

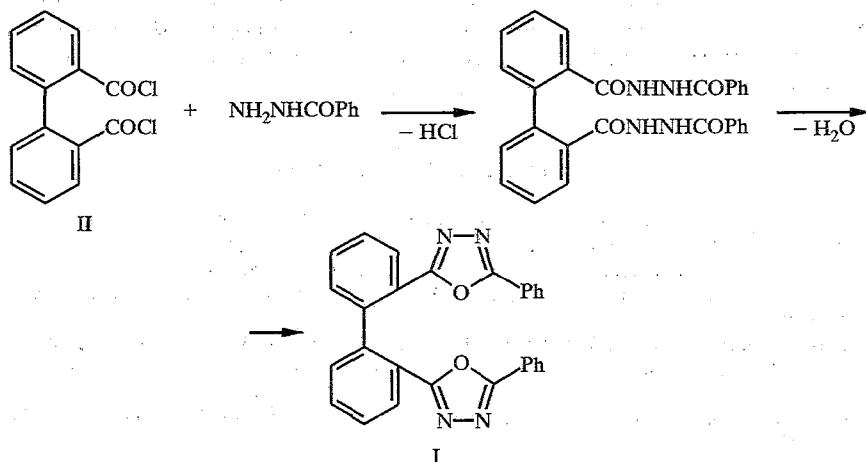
В. Н. Баумер, А. О. Дорошенко, А. А. Верезубова,
Л. М. Птягина, А. В. Кириченко, О. А. Пономарев

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И КОНФОРМАЦИИ
СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННОГО АРИЛПРОИЗВОДНОГО
1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЯДРО *o,o'*-БИФЕНИЛА

Изучено строение стерически затрудненных молекул 2,2'-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бифенила, для различных конформеров которого могут быть получены кристаллы, пригодные для изучения методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Установлено, что при синтезе молекула исследуемого соединения получается в энергетически менее выгодной конформации. На основании проведенных модельных расчетов методом AM1 с оптимизацией геометрии было выдвинуто предположение, что в процессе синтеза не происходит изменения конформации как полуупродуктов, так и конечного вещества и конформация образующейся оксадиазольной системы определяется конформацией исходного хлорангидрида 2,2'-дифеновой кислоты.

В незамещенной молекуле бифенила плоскости бензольных колец благодаря отталкиванию атомов водорода в *o*-положениях находятся над углом друг к другу, величина которого, по разным оценкам, составляет $\sim 10^\circ \dots 50^\circ$ [1—5]. Введение в *o*-положения бифенила объемных арилоксазольных или арилоксдиазольных фрагментов приводит к увеличению рассматриваемого угла до 90° [6]. При этом возможен и определенный разворот азольных фрагментов вокруг ординарных связей, соединяющих их с ядром бифенила.

В настоящей публикации представлены результаты теоретического и экспериментального исследования строения и конформации молекул симметричного 2,2'-бис(5-фенилоксдиазолил-2)бифенила (I). Синтез последнего осуществлен по схеме, включающей ацилирование бензогидразида хлорангидридом дифеновой кислоты (II) и последующую циклизацию полученного N,N'-диароилгидразина в присутствии водоотнимающих средств (POCl_3) [7]:



Продукт I очищали хроматографированием его раствора в хлороформе на оксиде алюминия с последующей перекристаллизацией из этанола.

Методом РСА, основные результаты которого приведены в табл. 1—4, а также на рис. 1, установлено, что молекула синтезированного замещенного бифенила имеет конформацию IA.

Нами была изучена также возможность превращения соединения I в производное 1,2,5-триарил-1,3,4-триазола путем взаимодействия с анилином по методике работы [8]. Выделенное после 10-часового кипячения указанных реагентов вещество отличалось от исходного, однако результаты РСА (см. табл. 1, 5—7 и рис. 2) показали, что оно не является продуктом реакции, а представляет собой другой конформер (IB). Наши попытки перевода молекулы I из конформации B в исходную конформацию A не увенчались успехом. Наиболее существенным различием конформеров IA и IB является характер расположения арилоксадиазольных фрагментов относительно ядра бифенила: у первого кислородные атомы гетероциклов направлены друг к другу, а у второго — в противоположные стороны. В обоих случаях молекулы имеют аксиальную симметрию. Таким образом, базисом для рентгеноструктурных расчетов является половина молекулы. Следует также отметить, что конформер IA кристаллизуется в пространственной группе Рссп, которая наблюдается довольно редко.

Таблица 1

Основные кристаллографические данные для конформаций A и B молекулы 2,2'-бис(5-фенилоксадиазолил-2)бифенила I

| Параметры | Структура A | Структура B |
|--|-----------------------------|-----------------------------|
| Эмпирическая формула | $C_{28}H_{18}N_4O_2$ | |
| Цвет, форма кристаллов | Бесцветные пластинки | |
| Размер кристаллов, мм | $0,6 \times 0,6 \times 0,2$ | $0,6 \times 0,6 \times 0,2$ |
| Пространственная группа | Рссн | Рbccн |
| Параметры ячейки, Å | | |
| a | 9,950(2) | 11,337(2) |
| b | 14,147(2) | 10,083(2) |
| c | 15,523(2) | 18,951(4) |
| Объем ячейки, Å^3 | 2185,0(7) | 2166,3(8) |
| Z | 4 | |
| M_r , а. е. м. | | 442,5 |
| ρ_x , мг/м ³ | 1,345 | 1,347 |
| μ (МоК α), мм^{-1} | 0,087 | 0,088 |
| F (000) | | 920 |
| T, К | 290 | 288 |
| Измерено отражений: | | |
| всего | 1766 | 1247 |
| независимых | 1111 | 1169 |
| наблюдаемых | 866 ($F > 6\sigma$) | 779 ($F > 4\sigma$) |
| R_{int} , % | 1,80 | 1,29 |
| Число уточняемых параметров | 191 | 190 |
| R и R_w | | |
| по наблюдаемым отражениям, % | 3,11, 2,31 | 3,43, 2,27 |
| по всему массиву | 6,52, 10,76 | 4,44, 2,31 |
| S (goodness of fit) | 1,89 | 2,01 |
| $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$, $(\Delta/\sigma)_{\text{ср}}$ | 0,051, 0,004 | 0,209, 0,024 |
| N/m | 4,5 | 4,1 |
| Наибольший разностный максимум/минимум ($e \cdot \text{Å}^{-3}$) | 0,10/-0,08 | 0,13/-0,13 |

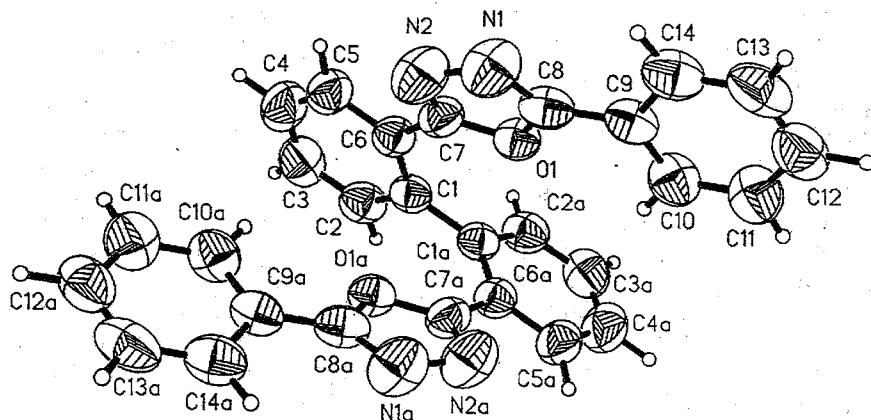


Рис. 1. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний молекулы соединения I в конформации А

Таблица 2

Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и эквивалентные тепловые поправки ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) 2,2'-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бифенила в конформации А

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U(eq)</i> |
|-------|----------|----------|----------|--------------|
| O(1) | 1677(1) | 6345(1) | 4890(1) | 58(1) |
| N(1) | 2451(2) | 5715(2) | 6076(1) | 89(1) |
| N(2) | 3553(2) | 5992(1) | 5556(1) | 90(1) |
| C(1) | 3212(1) | 7332(1) | 3514(1) | 55(1) |
| C(2) | 4046(2) | 7621(1) | 2838(1) | 71(1) |
| C(3) | 5363(2) | 7331(1) | 2787(1) | 84(1) |
| C(4) | 5888(2) | 6731(1) | 3393(1) | 88(1) |
| C(5) | 5094(2) | 6414(1) | 4047(1) | 73(1) |
| C(6) | 3768(2) | 6715(1) | 4126(1) | 57(1) |
| C(7) | 3043(2) | 6351(1) | 4868(1) | 59(1) |
| C(8) | 1377(2) | 5936(1) | 5662(1) | 61(1) |
| C(9) | -13(2) | 5821(1) | 5904(1) | 60(1) |
| C(10) | -1015(2) | 6291(1) | 5471(1) | 76(1) |
| C(11) | -2338(2) | 6201(1) | 5730(1) | 90(1) |
| C(12) | -2683(2) | 5630(1) | 6400(1) | 90(1) |
| C(13) | -1691(2) | 5154(1) | 6828(1) | 89(1) |
| C(14) | -356(2) | 5243(1) | 6586(1) | 77(1) |
| H(2) | 3642(5) | 8035(4) | 2402(4) | 83(1) |
| H(3) | 5854(5) | 7581(4) | 2345(4) | 86(1) |
| H(4) | 6839(4) | 6505(4) | 3341(4) | 102(1) |
| H(5) | 5433(5) | 5925(4) | 4455(4) | 101(1) |
| H(10) | -734(5) | 6705(4) | 5013(4) | 84(1) |
| H(11) | -3038(5) | 6557(4) | 5406(4) | 108(1) |
| H(12) | -3684(5) | 5552(4) | 6592(4) | 129(1) |
| H(13) | -1841(5) | 4795(4) | 7269(4) | 106(1) |
| H(14) | 399(5) | 4939(4) | 6870(4) | 71(1) |

Ниже приведены величины углов между плоскостями фрагмента бифенила (P_1), оксадиазольного (P_2), бензольного колец (P_3) (средние отклонения отдельных атомов от плоскости P_1 , P_2 и P_3 составляют соответственно 0,008, 0,002 и 0,004 \AA для структуры А и 0,002, 0,003 и 0,005 \AA для структуры Б).

| | $P_1 \wedge P_2$ | $P_2 \wedge P_3$ | $P_1 \wedge P_1'$ | $P_1 \wedge P_3$ |
|--------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Конформер IA | 19,1 | 7,4 | 79,6 | 5,6 |
| Конформер IB | 9,0 | 14,6 | 66,7 | 11,5 |

Эти величины свидетельствуют о том, что в конформере IB симметричные диарилоксадиазольные молекулы являются более плоскими, однако повернутыми относительно друг друга на больший угол.

По данным, приведенным в табл. 2—7, видно, что длины связей и валентные углы в оксадиазолилфенильных фрагментах имеют довольно типичные значения. Что же касается фрагмента бифенила, то в нем наблюдаются заметные искажения связей и углов, обусловленные стерическими затруднениями. Так, углы $C_{(1)}'-C_{(1)}-C_{(6)}$ и $C_{(1)}-C_{(6)}-C_{(7)}$ у конформера IA увеличены на 4,8 и 4,1°, а у конформера IB — на 5,6 и 2,2° соответственно по сравнению с неискаженным значением валентного угла для sp^2 -гибридизованного атома углерода. Наряду с этим угол $C_{(1)}'-C_{(1)}-C_{(2)}$ у обоих конформеров заметно уменьшен (на 2,0...2,5°), в результате чего фрагмент бифенила в целом оказывается изогнутым так, что внутримолекулярные расстояния $C_{(2)}...C_{(2)}'$ и $C_{(6)}...C_{(6)}'$ составляют соответственно 3,09 и 3,36 Å для конформера IA и 3,17 и 3,47 Å для конформера IB. Согласуется с наличием существенных стерических затруднений и тот факт, что в обоих конформерах связь $C_{(6)}-C_{(7)}$ заметно длиннее «симметричной» ей относительно оксадиазольного цикла связи $C_{(8)}-C_{(9)}$.

Представленные выше данные, несомненно, свидетельствуют о том, что молекулы обоих конформеров соединения I являются в значительной мере стерически затрудненными. Сопоставление результатов PCA для конформеров IA и IB позволяет предположить, что второй из них затруднен в несколько большей степени, однако проведенные расчеты в рамках метода AM1 [9] с использованием рентгеновской геометрии молекул показали, что конформация IB является почти на 7 ккал/моль энергетически более выгодной. По-видимому, выигрыш в энергии достигается благодаря большей степени планарности дифенилоксациазольных фрагментов конформера IB при том, что сопряжение указанных фрагментов друг с другом оказывает значительно меньшее влияние. Дополнительно большей устойчивости кристаллов конформера IB способствует его меньшая полярность: рассчитанный дипольный момент молекулы I в конформации A почти в два

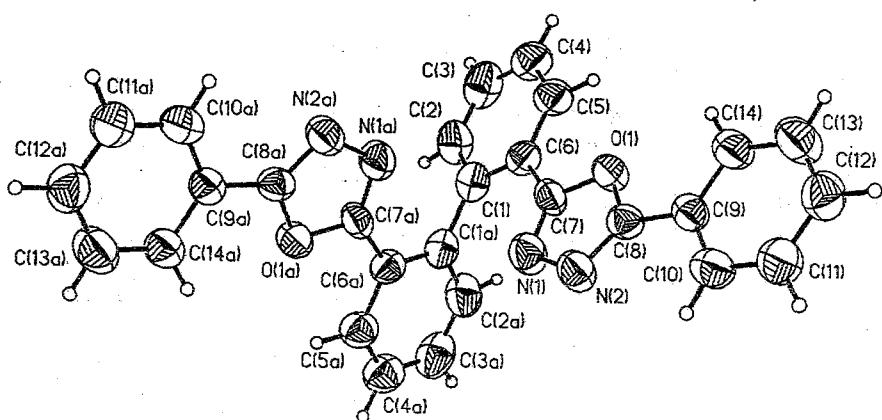


Рис. 2. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний молекулы соединения I в конформации Б

Таблица 3

Длины связей (Å) 2,2'-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бифенила
в конформации А

| Связь | Длина, Å | Связь | Длина, Å |
|------------|----------|-------------|----------|
| O(1)—C(7) | 1,359(2) | C(5)—H(5) | 0,996(6) |
| O(1)—C(8) | 1,364(2) | C(6)—C(7) | 1,454(2) |
| N(1)—N(2) | 1,418(2) | C(8)—C(9) | 1,443(2) |
| N(1)—C(8) | 1,286(2) | C(9)—C(10) | 1,374(2) |
| N(2)—C(7) | 1,287(2) | C(9)—C(14) | 1,381(2) |
| C(1)—C(2) | 1,399(2) | C(10)—C(11) | 1,382(3) |
| C(1)—C(6) | 1,402(2) | C(10)—H(10) | 0,962(7) |
| C(1)—C(1A) | 1,493(3) | C(11)—C(12) | 1,361(3) |
| C(2)—C(3) | 1,375(3) | C(11)—H(11) | 0,996(6) |
| C(2)—H(2) | 0,981(6) | C(12)—C(13) | 1,366(3) |
| C(3)—C(4) | 1,371(3) | C(12)—H(12) | 1,045(5) |
| C(3)—H(3) | 0,913(6) | C(13)—C(14) | 1,386(3) |
| C(4)—C(5) | 1,363(3) | C(13)—H(13) | 0,865(7) |
| C(4)—H(4) | 1,002(5) | C(14)—H(14) | 0,972(6) |
| C(5)—C(6) | 1,392(2) | | |

Таблица 4

Валентные углы молекулы 2,2'-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бифенила
в конформации А

| Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| C(7)—O(1)—C(8) | 104,1(1) | N(2)—C(7)—C(6) | 126,9(2) |
| N(2)—N(1)—C(8) | 106,9(1) | O(1)—C(8)—N(1) | 111,2(1) |
| N(1)—N(2)—C(7) | 106,1(1) | O(1)—C(8)—C(9) | 119,1(1) |
| C(2)—C(1)—C(6) | 117,1(1) | N(1)—C(8)—C(9) | 129,7(1) |
| C(2)—C(1)—C(1A) | 118,0(1) | C(8)—C(9)—C(10) | 120,9(1) |
| C(6)—C(1)—C(1A) | 124,8(1) | C(8)—C(9)—C(14) | 120,2(1) |
| C(1)—C(2)—C(3) | 121,4(2) | C(10)—C(9)—C(14) | 118,8(2) |
| C(1)—C(2)—H(2) | 116,6(3) | C(9)—C(10)—C(11) | 120,3(2) |
| C(3)—C(2)—H(2) | 121,9(3) | C(9)—C(10)—H(10) | 116,4(3) |
| C(2)—C(3)—C(4) | 120,6(2) | C(11)—C(10)—H(10) | 123,2(3) |
| C(2)—C(3)—H(3) | 116,0(4) | C(10)—C(11)—C(12) | 121,2(2) |
| C(4)—C(3)—H(3) | 123,4(4) | C(10)—C(11)—H(11) | 118,1(4) |
| C(3)—C(4)—C(5) | 119,6(2) | C(12)—C(11)—H(11) | 120,7(4) |
| C(3)—C(4)—H(4) | 120,2(4) | C(11)—C(12)—C(13) | 118,8(2) |
| C(5)—C(4)—H(4) | 120,1(4) | C(11)—C(12)—H(12) | 121,4(4) |
| C(4)—C(5)—C(6) | 121,0(2) | C(13)—C(12)—H(12) | 119,8(4) |
| C(4)—C(5)—H(5) | 120,4(3) | C(12)—C(13)—H(14) | 121,0(2) |
| C(6)—C(5)—H(5) | 118,6(3) | C(12)—C(13)—H(13) | 123,3(4) |
| C(1)—C(6)—C(5) | 120,3(1) | C(14)—C(13)—H(13) | 115,6(4) |
| C(1)—C(6)—C(7) | 124,1(1) | C(9)—C(14)—C(13) | 119,9(2) |
| C(5)—C(6)—C(7) | 115,6(1) | C(9)—C(14)—H(14) | 114,8(4) |
| O(1)—C(7)—N(2) | 111,8(1) | C(13)—C(14)—H(14) | 125,3(4) |
| O(1)—C(7)—C(6) | 121,2(1) | | |

Таблица 5

Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и эквивалентные тепловые поправки ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
2,2'-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бифенила в конформации Б

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U(eq)</i> |
|-------|----------|-----------|----------|--------------|
| O(1) | 7945(2) | 1183(2) | 3583(1) | 54(1) |
| N(2) | 9639(2) | 309(3) | 3897(1) | 62(1) |
| N(1) | 9860(2) | 1326(3) | 3397(1) | 63(1) |
| C(1) | 9353(2) | 3671(3) | 2421(2) | 54(1) |
| C(2) | 8930(3) | 4641(3) | 1961(2) | 69(1) |
| C(3) | 7755(4) | 4791(4) | 1824(2) | 79(2) |
| C(4) | 6949(3) | 3979(4) | 2138(2) | 70(2) |
| C(5) | 7329(3) | 3009(3) | 2596(2) | 60(1) |
| C(6) | 8520(3) | 2851(3) | 2732(2) | 51(1) |
| C(7) | 8842(3) | 1813(3) | 3228(2) | 49(1) |
| C(8) | 8510(3) | 263(3) | 3994(2) | 48(1) |
| C(9) | 7822(3) | -597(3) | 4447(2) | 48(1) |
| C(10) | 8384(3) | -1420(4) | 4916(2) | 65(1) |
| C(11) | 7748(4) | -2262(4) | 5346(2) | 70(2) |
| C(12) | 6556(4) | -2285(4) | 5311(2) | 70(2) |
| C(13) | 5990(3) | -1450(4) | 4851(2) | 77(2) |
| C(14) | 6609(3) | -602(4) | 4420(2) | 64(2) |
| H(2) | 9538(16) | 5252(21) | 1787(10) | 62(7) |
| H(3) | 7529(19) | 5418(21) | 1524(10) | 68(7) |
| H(4) | 6122(18) | 4011(20) | 2051(11) | 80(8) |
| H(5) | 6728(15) | 2447(19) | 2843(9) | 46(7) |
| H(10) | 9193(19) | -1382(25) | 4965(13) | 56(9) |
| H(11) | 8163(25) | -2815(29) | 5691(14) | 87(12) |
| H(12) | 6119(25) | -2881(29) | 5627(15) | 98(13) |
| H(13) | 5192(25) | -1410(28) | 4802(15) | 89(12) |
| H(14) | 6274(26) | -35(29) | 4048(16) | 112(14) |

Таблица 6

Длины связей (\AA) 2,2'-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бифенила
в конформации Б

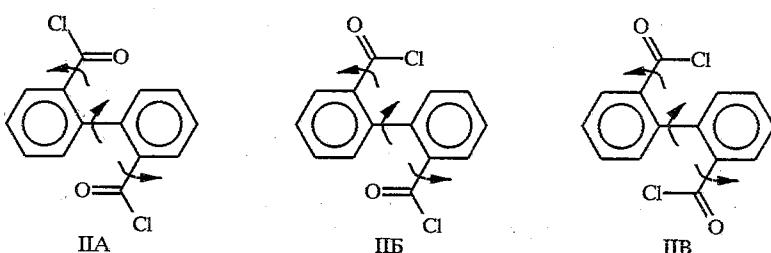
| Связь | Длина, \AA | Связь | Длина, \AA |
|------------|---------------------|-------------|---------------------|
| O(1)—C(7) | 1,374(4) | C(5)—H(5) | 1,002(18) |
| O(1)—C(8) | 1,371(3) | C(6)—C(7) | 1,454(4) |
| N(2)—N(1) | 1,419(4) | C(8)—C(9) | 1,447(4) |
| N(2)—C(8) | 1,295(4) | C(9)—C(10) | 1,373(5) |
| N(1)—C(7) | 1,295(4) | C(9)—C(14) | 1,376(5) |
| C(1)—C(2) | 1,395(5) | C(10)—C(11) | 1,379(5) |
| C(1)—C(6) | 1,387(4) | C(10)—H(10) | 0,922(22) |
| C(1)—C(1A) | 1,498(5) | C(11)—C(12) | 1,353(6) |
| C(2)—C(3) | 1,366(5) | C(11)—H(11) | 0,980(28) |
| C(2)—H(2) | 0,981(20) | C(12)—C(13) | 1,371(6) |
| C(3)—C(4) | 1,363(5) | C(12)—H(12) | 0,982(29) |
| C(3)—H(3) | 0,889(21) | C(13)—C(14) | 1,376(6) |
| C(4)—C(5) | 1,376(5) | C(13)—H(13) | 0,911(29) |
| C(4)—H(4) | 0,953(21) | C(14)—H(14) | 0,983(30) |
| C(5)—C(6) | 1,384(4) | | |

Таблица 7

Валентные углы молекулы 2,2'-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бифенила в конформации Б

| Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| C(7)—O(1)—C(8) | 104,2(2) | N(1)—C(7)—C(6) | 131,1(3) |
| N(1)—N(2)—C(8) | 107,2(2) | O(1)—C(8)—N(2) | 110,9(2) |
| N(2)—N(1)—C(7) | 106,4(2) | O(1)—C(8)—C(9) | 119,4(2) |
| C(2)—C(1)—C(6) | 116,7(3) | N(2)—C(8)—C(9) | 129,7(3) |
| C(2)—C(1)—C(1A) | 117,5(3) | C(8)—C(9)—C(10) | 119,7(3) |
| C(6)—C(1)—C(1A) | 125,6(3) | C(8)—C(9)—C(14) | 121,2(3) |
| C(1)—C(2)—C(3) | 122,1(3) | C(10)—C(9)—C(14) | 119,1(3) |
| C(1)—C(2)—H(2) | 114,1(12) | C(9)—C(10)—C(11) | 120,8(3) |
| C(3)—C(2)—H(2) | 123,5(12) | C(9)—C(10)—H(10) | 120,0(16) |
| C(2)—C(3)—C(4) | 120,3(3) | C(11)—C(10)—H(10) | 119,1(16) |
| C(2)—C(3)—H(3) | 118,8(15) | C(10)—C(11)—C(12) | 120,3(4) |
| C(4)—C(3)—H(3) | 120,9(15) | C(10)—C(11)—H(11) | 119,5(17) |
| C(3)—C(4)—C(5) | 119,5(3) | C(12)—C(11)—H(11) | 120,2(17) |
| C(3)—C(4)—H(4) | 124,3(13) | C(11)—C(12)—C(13) | 119,2(4) |
| C(5)—C(4)—H(4) | 116,2(13) | C(11)—C(12)—H(12) | 119,0(17) |
| C(4)—C(5)—C(6) | 120,3(3) | C(13)—C(12)—H(12) | 121,8(17) |
| C(4)—C(5)—H(5) | 118,9(10) | C(12)—C(13)—H(14) | 121,4(4) |
| C(6)—C(5)—H(5) | 120,7(10) | C(12)—C(13)—H(13) | 123,8(18) |
| C(1)—C(6)—C(5) | 121,1(3) | C(14)—C(13)—H(13) | 114,8(18) |
| C(1)—C(6)—C(7) | 122,2(3) | C(9)—C(14)—C(13) | 119,3(3) |
| C(5)—C(6)—C(7) | 116,7(3) | C(9)—C(14)—H(14) | 114,3(17) |
| O(1)—C(7)—N(1) | 111,3(3) | C(13)—C(14)—H(14) | 126,1(17) |
| O(1)—C(7)—C(6) | 117,6(3) | | |

раза превышает аналогичную величину для конформации Б (имеются данные о тенденции более предпочтительного формирования кристаллов из молекул менее полярных конформеров [10]). На основании результатов расчета, а также факта необратимости перехода конформации А в конформацию Б при длительном кипячении в достаточно высококипящих растворителях может быть сделано заключение, что соединение I образуется в процессе синтеза в энергетически менее выгодной форме.



Для выяснения возможных причин этого не вполне обычного поведения нами были проведены расчеты с оптимизацией геометрии методом AM1 трех возможных ротамеров дихлорантгидрида II (А, Б и В), являющегося исходным в синтезе соединения I. Оказалось, что во всех конформациях молекула соединения II является существенно непланарной: углы между плоскостями бензольных колец составляют $\sim 80\ldots 85^\circ$, а группы COCl развернуты

относительно плоскости кольца на углы до 60° . Наиболее энергетически выгодным, а также наименее полярным оказался конформер ПА ($\mu_A = 3,5$ D, $\mu_B = 4,3$ D, $\mu_C = 5,0$ D), хотя разность энергий при переходе к другому конформеру в этом случае не превышала нескольких ккал/моль. Следует, однако, отметить, что, несмотря на малые отличия в энергии рассчитанных ротамеров, на основании полученных результатов нельзя делать вывод о легкости взаимных переходов A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C, так как соответствующие энергетические барьеры нами не оценивались, а именно — они могут оказаться достаточно значительными. Анализ схемы синтеза соединения I показывает, что его молекула в конформации A может образоваться только из конформера ПА. Несколько большая стерическая доступность атомов хлора последнего по сравнению с конформерами ПВ и ПС может быть дополнительным фактором, способствующим образованию из него продукта IA.

Таким образом, на основании результатов проведенного исследования может быть выдвинуто предположение, что при получении ароматических стерически затрудненных оксадиазольных систем конформация конечного продукта циклизации полностью определяется конформацией исходного хлорангидрида карбоновой кислоты, поскольку при замыкании циклов, по-видимому, не происходит изменения конформации образующейся азольной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы конформеров соединения I для РСА получены перекристаллизацией из октана. Предварительное рентгенографирование кристаллов проводили фотометодом в камере Вайсенберга РГНС-2 в отфильтрованном медном излучении. Окончательное определение параметров решетки и сбор данных для расшифровки структур осуществлены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор, $T = 290$ K, $2\theta/\theta$ -сканирование при $2\theta < 50^\circ$, скорость сканирования от 4 до $20^\circ/\text{мин}$ для кристалла конформера IA и от 4 до $20^\circ/\text{мин}$ для кристалла конформера IB, интервал сканирования 2° , отношение времени измерения фона ко времени измерения рефлекса 0,30, 2 контрольных рефлекса через каждые 98 измерений отражения). При пересчете интенсивностей в F_{hkl} поглощение не учитывалось, учтены факторы Лорентца и поляризации. Для кристалла конформера IA введена поправка на экстинкцию в виде $F^* = F (1 + 0,002\chi F^2 \sin(2\theta))^{-1/4}$, $\chi = 0,0045(3)$. Структуры решены прямым методом и уточнены полнотматричным методом наименьших квадратов с использованием весовой схемы $I/w = \sigma^2(F)$ в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном — для атомов водорода. Для расшифровки и уточнения структур использован комплекс программ SHELXTL PLUS [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bree A., Edelson M., Zwarich R. // Chem. Phys. — 1975. — Vol. 8. — P. 27.
2. Huges E. Jr., Wharton J. H., Nauman R. V. // J. Phys. Chem. — 1971. — Vol. 75. — P. 3097.
3. Fujii T., Suzuki S., Komatsu S. // Chem. Phys. Lett. — 1978. — Vol. 57. — P. 175.
4. Fujii T., Komatsu S., Suzuki S. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1982. — Vol. 55. — P. 2516.
5. Курапов П. Б., Клюев Н. А., Тюлек В. И. // Теор. и эксперим. химия. — 1988. — Т. 24. — С. 97.
6. Красовицкий Б. М., Шапиро С. Г., Юшко Э. Г. // ХГС. — 1985. — № 2. — С. 184.
7. Hayes N., Rogers B., Ott D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — Vol. 77. — P. 1850.
8. Левин Я. А., Скоробогатова М. С. // ХГС. — 1967. — № 2. — С. 339.
9. Dewar M. J. S., Zoebich E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 3902.
10. Baumer V. N., Ponomaryov O. A., Novikov A. I., Lakin E. E., Kuznetsov V. P. // Adv. Materials for Optics and Electronics. — 1993. — Vol. 2. — P. 191.
11. Scheldrick G. M. SHELXTL PLUS. A system of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data. — Siemens Analytical X-ray Instruments Co, 1990.