конформации различаются. Электронографическое исследование двух изомеров соединения (СII) дало угол $\omega = 17,87\text{—}18,20^\circ$ (*цис*-изомер) и $15,75\text{—}16,68^\circ$ (*транс*-изомер) [272]. *транс*-Изомер представлен смесью конформеров, но более устойчивым ($87 \pm 5\%$) оказался, в противоположность (ХСVII), *син-син*-конформер. Очевидно, направление изгиба 1,3-дипланарной системы зависит от очень тонких деталей структуры. Кроме того, *син-син*-форма обнаружена для (СIII) (см. [24]). *син*-Ориентация невозможна для трехчленного цикла с большими заместителями, поэтому для всех соединений (СIV), X, Y = Cl, Br, Me, устойчива *анти-анти*-форма [266]. В этой же форме существует *транс*-окись карена-2 (CV), R = Me, [265]. Удаление *гем*-диметильной группировки приводит к инверсии в ту же *син-син*-форму, что и для *транс*-(СII) [226].

цис-Изомеры почти не исследованы. В *цис*-диоксиях терпенового ряда сохраняется угол $\omega = 15\text{—}16^\circ$ (см. [25]). Если циклы различны, как в *цис*-окиси норкарена-2 (CV), R = H, то наиболее устойчива *син*-конформация по отношению к атому кислорода, имеющему меньшие стерические требования, чем метиленовая группа [226, 267].

* * *

Рассмотренные данные показывают, что шестичленные углеродные циклы с планарными группировками атомов, несмотря на большое разнообразие их структур, характеризуются некоторыми общими чертами конформационного строения. К ним относится склонность циклогексанового кольца при конденсации с жесткими циклами принимать конформацию ванны, которая может быть обусловлена торсионными или электростатическими факторами (*син*-ванна бицикло[4,1,0]гептановых систем), стерическими взаимодействиями (*анти*-ванна полизамещенных бициклогептанов), условиями замыкания цикла, как в пергидротриптиценах. Затем необходимо отметить относительную устойчивость аксиальных и псевдоаксиальных положений заместителей, включая связи, принадлежащие планаризирующим циклическим группировкам. Предпочтительность псевдоаксиальной ориентации конденсированных трехчленных циклов обуславливает стабильность *син*-конформеров даже при наличии сильных пространственных затруднений.

Степень изученности рассмотренных типов соединений с конформационной точки зрения далеко не одинакова; в ряде случаев еще невозможно говорить о строгих закономерностях. Однако интерес к конформационным исследованиям в этой области, включая анализ стереохимии реакций, позволяет надеяться на достижение в ближайшее время значительных успехов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson F. Chem. Rev., 1968, v. 68, p. 375.
2. Иванова Т. М., Кугатова-Шемякина Г. П. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1095.
3. Rabideau P. W. Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 141.
4. Cristol S. J. Ibid., 1971, v. 4, p. 393.
5. Клайн В. В кн.: Успехи стереохимии./Под ред. В. Клайна, П. де ла Мара. М.: Госхимиздат, 1961, с. 98.
6. Иллис Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ, М.: Мир, 1969.
7. Наумов В. А., Беззубов В. М. Ж. структур. химии, 1967, т. 8, с. 530.
8. Наумов В. А., Дашевский В. Г., Заринов Н. М. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 604.
9. Наумов В. А., Дашевский В. Г., Заринов Н. М. Ж. структур. химии, 1970, т. 11, с. 793.
10. Chiang J. F., Bauer S. H. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1898.
11. Geise H. J., Buys H. R. Rec. trav. chim., 1970, v. 89, p. 1147.
12. Ogata T., Kozima K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 1263.
13. Scharpen L.-R. H., Wollrab J. E., Ames D. P. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 2368.
14. Buys H. R. Rec. trav. chim., 1969, v. 88, p. 1003.
15. Corey E. J., Sneen R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2505.
16. Bucourt R. Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 2080.
17. Bucourt R., Hainaut D. Compt. rend., 1964, t. 258, p. 3305.
18. Bucourt R., Hainaut D. Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1366.
19. Bucourt R., Hainaut D. Ibid., 1967, p. 4562.
20. Favini G., Buemi G., Raimondi M. J. Molec. Struct., 1968, v. 2, p. 137.
21. Allinger N. L., Hirsch J. A., Miller M. A., Tyminski I. J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5773.
22. Dashevsky V. G., Lugovskoy A. A. J. Molec. Struct., 1972, v. 12, p. 39.
23. Ermer O., Lifson S. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 96, p. 4121.
24. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970. М.: Наука, 1980.
25. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971—1973. М.: Наука, 1982.
26. Buys H. R., Leeuwestein C. H., Havinga E. Rec. trav. chim., 1969, v. 88, p. 1233.
27. Robinson M. J. T. Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 2475.
28. Viani R., Lapasset J. Acta Cryst., 1978, v. B. 34, p. 1195.
29. Viani R., Lapasset J., Aycard J.-P., Bodot H. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 899.
30. Semmingsen D. Acta Chem. Scand., 1974, v. B28, p. 169.
31. Singh I., Calvo C. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 1046.
32. Gatto K., Reinheimer J. D., Shafer K., Gerig J. T. Org. Magn. Res., 1974, v. 6, p. 577.
33. Anet F. A. L., Haq M. Z. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3147.
34. Durig J. R., Carter R. O., Carreira L. A. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3098.
35. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
36. Allinger N. L., Sprague J. T. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5734.
37. Crook K. P., Wyn-Jones E. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 660.
38. Jensen F. R., Bushweller C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5774.
39. Bernard M., St-Jacques M. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 2539.
40. Gilboa H., Altman J., Loewenstein A. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6062.
41. Abraham R. J., Gottschalk H., Paulsen H., Thomas W. A. J. Chem. Soc., 1965, p. 6268.
42. Фернандес Гомес Ф., Ульянова О. Д., Пентин Ю. А. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 447.
43. Lu K. C., Chiang R. L., Chiang J. F. J. Molec. Struct., 1980, v. 64, p. 229.
44. Sakashita K. Nippon Kagaku Zasshi, 1959, v. 80, p. 972; С. А., 1960, v. 54, 2008.
45. Фернандес Гомес Ф., Ульянова О. Д., Пентин Ю. А. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1021.
46. Aycard J.-P., Bodot H., Garnier R., Lauricella R., Pouzard G. Org. Magn. Res., 1970, v. 2, p. 7.
47. Зефилов Н. С., Чекулаева В. Н., Белоzerov A. I. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 1997.
48. Анастасьева А. П., Верещагин А. Н., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1485.
49. Фернандес Гомес Ф., Лысенков В. И., Ульянова О. Д., Пентин Ю. А., Бардышев И. И. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2710.
50. Зефилов Н. С., Чекулаева В. Н., Белоzerov A. И. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 630.
51. Кугатова-Шемякина Г. П., Берзин В. Б. Там же, 1971, т. 7, с. 2288.
52. Aycard J. P., Bodot H. Org. Magn. Res., 1975, v. 7, p. 226.
53. Sakashita K. Nippon Kagaku Zasshi, 1953, v. 74, p. 315; С. А., 1954, v. 48, 1087.
54. Sakashita K. Ibid., 1958, v. 79, p. 329; С. А., 1958, v. 52, 10721.
55. Арбузов Б. А., Верещагин А. Н., Ремизов А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1575.
56. Анастасьева А. П., Верещагин А. Н. Там же, 1970, с. 1497.
57. Fujita T. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2471.
58. Арбузов Б. А., Вульфсон С. Г., Тимошева А. П., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1386.
59. Арбузов Б. А., Новикова Л. К., Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г. Там же, 1977, с. 2358.
60. Rickborn B., Lwo S.-Y. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2212.
61. Peters H., Archer R. A., Mosher H. S. Ibid., 1967, v. 32, p. 1382.

62. Одинокоев В. Н., Галеева Р. И., Толстиков Г. А., Спирихин Л. В., Заев Е. Е. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1195.
63. Buys H. R., Leeuwestein C. H., Havinga E. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 845.
64. Зефиоров Н. С., Чекулаева В. Н., Белозеров А. И. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 918.
65. Зефиоров Н. С., Сергеев Н. М., Чекулаева В. Н., Гурвич Л. Г. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, с. 345.
66. Зефиоров Н. С., Викторова Н. М. Ж. орг. химии, 1970, т. 6, с. 1340.
67. Zejirov N. S., Victorova N. M., Knyazev S. P., Sergeyev N. M. Tetrahedron Letters, 1972, p. 1091.
68. Victorova N. M., Knyazev S. P., Zejirov N. S., Gavrilov Yu. D., Nikolaev G. M., Bystrov V. F. Org. Magn. Res., 1974, v. 6, p. 236.
69. Lafrance R., Aycard J.-P., Bodot H. Ibid., 1977, v. 9, p. 253.
70. Sakashita K. Nippon Kagaku Zasshi, 1960, v. 81, p. 49; C. A., 1960, v. 54, 12015.
71. Senda Y., Imaizumi S. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 3813.
72. Lessard J., Tan P. V. M., Martino R., Saunders J. K. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1015.
73. Sakashita K. Nippon Kagaku Zasshi, 1959, v. 80, p. 13; C. A., 1959, v. 53, 6762.
74. Garbisch E. W. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 4249.
75. Bastiansen O., Markali J. Acta Chem. Scand., 1952, v. 6, p. 442.
76. Orloff H. D., Kolka A. J., Calingaert G., Griffing M. E., Kerr E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4243.
77. De la Mare P. B. D., Johnson M. D., Lomas J. S., Sanchez del Olmo V. Chem. Commun., 1965, p. 483.
78. Toromanoff E. Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 2457.
79. Todeschini R., Pitea D., Favini G. J. Molec. Struct., 1981, v. 71, p. 279.
80. Наумов В. А., Беззубов В. М. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 113.
81. Наумов В. А., Беззубов В. М., Заринов Н. М., Дашевский В. Г. Ж. структ. химии, 1970, т. 11, с. 801.
82. Наумов В. А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, с. 2425.
83. Арбузов Б. А., Наумов В. А., Беззубов В. М., Исаева З. Г., Бикбулатова Г. Ш. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 596.
84. Brauer D. J., Krüger C., Roberts P. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, p. 532.
85. Ebbu N., Lapasset J., Pizzala L., Aycard J.-P., Bodot H. Acta Cryst., 1980, v. B36, p. 184.
86. Braun P. B., Hornstra J., Leenhouts J. I. Ibid., 1970, v. 26, p. 352.
87. Бредихин А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КГУ, 1976.
88. Арбузов Б. А., Вульфсон С. Г., Монетина Л. А., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 12, с. 2709.
89. Pizzala L., Aycard J. P., Bodot H. Compt. rend., 1977, t. 285C, p. 9.
90. Аминова Р. М., Самитов Ю. Ю. Теор. эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 326.
91. Шагидуллин Р. Р., Исаева З. Г., Поводырева И. П., Дьяконова Р. Р. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 1349.
92. Pizzala L., Bodot H., Fruchier A. Org. Magn. Res., 1977, v. 9, p. 260.
93. Pizzala L., Bodot H. Compt. rend., 1973, t. 276C, p. 1267.
94. Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, с. 1026.
95. Hall L. D., Pouzard G., Pizzala L., Zahra J. P., Bodot H. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1977, t. 74, p. 790.
96. Арбузов Б. А., Вульфсон С. Г., Тимошева А. П., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1386.
97. Арбузов Б. А., Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г. Там же, 1968, с. 1969.
98. Арбузов Б. А., Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г., Бикбулатова Г. Ш. Там же, 1970, с. 1492.
99. Carson M. S., Cocker W., Grayson D. H., Pratt A. C., Shannon P. V. R. J. Chem. Soc., B, 1968, p. 1136.
100. Cocker W., Pratt A. C., Shannon P. V. R. J. Chem. Soc., C, 1968, p. 484.
101. Арбузов Б. А., Наумов В. А., Исаева З. Г., Дьяконова Р. Р. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 333.
102. Арбузов Б. А., Исаева З. Г., Немировская И. Б., Наумов В. А. Там же, 1971, т. 197, с. 1322.
103. Поводырева И. П., Исаева З. Г., Шагидуллин Р. Р., Дьяконова Р. Р., Бакалейник Г. А. Там же, 1972, т. 207, с. 908.
104. Казакова Э. Х., Филиппова С. В. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980, с. 2781.
105. Арбузов Б. А., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н. Там же, 1971, с. 306.
106. Казакова Э. Х., Суркова Л. Н., Бикеев Ш. С. Там же, 1980, с. 875.
107. Ottar B. Acta Chem. Scand., 1947, v. 1, p. 283.
108. Traetteberg M., Sandnes T. W., Bakken P. J. Molec. Struct., 1980, v. 67, p. 235.
109. Ikeda T., Kewley R., Curl R. F. J. Molec. Spectrosc., 1972, v. 14, p. 459.
110. Зефиоров Н. С., Палюлин В. А., Касьян Л. И., Брускин А. Б. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 224.
111. McPhail A. T., Sim G. A. J. Chem. Soc., B, 1968, p. 962.
112. Арбузов Б. А., Аришинова Р. П., Вульфсон С. Г., Андреева И. С., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1960.
113. Верещагин А. Н., Анастасьева А. П., Арбузов Б. А. Там же, 1971, с. 1420.
114. Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г., Панфилова Л. С., Соловьев А. А., Арбузов Б. А. Там же, 1972, с. 1575.
115. Berti G., Macchia B., Macchia F. Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 1755.

116. Pizzala L., Aycard J.-P., Bodot H. J. *Molec. Struct.*, 1977, v. 39, p. 67.
117. Верещагин А. Н., Анастасьева А. П., Арбузов Б. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1971, с. 752.
118. Tadwalkar V. R., Narayanaswamy M., Rao A. S. *Indian J. Chem.*, 1971, v. 9, p. 1223.
119. Watanabe S., Suga T., Shishibori T., Matsuura T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, v. 44, p. 204.
120. Jackson W. R., Zurqiyah A. J. *Chem. Soc., B*, 1966, p. 49.
121. Kewley R. *Canad. J. Chem.*, 1973, v. 51, p. 529.
122. Utsumi-Oda K., Koyama H. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, p. 1866.
123. Koyama H., Nakai H. *Ibid.*, 1977, p. 741.
124. Trejfonas L. M., Majeste R. J. *Heterocycl. Chem.*, 1965, v. 2, p. 80.
125. Mison P., Chaabouni R., Diab Y., Laurent A., Martino R., Lopez A., Wehrli F. W., Wirthlin T. *Org. Magn. Res.*, 1976, v. 8, p. 90.
126. Phillips S. E. V., Trotter J. *Acta Cryst.*, 1977, v. B33, p. 984, 991.
127. Ljungström E. *Acta Chem. Scand.*, 1975, v. B29, p. 1071.
128. Courtois A., Protas J., Guillaumet G., Caubere P. *Compt. rend.*, 1973, t. 276C, p. 407.
129. Courtois A., Protas J., Mourad M. S., Caubere P. *Acta Cryst.*, 1975, v. B31, p. 1907; 1977, v. B33, p. 208.
130. Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г., Соловьев А. А., Арбузов Б. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, с. 1639.
131. Werner H., Zschunke A., Mann G., Kleinpeter E. *Org. Magn. Res.*, 1975, v. 7, p. 478.
132. Albinati A., Bruckner S., Allegra G. *Izv. Jugosl. cent. kristallogr.*, 1976, 2, Dod., S. 110.
133. Bruckner S., Albinati A., Allegra G. *Ibid.*, 1976, 2, Dod., S. 113.
134. Bruckner S., Allegra G. *Ibid.*, 1976, 2, Dod., S. 116.
135. Albinati A., Bruckner S., Allegra G. *Acta Cryst.*, 1977, v. B33, p. 229; 1978, v. B34, p. 501.
136. Bruckner S., Allegra G., Albinati A., Farina M. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1980, p. 523.
137. Farina M., Morandi C., Mantica E., Botta D. J. *Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 2399.
138. Hendrickson J. B. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 4537.
139. Салахов М. С., Гусейнов М. М., Поладов П. М., Алекперов Н. А., Тимошева А. П., Багиров Э. М. *Ж. орг. химии*, 1976, т. 12, с. 988.
140. Gerding H., Haak F. A. *Rec. trav. chim.*, 1949, v. 68, p. 293.
141. Stidham H. D. *Spectrochim. Acta*, 1965, v. 21, p. 23.
142. Carreira L. A., Carter R. O., Durig J. R. J. *Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 812.
143. Laane J., Lord R. C. J. *Molec. Spectrosc.*, 1971, v. 39, p. 340.
144. Monostori B. J., Weber A. *Ibid.*, 1964, v. 12, p. 129.
145. Dallinga G., Toneman L. H. J. *Molec. Struct.*, 1967, v. 1, p. 117.
146. Buckingham A. D., Burnelle E. E., de Lange C. A. *Mol. Phys.*, 1969, v. 16, p. 521.
147. Grossel M. C., Perkins M. J. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1975, p. 1544.
148. Oberhammer H., Bauer S. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 10.
149. Favini G., Zuccarello F., Buemi G. J. *Molec. Struct.*, 1969, v. 3, p. 385.
150. Raber D. J., Hardee L. E., Rabideau P. W., Lipkowitz K. B. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 2843.
151. Ahlgren G., Akermark B., Backvall J. E. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3501.
152. Saeboe S., Boggs J. E. J. *Molec. Struct.*, 1981, v. 73, p. 137.
153. Birch A. J., Hinde A. L., Radom L. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 284.
154. Lipkowitz K. B., Rabideau P. W., Raber D. J., Hardee L. E., Schleyer P. R., Kos A. J., Kahn R. A. J. *Org. Chem.*, 1982, v. 47, p. 1002.
155. Дашевский В. Г., Наумов В. А., Заринов Н. М. *Ж. структ. химии*, 1970, т. 11, с. 746.
156. Miyagawa I., Morino Y., Riemschneider R. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1954, v. 27, p. 177.
157. Арбузов Б. А., Новикова Л. К., Верещагин А. Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, с. 1904.
158. Liebich R. W., Yvon K., Margeretha P. *Acta Cryst.*, 1976, v. B32, p. 269.
159. Paschal J. W., Rabideau P. W. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 272.
160. Rabideau P. W., Paschal J. W., Patterson L. E. *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 5700.
161. Marshall J. L., Faehl L. G., McDaniel C. R., Ledford N. D. *Ibid.*, 1977, v. 99, p. 321.
162. Rabideau P. W., Wetzel D. M., Paschal J. W. J. *Org. Chem.*, 1982, v. 47, p. 3993.
163. Rabideau P. W., Paschal J. W., Marshall J. L. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977, p. 842.
164. Grossel M. C., Cheetham A. K., James D., Newsam J. M. *Ibid.*, 1980, p. 471.
165. Grossel M. C., Cheetham A. K., Newsam J. M. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 5229.
166. Grossel M. C., Cheetham A. K., Hope D. A. O., Lam K. P., Perkins M. J. *Ibid.*, 1979, p. 1351.
167. Grossel M. C. *Ibid.*, 1980, v. 21, p. 1075.
168. Marshall J. L., Folsom J. K. J. *Org. Chem.*, 1971, v. 36, p. 2011.
169. Marshall J. L., Ohrig A., Jenkins P. N. *Ibid.*, 1972, v. 37, p. 1863.
170. Cheetham A. K., Grossel M. C., James D. *Ibid.*, 1982, v. 47, p. 566.
171. Rabideau P. W., Burkholder E. G., Yates M. J., Paschal J. W. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 3596.
172. Holy N. L., Vail H. P., Nejad A.-H., Huang S.-J., Marshall J. L., Saracoglu O., McDaniel C. R. J. *Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 4271.
173. Miller B., Marheuka V. C. *Tetrahedron Letters*, 1981, v. 22, p. 895.
174. Brinkmann A. W., Gordon M., Havey R. G., Rabideau P. W., Stothers J. B., Ternay A. L. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 5912.

175. *Chu S. S. C., Chung B.* Acta Cryst., 1976, v. B32, p. 836.
176. *Leroy F., Courseille C., Daney M., Bouas-Laurent H.* Acta Cryst., 1976, v. B32, p. 2792.
177. *Rabideau P. W., Paschal J. W.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5801.
178. *Curtin D. Y., Carlson C. G., McCarthy C. G.* Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 565.
179. *Cho H., Harvey R. G., Rabideau P. W.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1140.
180. *Holubec Z. M., Jonas J.* Ibid., 1968, v. 90, p. 5986.
181. *Gali S., Miravittles C., Font-Altaba M.* Acta Cryst., 1976, v. B32, p. 3112.
182. *Михно О. А., Ежкова З. И., Колоколов Б. И.* Кристаллография, 1972, т. 17, с. 667.
183. *Михно О. А., Четкина Л. А., Ежкова З. И.* Там же, 1972, т. 17, с. 297.
184. *Михно О. А., Ежкова З. И.* Там же, 1976, т. 21, с. 1032.
185. *Племенков В. В., Мусина А. А., Бреус В. А., Бредихин А. А.* В сб.: Применение конформационного анализа в синтезе новых органических веществ. Материалы респ. конф. Одесса, 1975, с. 159.
186. *Наумов В. А., Беззубов В. М.* Докл. АН СССР, 1966, т. 171, с. 634.
187. *Acharya S. P.* Tetrahedron Letters, 1966, p. 4117.
188. *Abraham P. J., Cooper M. A., Whittaker D.* Org. Magn. Res., 1973, v. 5, p. 515.
189. *Верецагин А. Н., Вульфсон С. Г.* Ж. структ. химии, 1968, т. 9, с. 1090.
190. *Новикова Л. К., Скрипник О. Б., Бикбулатова Г. Ш., Вульфсон С. Г., Исаева З. Г., Верецагин А. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 605.
191. *Племенков В. В., Бредихин А. А., Аминова Р. М.* Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 893.
192. *Тимошева А. П., Вульфсон С. Г., Сорочинская Е. И., Верецагин А. Н., Арбузов Б. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 865.
193. *Law D. C. F., Tobey S. W.* J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 2376.
194. *Харичева Э. М., Мандельштам Т. В., Костилов Р. Р.* Вопросы стереохимии, вып. 1. Киев: Изд-во Киевского ун-та, 1971, с. 30.
195. *Арбузов Б. А., Верецагин А. Н., Вульфсон С. Г., Харичева Э. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2183.
196. *Арбузов Б. А., Вульфсон С. Г., Карасева А. Н., Бикбулатова Г. Ш., Верецагин А. Н.* Там же, 1976, с. 1780.
197. *Chao S., Cook R. L., Malloy T. B.* J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4027.
198. *Durig J. R., Lorata A. D., Carreira L. A.* Ibid., 1975, p. 63, p. 2015.
199. *Арбузов Б. А., Верецагин А. Н., Вульфсон С. Г., Соловьев А. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1291.
200. *Karlsson B., Pilotti A.-M., Wiehager A.-C.* Acta Chem. Scand., 1975, v. B29, p. 545.
201. *Fink R., van der Helm D., Neely S. C.* Acta Cryst., 1975, v. B31, p. 1299.
202. *Bloomfield J. J., Moser R. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5625.
203. *Верецагин А. Н., Анастасьева А. П., Арбузов Б. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 995.
204. *Анастасьева А. П., Верецагин А. Н., Арбузов Б. А.* Там же, 1970, с. 1709.
205. *Larter R. M., Craig R. E. R., Craig A. C., Mundy B. P.* J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1259.
206. *Smith G. D., Otzenberger R. D., Mundy B. P., Caughlan C. N.* Ibid., 1974, v. 39, p. 321.
207. *Bennett D. J., Craig A. G., Mundy B. P., Dirks G. W., Lipkowitz K. B.* Ibid., 1976, v. 41, p. 469.
208. *Арбузов Б. А., Грозина Л. А., Верецагин А. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2370.
209. *Gum W. F., Joullie M. M.* J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2503.
210. *Pointer D. J., Wilford J. B., Hodder O. J. R.* J. Chem. Soc., B, 1971, p. 2009.
211. *Арбузов Б. А., Тимошева А. П., Вульфсон С. Г., Верецагин А. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1761.
212. *Reck C.* Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 599.
213. *Наумов В. А., Беззубов В. М.* Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 599.
214. *Muhlstadt M., van Phiet H., Graefe J., Frischleder H.* Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 6075.
215. *Frischleder H., Graefe J., van Phiet H., Muhlstadt M.* Ibid., 1969, v. 25, p. 2081.
216. *Арбузов Б. А., Бикбулатова Г. Ш., Александрова Л. К., Верецагин А. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2625.
217. *Верецагин А. Н., Вульфсон С. Г., Арбузов Б. А.* Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 1081.
218. *Paquette L. A., Fristad W. E., Schuman C. A., Beno M. A., Christoph G. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 4645.
219. *Арбузов Б. А., Наумов В. А., Шатруков Л. Ф.* Докл. АН СССР, 1963, т. 163, с. 355.
220. *Арбузов Б. А., Самитов Ю. Ю., Исаева З. Г.* Там же, 1963, т. 160, с. 1036.
221. *Арбузов Б. А., Самитов Ю. Ю., Аганов А. В., Клейман Ю. Л.* Там же, 1969, т. 184, с. 341.
222. *Арбузов Б. А., Самитов Ю. Ю., Бикеев Ш. С.* Там же, 1974, т. 216, с. 550.
223. *Арбузов Б. А., Верецагин А. Н., Вульфсон С. Г., Исаева З. Г.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1966.
224. *Арбузов Б. А., Верецагин А. Н., Исаева З. Г., Вульфсон С. Г., Ибрагимова Н. Д., Донскова А. И.* Там же, 1979, с. 1156.
225. *Казакова Э. Х., Исаева З. Г., Бикеев Ш. С.* Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 346.
226. *Ковыляева Г. И., Казакова Э. Х., Суркова Л. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1435.
227. *Исаева З. Г., Бикбулатова Г. Ш., Ковыляева Г. И.* Там же, 1980, с. 1443.

228. Самитов Ю. Ю., Нуретдинова О. Н., Вульфсон С. Г., Тимошева А. П., Арбузов Б. А. Там же, 1976, с. 2696.
229. Вульфсон С. Г. Там же, 1981, с. 117.
230. Heller J., Dreiding A. S., Grieb R., Niggli A. *Angew. Chem.*, 1972, B. 84, S. 170.
231. Арбузов Б. А., Грозина Л. А., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2377.
232. Салахов М. С., Алекперов Н. А., Поладов П. М., Салахова Я. С., Гусейнов М. М., Кучеров В. Ф. *Ж. орг. химии*, 1973, т. 9, с. 942.
233. Салахов М. С., Тимошева А. П., Салахова Р. С., Мусаева Н. Э., Алекперов Н. А., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 869.
234. Brown R., Bruce J. M., Hudson D. W., Mills O. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 132.
235. Norment H. G. *Acta Cryst.*, 1965, v. 18, p. 627.
236. Bratby D. M., Fray G. I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1972, p. 195.
237. Dallinga G., Toneman L. H. *J. Molec. Struct.*, 1967, v. 1, p. 11.
238. Traetteberg M. *Acta Chem. Scand.*, 1968, v. 22, p. 2305.
239. Butcher S. S. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 1830.
240. Di Lauro G., Neto N., Calijano S. J. *Molec. Struct.*, 1969, v. 3, p. 219.
241. Moscovitz A., Charney E., Weise V., Ziffer H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 4661.
242. Cosulich D. B., Lowell F. M. *Chem. Commun.*, 1971, p. 397.
243. Mislou K., Glass M. A. W., Hopps H. B., Simon E., Wahl G. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 1710.
244. Cotrait M., Marsau P. *Acta Cryst.*, 1976, v. B32, p. 2993.
245. Cotrait M., Destrade C. *Ibid.*, 1975, v. B31, p. 2704.
246. Wu K. K., van der Helm D., Berlin K. D. *Ibid.*, 1977, v. B33, p. 1007.
247. Ekstrand J. D., van der Helm D. *Ibid.*, 1977, v. B33, p. 1012.
248. Ziffer H., Charney E., Weiss V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 2961.
249. Baldwin J. E., Kruger S. M. *Ibid.*, 1969, v. 91, p. 6444.
250. Spangler C. W., Hennis R. P. *Chem. Commun.*, 1972, p. 24.
251. Cook M. J., Dassanayake N. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, p. 1901.
252. Cook M. J. *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2893.
253. Cook M. J., Katritzky A. R., Pennington F. C., Semple B. M. *J. Chem. Soc., B*, 1969, p. 523.
254. Wallis A. F. A. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5287.
255. Ayres D. C., Harris J. A. *Chem. Commun.*, 1969, p. 1135.
256. Ayres D. C. *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 47, p. 2075.
257. Batterham T. J., Young I. G. *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 945.
258. Harvey R. G., Fu P. P., Rabideau P. W. *J. Org. Chem.*, 1976, v. 41, p. 3722.
259. Joshua H., Gans R., Mislou K. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 4884.
260. Cohen D., Millar I. T., Heaney H., Constantine P. R., Katritzky A. R., Semple B. M., Sewell M. J. *J. Chem. Soc., B*, 1967, p. 1248.
261. Mislou K., Glass M. A. W., Hopps H. B., Simon E., Wahl G. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 1710.
262. Rabideau P. W., Harvey R. G., Stothers J. B. *Chem. Commun.*, 1969, p. 1005.
263. Oki M., Iwamura H., Hayakawa N. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1964, v. 37, p. 1865.
264. Mislou K., Graeve R., Gordon A. J., Wahl G. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 1733.
265. Арбузов Б. А., Вильчинская А. Р., Самитов Ю. Ю., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2163.
266. Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г., Молостова З. А., Арбузов Б. А. Там же, 1971, с. 531.
267. Казакова Э. Х., Суркова Л. Н., Исаева З. Г., Бикеев Ш. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 363.
268. Ducruix A., Pascard C., Polonsky J. *Acta Cryst.*, 1976, v. B32, p. 1589.
269. Iball J., Low J. N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 1423.
270. Karlsson B., Pilotti A.-M., Wiehager A.-C. *Acta Chem. Scand.* 1973, v. 27, p. 2495; 1975, v. B29, p. 411, p. 1059.
271. Vannenberg N. G., Brasen S. *Ibid.*, 1970, v. 24, p. 1894.
272. Braun S., Traetteberg M. *J. Molec. Struct.*, 1977, v. 39, p. 101.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР