

УДК 541.6

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КОНФОРМАЦИЯХ
8-ЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ
С ПЛАНАРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ**

Аршинова Р. П.

Обобщены результаты конформационных исследований 8-членных циклических соединений, содержащих от одного до четырех планарных фрагментов в экзо- или эндоциклических положениях молекулы. Анализ систематических изменений торсионных углов и параметров складчатости, выбранных в качестве основных количественных критериив конформационного состояния рассматриваемого класса соединений, позволяет представить достаточно полную и последовательную картину их конформационного поведения, многообразие которой определяется взаимным расположением и природой как планарных фрагментов, так и гетероатомов, входящих в цикл. Особое внимание уделено обоснованию спектральных ЯМР-критериив для идентификации соответствующих конформаций.

Библиография — 230 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1990
II. Восьмичленные циклы с одним планарным фрагментом	1991
III. Производные 1,2-циклооктадиенов	1995
IV. Производные 1,3-циклооктадиенов	1998
V. Производные 1,4-циклооктадиенов	1999
VI. Производные 1,5-циклооктадиенов	2012
VII. Производные циклосоктатри- и тетраенов	2015

I. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные карбо- и гетероциклические системы, построенные на основе так называемых средних циклов, содержащих в кольце от 7 до 12 атомов, проявляют многие специфические свойства по сравнению с хорошо изученными 6-членнымициклами. За последнее десятилетие заметно возросло число публикаций, посвященных 8-членным циклическим системам, среди которых особую группу соединений составляют циклы, содержащие планарную группу атомов с ненасыщенными связями (карбонильная группа, двойная связь, ароматическое кольцо). На их основе могут быть сконструированы многообразные системы, содержащие от одного до четырех планарных фрагментов в различных позициях 8-членного цикла. Возможности дизайна увеличиваются с введением в цикл различных гетероатомов: синтезированы неорганические гетероциклы, построенные на сочетании различных гетероатомов, и смешанные молекулярные системы, содержащие гетероатомы и, в качестве планарных фрагментов — органические ароматические кольца (фенильные или нафтильные).

Широкие синтетические возможности обусловили интерес и к пространственному строению таких систем. Развитие конформационных исследований в этой области протекало неравномерно. Создание расчетных методов молекулярной механики способствовало тому, что еще в 1968—1973 гг. были разработаны основы конформационного анализа циклооктенов и циклооктадиенов [1, 2]. Однако закономерности, найденные для карбоциклических систем, оказались малопригодными для их гетероциклических аналогов, так как точки на поверхности потенциальной энергии, являющиеся седловыми для первых, часто переходят в глобальные минимумы для последних. В целях развития конформаци-

онного анализа гетероциклических систем в целом потребовалось создание тестов и количественных критериев для идентификации возможных конформеров. Их отработка в 70-е годы проводилась в основном на 6-членных циклах; достигнутые успехи отражены в ряде монографий и обзоров [3—7]. Однако и их оказалось недостаточно для перехода к 8-членным системам, вследствие большей конформационной подвижности и гибкости последних, а также ввиду отсутствия количественных критериев выбора (а в ряде случаев — даже и номенклатурного обозначения соответствующих конформеров).

Основополагающая работа Кремера и Попла [8] по количественному описанию конформаций циклических соединений опубликована в 1975 г., а в 1981 г. эти представления развиты для 8-членных циклов [9—11], что стимулировало рост числа публикаций по 8-членным циклам. В настоящее время назрела необходимость осмыслиения накопленного материала по карбо- и гетероциклам в рамках единой терминологии и единого подхода, основанного на количественном описании конформеров.

Основное внимание в данном обзоре уделено рассмотрению конформационных особенностей 8-членных гетероциклических соединений. Мы сочли возможным ввести в текст обзора сведения о ряде вновь синтезированных соединений этого типа, пока не изученных в конформационном отношении и не вошедших в обзор [12]. Что же касается карбоциклов, то для них приводятся самые основные, хорошо проверенные данные. В качестве количественных критериев при обсуждении конформационного состояния рассматриваемых молекул выбраны торсионные углы вокруг циклических связей и параметры складчатости [7, 10, 15]. Это в совокупности с использованной нами унифицированной терминологией, предложенной ранее для циклооктана [13, 14], позволяет построить единую картину конформационного поведения столь разнообразных в конформационном отношении 8-членных карбо- и гетероциклов. Базисные конформации и их обозначения в каждом ряду соединений приведены в соответствующих разделах. Рассмотрено и влияние последовательного введения в цикл одного, двух, трех или четырех планарных фрагментов, причем для двух средних случаев обсуждается также влияние взаимного расположения планарных фрагментов на конформацию соединений.

II. ВОСЬМИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ С ОДНИМ ПЛАНАРНЫМ ФРАГМЕНТОМ

1. Общие представления о конформациях циклооктановых систем

При рассмотрении конформаций 8-членных циклов с планарными фрагментами мы в первую очередь основывались на номенклатурных обозначениях, введенных для самого циклооктана [13, 14]. Восьмичленный цикл может принимать десять конформаций, составляющих четыре семейства (рис. 1): (a) семейство ванна-кресло (ВК) — это просто ВК и скошенное, или твист-ВК (ТВК); (б) семейство короны — это корона, кресло-кресло (КК) и скошенное, или твист-КК (ТКК); (в) семейство ванны — это ВВ, ТВ и В; (г) семейство кресла — это длинное и твист-кресло (ДК и ТК). Под каждой конформацией на рис. 1 приведена последовательность внутрициклических торсионных углов (т. е. углов между плоскостями, образованными тремя смежными атомами цикла: углу φ_1 соответствует угол вдоль связи C(1)—C(2) между плоскостями, содержащими атомы в положениях 8, 1, 2 и 1, 2, 3, углу φ_2 — угол между плоскостями, содержащими атомы в положениях 1, 2, 3 и 2, 3, 4 и т. д.). Черта на рис. 1 соответствует элементу симметрии (оси или плоскости), \pm — это знаки величин торсионных углов.

Помимо химической нумерации атомов, для восьмичленных циклов предложено различать также и конформационную. Это связано с существованием неидентичных положений в каждой конформации, что обусловлено неравномерным распределением взаимодействий химически несвязанных атомов. Например, при введении гетероатома или карбо-

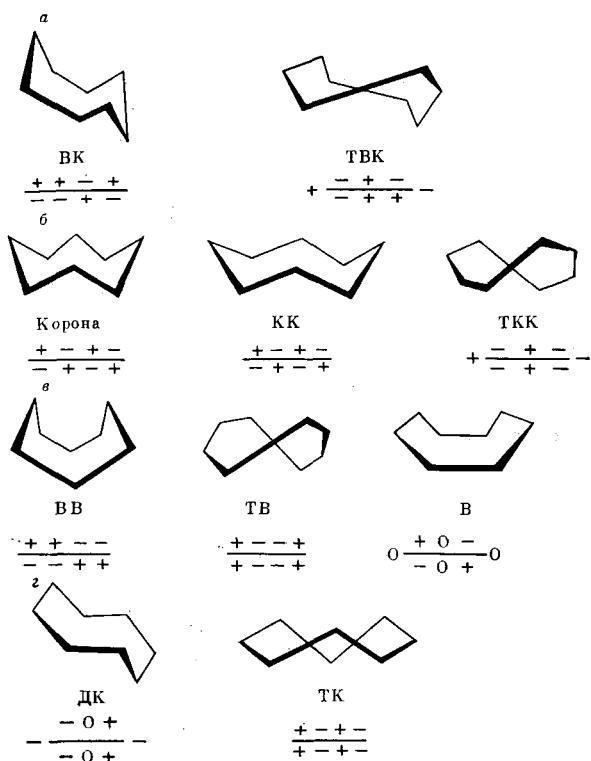
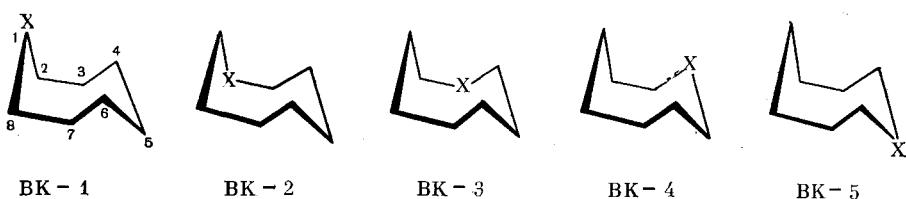


Рис. 1. Возможные конформации циклооктана [13, 14]

нильной группы (которые обозначим X), можно различить несколько типов конформаций ВК: ВК-1, ВК-2, ... ВК-8. Для гетероциклов с одним X конформации ВК-2, ВК-3, ВК-4 энантиомерны конформациям ВК-8, ВК-7, ВК-6 соответственно (для изомеров с зеркальным отображением в литературе встречается обозначение со звездочкой: ВК и ВК*).



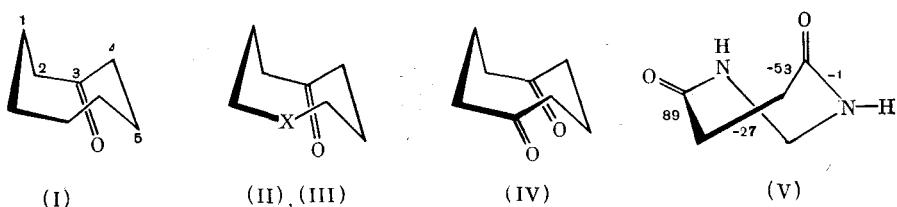
Энантиомерные конформеры, как и обычные, подвергаются конформационным переходам в результате процессов псевдовращения (с частичным изменением знаков и величин торсионных углов) или инверсии (с частичным или полным изменением знаков этих углов) [2, 14]. Иногда удается в спектрах динамического ЯМР наблюдать «вымораживание» нескольких конформационных процессов.

Предпочтительной конформацией циклооктана является ВК-форма [2, 13, 14]. Введение планарных фрагментов в экзо- и эндо-положения циклооктанового кольца по-разному влияет на закрепление атомов цикла в одной плоскости. Для экзо-положений (например, в случае циклооктанонов) в одной плоскости остаются, как и в насыщенных циклах, три атома, но при этом изменяются геометрические параметры и торсионная ситуация вокруг прилежащих связей. Для эндо-положений — в одной плоскости лежат четыре атома и один торсионный угол, равный нулю; это, естественно, может способствовать стабилизации конформаций с нулевыми торсионными углами, как в В-форме, особенно, если в цикл введены два или четыре планарных фрагмента. Однако на прак-

тике это кажущееся бесспорным предположение не всегда реализуется. До настоящего времени остается неясным, как влияет появление планарных фрагментов на конформацию 8-членных циклов.

2. Моно- и дикетоны

Простейшим представителем 8-членных циклов с одним планарным фрагментом является циклооктанон (I), поскольку карбонильная группа в его молекуле может рассматриваться в качестве планарного фрагмента, вводящего двойную связь в эндоциклическое положение молекулы. В соответствии с расчетами (здесь и далее, если не указан метод расчета, подразумеваются вычисления конформационных энергий, выполненные методом молекулярной механики) и анализом температурных зависимостей спектров ЯМР ^1H [2, 16] наиболее предпочтительна для (I) конформация ВК-3 (или ВК-7). Устойчивость именно этого конформера по сравнению с другими ВК-формами объясняется уменьшением сильного трансаннулярного отталкивания в циклооктановом кольце между псевдоаксиальными атомами водорода у C(3) и C(7). Аналогичная структура ВК-3, 7 (или ВК-7, 3) установлена и для гетерозамещенных аналогов (II) с X=O и (III) с X=S [17, 18].

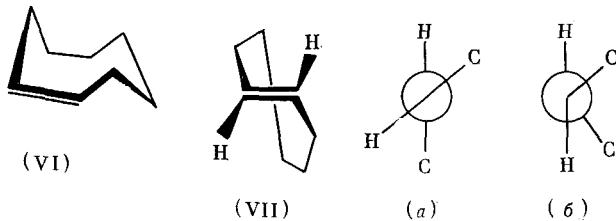


Исследования температурной зависимости спектров ЯМР ^1H и ^{13}C позволили обнаружить здесь два типа конформационных процессов, различающихся друг от друга по энергии на 1,2–1,5 ккал/моль: низкоэнергетический, связанный с псевдовращением типа $\text{VK-3} \rightleftharpoons \text{VK-7}$; ΔG^\ddagger для (I) равно 6,3, для (II) — 6,7 и для (III) — 7,8 ккал/моль, и высокоэнергетический процесс инверсии $\text{VK-3} \rightleftharpoons \text{VK-3}^*$ через форму кресла с барьераами ΔG^\ddagger для (I)–(III) соответственно 7,7, 8,15, 9,0 ккал/моль [18]. Оба эти процессы идут достаточно быстро в шкале времени ЯМР. При введении в цикл заместителей барьер, как правило, возрастает. Так в 5-трет-бутил-замещенном циклооктаноне он составляет 8,0 ккал/моль [19]. Некоторое возрастание барьеров инверсии в (II) объясняют трансаннулярным взаимодействием кислородного атома с карбонильной группой. Таким образом, замещение одной метиленовой группы циклооктана на карбонильную не вызывает серьезных изменений в пространственном строении 8-членного кольца.

Циклооктан-1,5-дион (IV) по данным ИК- [20] и ЯМР-спектров, имеет одинаковое строение в кристаллическом состоянии и в растворе, соответствующее конформации ВК-3, 7 (IV) [16]. Для его дейтеро-аналога обнаружено два динамических процесса с барьераами ΔG^\ddagger , равными 6,1 и 7,0 ккал/моль [16]. Два геометрических изомера 2,4,6,8-тетрабромциклооктан-1,5-диона также характеризуются формой ВК-3, 7 и различаются ориентацией связей C—Br [21]. Формально к этой же группе соединений должны быть отнесены кетоны, в которых гетероатомом находится в α -положении к группе C=O. Однако на примере 2,6-диазоцин-1,5-диона (V) показано [22], что они представляют собой системы с эндоциклическим планарным фрагментом, образованным группами C=O и NH. Так, соединение (V) должно быть отнесено к соединениям, содержащим два эндоциклических планарных фрагмента в 1,5-положении друг к другу (см. гл. V): найденные для него торсионные углы соответствуют вычисленным для ТВ-формы 1,5-циклооктадиена (LXI).

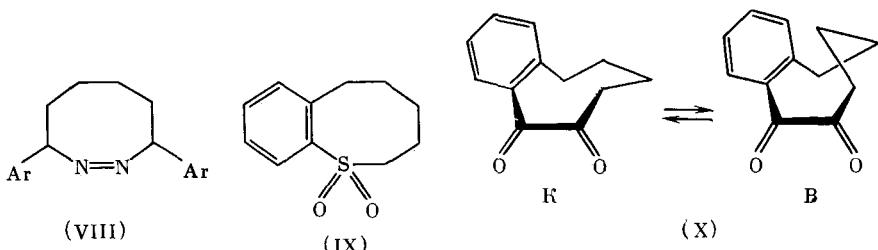
3. Производные циклооктена

В циклооктене замыкание в цикл возможно как в *цис*-, так и в *транс*-изомере, причем последний достаточно устойчив для того, чтобы его можно было исследовать экспериментально. Расчетами [23—26], а затем и рентгеноструктурным анализом энантолактамгидрохлорида [2] показано, что наиболее предпочтительной для *цис*-изомера является форма, родственная ВК (VI).



В *транс*-изомере двойная связь сильно напряжена: расчеты [2, 24] предсказывают для него форму (VII), т. е. твист-кресло-кресло (ТКК), впоследствии это подтверждено данными рентгеноструктурного [27, 29] и электронографического анализа [30]. Двойная связь деформирована, торсионный угол значительно меньше 180° : 135,4 [31], 137,7 [17], 145,3 [2, 23], 138,0° [24]. Это не простое скручивание двойной связи (a) (проекция Ньюмена вдоль двойной связи), а такое, при котором все шесть прилежащих к этой связи атомов стремятся находиться в одной плоскости (b); то, что олефиновые атомы водорода действительно выведены из плоскости двойной связи, доказывают нейтронографические исследования [2]. Торсионные углы (ϕ) вдоль циклических связей составляют в (VII): 135,4; -86,5; 50,7; 114,4° (здесь и дальше первым приведен угол, образованный атомами 8, 1, 2, 3, вторым — 1, 2, 3, 4 и т. д. по порядку) [31]. В случае циклооктена методом динамического ЯМР было обнаружено два конформационных процесса, протекающих с барьерами 5,8 и 8,2 ккал/моль [19, 32]. Для 1-фтор-производного по спектрам ЯМР ^{19}F барьер выше и составляет 6,1 ккал/моль [33], а в *цис*-оксиде он увеличивается до 8,0 ккал/моль [32].

Среди гетероциклических аналогов циклооктена обсуждались *цис*- и *транс*-изомеры 3,8-диалкил-1,2-диазоцинов (VIII) [34], однако эти данные с учетом возможного равновесия *цис*- и *транс*-изомеров должны быть пересмотрены [3].



Рентгеноструктурным методом изучен бензосульфон (IX) [35]. Введение карбонильной группы в α -положение к планарному фрагменту вызывает их копланарное расположение, что показано на примере бензоциклооктен-5,6-диона (X) [36]. Здесь в одной плоскости располагается пять атомов, система становится аналогичной циклоокта[d,e]нафталиновой (гл. III) и ведет себя в конформационном отношении так, что реализуется равновесие К- и В-форм (X).

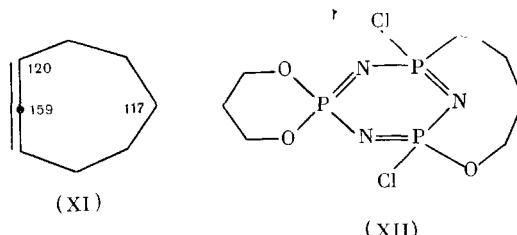
Из приведенных примеров видно, что введение в 8-членный цикл одного планарного фрагмента не приводит к серьезным изменениям в его конформационном поведении: для кетонов и *цис*-циклооктенов наиболее предпочтительной остается ВК-форма, как в циклооктане [2], а реа-

лизация ТКК структуры в *транс*-циклооктене обусловливается только наличием специфических для этого случая пространственных ограничений.

III. ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2-ЦИКЛООКТАДИЕНОВ

1. 1,2-ЦИКЛООКТАДИЕНЫ

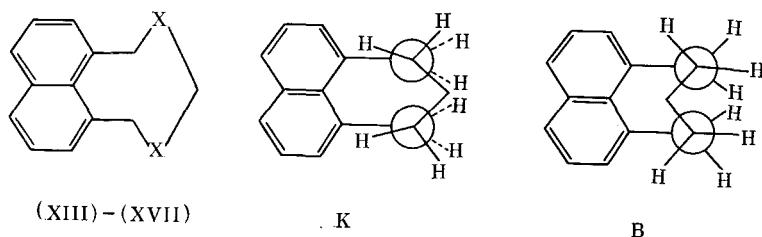
Проведенные для 1,2-циклооктадиена (XI) расчеты [37] (в литературе имеются сообщения только о попытках выделения этого нестабильного вещества в индивидуальном виде [38]), обнаружили два близких по энергии предпочтительных конформера Т и ТК, торсионные углы и энергии которых приведены в табл. I. Т-Конформер обладает осью симметрии второго порядка, торсионные углы вдоль циклических связей соответствуют именно Т-форме (см. гл. V). Автором этот конформер обозначен как ТВ. Вычислен барьер перехода между двумя формами (8,8 ккал/моль). На основании приведенных величин валентных углов внутри цикла (XI) видно, что центральная алленовая связь молекулы скручена, что и вызывает в ней существенное внутреннее напряжение.



Среди гетероаналогов исследовано строение неорганического гетероцикла (XII) в кристаллическом состоянии [39]. Основное структурное отличие этой молекулы от (XI) определяется тем, что центральный атом в триаде гетероатомов X—Y—X (см. также гл. VII, соединения (LXXXII) и (LXXXIII)) имеет намного больший валентный угол (поправка 125°), что связано с различным электронным состоянием атома углерода и заместителя Y. В конкретном рассматриваемом случае 8-членный цикл *спиро/анса*-изомера циклотрифосфазена (XII) имеет ВК-конформацию, в которой фрагмент NP_2O_2 находится в форме ванны [39]. Стабильность ВК-формы настолько велика, что угол $\text{P}(4)\text{N}(5)\text{P}(6)$ уменьшается до 112,7° (это наименьшее из всех найденных значений; в 6-членном цикле он достигает 124,2°).

2. Производные циклоокта[d, e]нафтилина

Основная особенность соединений этого ряда (XIII)–(XVII) — наличие *peri*-взаимодействия. Оно и диктует специфику конформационного поведения, вызывающую стабилизацию В-конформации: в ней энергия торсионного поворота вокруг связей C(1)—C(2) (C(4)—C(5)) меньше (скошенная конформация), чем в К-форме.



Углеродный родоначальник (XIII) с $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_2$, а также его дейтерированный аналог по данным спектроскопии ЯМР ^1H имеет В-конформацию. Исследования температурной зависимости позволили определить энергетические характеристики конформационного процесса $\text{B}\rightleftharpoons\text{B}^*$: ΔG^\ddagger

Таблица 1

Конформации производных 1,2- и 1,3-циклооктадиенов

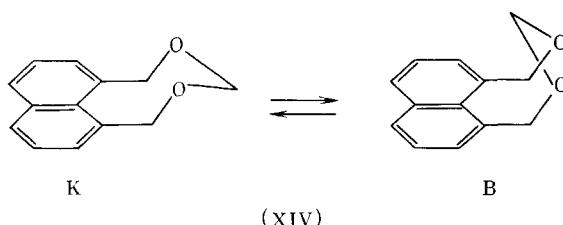
Соединение	X	Y	Торсионные углы, в град.*								ΔG° , ккал/моль	Обозначе- ния **	Ссылки
			1	2	3	4	5	6	7	8			
(XI)	—	—	—	63 68	—13 —75	—71 63	58 —81	—116	—62	—14	14,64 14,87	T (TB) TK	[38] [38]
(XVIII)	—	—	—6	—54	—6	94	—85	59	—85	94	7,12	TVK	[52]
	—	—	—4	—42	—2	92	—52	—59	82	—5	7,66	TV	[52]
	—	—	3	—58	3	28	46	—118	46	28	14,00	B	[52]
	—	—	—	0	—1	65	85	0	—	—	16,30	ПК	[52]
	—	—	—	—57	—11	98	—45	—5	—	—	16,25	TVK \leftrightarrow TB _I	[52]
(XIX)	O	O	3,3	64,9	3,3	—52,1	—31,3	119,5	—31,3	—52,1	—	B	[53, 54]
(XX)	S	S	—	54,32	—	—	—	—	—	—	—	TVK	[55]
(XXI)	O	SO ₂	4,3	64,8	—6,7	—90,3	102,6	—64,9	81,3	—92,1	—	TVK (ДК)	[54]
(XXII)	S	SO ₂	2,1	67,0	2,1	—104,8	86,9	—47,4	86,9	—104,8	—	TVK (ДК)	[56]
(XXIII)	Me	Ph	0	—65,9	—12,3	89,2	—31,6	—52,6	7,6	70,2	—	B	[57]
(XXIV)	Br	H	—1,0	—71,6	—3,6	67,3	9,1	—69,3	—12,3	79,4	—	B	[58, 59]
(XXVI)	—	—	—4,2	—56,9	4,9	87,2	—95,7	65,0	—72,2	81,1	—	TVK (K)	[60]

* Торсионный угол 1 образован атомами 8, 1, 2, 3; угол 2 — атомами 1, 2, 3, 4 и т. д.;

** В скобках приведены используемые авторами обозначения конформаций, Д — означает деформированную конформацию, ПК — полукресло, TVK \leftrightarrow TB — форма, промежуточная между TVK и TB.

равно 14,5, а $\Delta H^\ddagger = 16,1$ ккал/моль; $\Delta S^\ddagger = 5,4$ э. е. [40]. Введение метильных заместителей в положение X ($X = \text{CMe}_2$) способствует относительной стабилизации B-формы, так что соединения с $Y = \text{CH}_2$ или $\text{C}=\text{O}$, имеющие хотя бы одну *гем*-диметильную группу в положении X, существуют исключительно в этой конформации. Барьеры инверсии колец возрастают на 4,8—5,9 ккал/моль по сравнению с неметилированными аналогами [41].

Среди гетероциклических производных этого ряда наиболее полно изучены 1,3-диоксаны (XIV) с $X=O$, $Y=CHR$. Для простейшего ацетала ($R=H$) при минимизации энергии с параметризацией [42] предсказано две конформации К и В с $\Delta H_{\text{к-в}}$ 1,0 ккал/моль [43], по данным ЯМР 1H для $CHCl_3$ и $C_2Br_2F_4$ (1 : 1) ΔH составляет 0,7 ккал/моль [44]. Наличие конформационного равновесия следует из данных ИК-спектров, дипольных моментов и спектров ЯМР ^{13}C различных ацеталей с $R=H$, Me, *изо*-Pr, *трет*-Bu, Ph, *n*-C₆H₄, *n*-O₂NC₆H₄ [45].



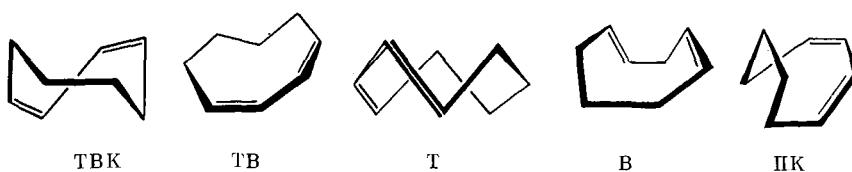
В 3-трит-бутилпроизводном величина ΔH возрастает до 1,4 ккал/моль, и в кристаллическом состоянии, согласно рентгеноструктурным данным, реализуется К-форма с экваториальным расположением трит-Ви-группы [46]. К-конформация характерна и для сульфита (XV) с $X=O$, $Y=S=O$, при этом связь $S=O$ занимает исключительно аксиальное положение [43], как в 6-членных сульфитах [5]. В ацеталиях К-форма destabilизируется *peri*-эффектом: возрастание несвязанных и торсионных напряжений приводят к относительной стабилизации В-конформации [46, 47].

Замена кольцевых атомов кислорода на серу [(XVI) с $X=S$, $Y=CHR$] делает эту форму в тиоацеталиях более предпочтительной, а присутствие К-конформера снижается до 7% [48]. В противоположность ацеталиям кетали (XVI) с $X=S$, $R^1=R^2=Me$, $(CH_2)_5$ имеют преимущественную К-конформацию [48]. Последующее замещение $Y=CR^1R^2$ на атом серы приводит к тритиоцинам (XVII) с $X=S$ и $Y=S$, для которых с помощью динамической спектроскопии ЯМР 1H обнаружено равновесие двух форм в соотношении 10 : 1 (в пиридине- d_5), участвующих в двух типах конформационных процессов: относительно быстрым с $\Delta H^\ddagger = 15,4$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = -1,1$ кал/моль·К и медленном с более высоким барьером $\Delta G^\ddagger = 17,9$ ккал/моль [49]. Привлечение расчетов к интерпретации экспериментальных данных показало, что В-форма стабильнее кресла на 0,6 ккал/моль. Т-Конформация получается на энергетической поверхности путем вывода каждой связи $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ на 15° из плоскости нафтилового кольца, это приводит к проигрышу в 13,6 ккал/моль. Обнаруженные конформационные процессы соответствуют обмену $B \rightleftharpoons B^*$ через Т-форму и $B \rightleftharpoons K$ [49].

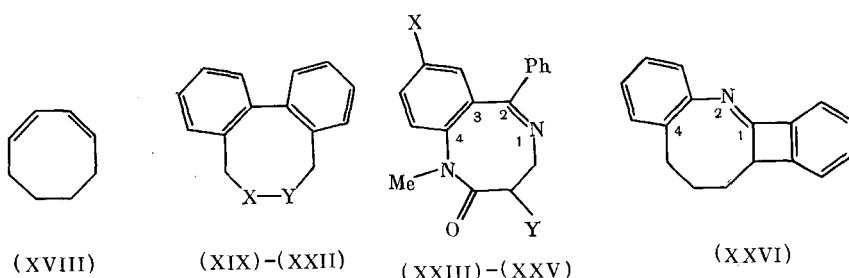
Таким образом, пространственное строение 8-членного цикла с двумя планарными фрагментами в 1,2-положении в значительной мере определяется природой этих фрагментов: в алленовых системах преобладают скрученные формы (T, TK); замена sp^2 -атомов углерода на гетероатомы уменьшает внутрициклический угол между двойными связями, что способствует снятию напряжения и система приближается по своим параметрам к насыщенным 8-членным циклам (XII); в нафтиловых производных *peri*-эффект наряду с торсионным напряжением и несвязанными взаимодействиями определяет стабилизацию В- и К-форм. Как указано выше на примере бензосульфона (X) [35], эти же закономерности применимы к σ -кетопроизводным циклооктенов.

IV. ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-ЦИКЛООКТАДИЕНОВ

Предварительные расчеты конформационных энергий 1,3-циклооктадиена (XVIII) выявили два предпочтительных конформера, приблизительно равных по энергии и обозначенных как ТВК [2, 50, 51]. Последующие расчеты дали более точные представления об энергетике этих базисных конформеров и послужили основой для выработки их номенклатурных обозначений [52]. Результаты расчетов, энергии, обозначения и торсионные углы приведены в табл. 1. Из нее видно, что по стабильности выделяются два конформера: ТВК симметрии C_2 , который на 0,5 ккал/моль стабильнее второго ТВ симметрии C_1 . Остальные формы проигрывают ТВ: ванна — 6,3 ккал/моль, а полукресло (ПК) и твист — 8,3 ккал/моль. Уменьшение симметрии Т-формы циклооктадиеновых производных по сравнению с конформацией ТК, изображенной на рис. 1 и имеющей симметрию C_{2h} , обусловлено введением планарных фрагментов в цикл; как видно из следующего раздела, при благоприятном геометрическом окружении возможна ее реализация (соединения (XLII) и (XLIII)).



Детальное рассмотрение вкладов различных видов напряжения в общую энергию позволяет, с нашей точки зрения, выделить угловое напряжение, т. е. напряжение, возникающее за счет деформации валентных углов (ΔE_θ по сравнению с ТВК-формой составляет для ТВ — 3,3, для В — 4,3, для ПК — 7 и для Т — 5,2 ккал/моль). Эти наблюдения, по мнению автора обзора, указывают на то, что конформационная ситуация может измениться при введении в цикл гетероатомов, которые имеют отличные от углеродных значения валентных углов и часто более легко претерпевают угловые деформации. Именно поэтому в табл. 1 приведены также данные по торсионным углам и конформациям, полученные рентгеноструктурным анализом для гетероциклических аналогов 1,3-циклооктадиена, включая дибензопроизводные (XIX)–(XXVI) [53–60]. Авторские обозначения конформаций в таблице даны в скобках, для двух соединений (XXV) и (XXVI) торсионные углы вычислены нами на основе приводимых в статьях координат атомов [59, 60].



Из табличных данных видно, что ТВК-форма является основной, ее имеют соединения (XX)–(XXII) [54–56], (XXVI) [60] (см. также данные для разинилана [61]). ТВ-конформер экспериментально не обнаружен ни в одном случае, а В-форма довольно типична (XIX), (XXIII)–(XXV) с $X=Me, Br, Cl$ [53, 54, 57–59].

В целом следует отметить, что ТВК-форма характеризуется довольно высокими значениями двугранных углов вокруг связей, образованных атомами цикла 4–5, 5–6, 7–8 и 8–1 (порядка 80–100°) с чере-

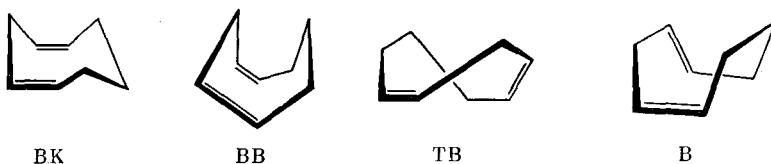
дующимися знаками. В ТВ-форме значения углов ниже, одна из прилежащих к двойной связью находится практически в одной плоскости с ней, а другая сильно скручена (5 и 92° в (XVIII)). Очень близкая к предсказанной в расчете для карбоцикла (XVIII) В-конформация получена в пероксидах (XIX). В ней противостоящая ординарной и лежащая между двумя планарными фрагментами связь сильно скручена (до 120°). В других соединениях, по сравнению с остальными, более скручены прилежащие к двойным ($4-5$ и $1-8$) ординарные связи. Это способствует уплощению фрагментов $4-5-6-7$ и $6-7-8-1$ так, что В-форма в соединениях (XXIV) [58] и (XXVI) [59] приближается к классической циклооктатетраеновой структуре [62] (гл. VII).

1,3-Циклооктадиен (XVIII) исследован в растворах с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C [52, 53]. Интерпретация полученных результатов для его моно- и диэпоксидов проведена на основе расчетных данных по энергиям конформеров: в основном состоянии они существуют как смесь $\text{TBK} \rightleftharpoons \text{TB}$, причем доля TB падает при переходе к диэпоксиду. Температурными съемками обнаружено три конформационных процесса с барьерами $7,2$ ($7,4$ для моноэпоксида), $9,0$ ($9,9$) и около 10 ккал/моль: первый соответствует переходу $\text{TB} \rightleftharpoons \text{TB}^*$ через В-форму, второй $\text{TB} \rightleftharpoons \text{TBK}$. Из гетероциклических соединений для дисульфида (XX) проведены неэмпирические квантовохимические расчеты [4], на основе молекулярной механики [65], а также изучены температурные зависимости спектров ЯМР ^1H [66]. Форма TBK признана наиболее предпочтительной, так как обнаружен довольно высокий барьер инверсии ($\Delta G^\ddagger = 28,8$, $\Delta H^\ddagger = 26,6$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = -6,0$ кал/моль·К) [66]; также высокие барьеры установлены и для дibenзопроизводных 6,7-дикарбокси-1,2,3,4-дibenзоциклооктана [66]. По-видимому, как и в 7-членных гетероциклах [2], замена двойной связи на бензо-фрагмент вызывает возрастание барьеров конформационных переходов.

V. ПРОИЗВОДНЫЕ 1,4-ЦИКЛООКТАДИЕНОВ

1. Базисные конформации

Среди 8-членных циклов с двумя планарными фрагментами производные 1,4-циклооктадиена (XXVII) изучены наиболее полно. В этом разделе на основе рентгеноструктурных данных и количественных характеристик конформеров рассмотрим возможные конформации цикла. 1,4-Циклооктадиену посвящено несколько теоретических работ [50, 67–70], в которых рассматриваются три конформации ВК, ВВ и ТВ.



Расчеты показывают, что наиболее стабильной является ВК-форма: разница в энергии с ТВ-конформацией составляет 0 [67] или $1,1$ ккал/моль [50]. ВВ-Форма является переходным состоянием в процессе $\text{TB} \rightleftharpoons \text{TB}^*$ [68]. Следовательно, для (XXVII) можно ожидать участия двух форм ВК и ТВ. Однако, как уже отмечено выше, при переходе к гетероциклическим аналогам ситуация может измениться.

Исследование базисных конформеров соединений такого типа проведено на примере 1,3,2-диоксафосфоцинов с трех- и четырехкоординированным фосфором [71] (У — неподеленная электронная пара (НЭП), атомы кислорода или серы) на основании расширенного для 8-членных циклов [9, 10] метода Кремера — Попла [38].

Таблица 2

Количественные характеристики конформеров 1,4-циклооктадиена и 1,3,2-диоксафосфоцинов [68,71]

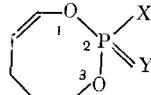
Соединение	Конформация	Торсионные углы, град. *								ΔE , ккал/моль	Параметры складчатости				
		1	2	3	4	5	6	7	8		q_2	φ_2	q_3	φ_3	q_4
(XXVII)	BK	87	-87	73	0	-85	85	0	-73	12,20	—	—	—	—	—
	BB	-72	72	4	1	-83	83	1	-4	15,91	—	—	—	—	—
	TB-T	54	54	-89	0	26	26	0	-89	12,09	—	—	—	—	—
	ДТВ **	52	55	-88	4	13	38	-3	-90	12,22	—	—	—	—	—
(XXVIII) Y=НЭП	BK	95	-95	80	0	-91	91	0	-80	—	0,46	280	0,86	0	0,23
	BB	-93	93	6	0	-89	89	0	-6	—	1,30	180	0,41	180	-0,38
	B	-110	17	51	0	-96	54	0	59	—	1,38	146	-0,18	282	-0,33
	TB	63	54	-111	0	86	39	0	-64	—	1,33	123	0,36	48	-0,13
(XXVIII) Y=O, S	BK	91	-91	80	0	-90	90	0	-80	—	0,51	0	0,80	180	-0,19
	BB	-88	88	5	0	-88	88	0	-4	—	1,27	180	0,06	180	-0,35
	B	-112	14	55	0	-92	51	0	63	—	1,35	-36	0,18	270	0,30
	TB	66	55	-112	0	83	38	0	-67	—	1,30	123	0,36	46	-0,12

* Торсионный угол 1 соответствует углу, образованному атомами 1, 8, 7, 6 (по нумерации 1,4-циклооктадиена); угол 2 — атомами 8, 7, 6, 5; угол 3 — атомами 7, 6, 5, 4 и т. д.;

** Д — означает деформированную по сравнению с идеальной конформацией.



(XXVII)



(XXVIII)

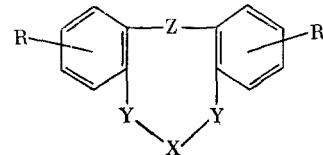
Расчеты выполнены с использованием рентгеноструктурных данных для 4,5; 7,8-дibenзо-1,3,2-диоксафосфоцинов [72, 73] (соединения (XXXV) и (XXXIX) в табл. 3). Получено четыре базисных конформера: три предложенных для (XXVII) и искаженная В-форма. В табл. 2 даны торсионные углы вокруг циклических связей в соединениях трех- и четырехкоординированного фосфора (XXVIII) и параметры складчатости. Здесь же приведены торсионные углы различных конформаций (XXVII) и их относительные энергии [68].

Прежде чем перейти к обсуждению реальных конформеров, обратимся к табл. 3, где собраны имеющиеся в настоящее время рентгеноструктурные данные для гетероциклических производных (XXVII). Соединения приводятся по мере роста числа гетероатомов в цикле (XXIX)–(XLIX) [72–87]. В основном это дифензолпроизводные и только два примера касаются соединений с динафто-фрагментами (XXXVIII) и (XXXIX) [73, 80]. Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные, отметим, что, если соединения имеют одинаковые конформации, независимо от природы гетероатомов, торсионные углы меняются в довольно узких пределах, поэтому двугранные углы могут использоваться, по нашему мнению, в качестве количественного критерия конформеров. Как и в случае (XVIII), ВК-форма характеризуется высокими значениями торсионных углов вокруг ординарных связей с чередующимися знаками. Эта форма довольно типична в соединениях с метиленовым мостиком: (XXIX) [74], (XXXV)–(XXXVII) [72, 78, 79] или атомом серы (XLIV) [87], а также в тиазоциниевых солях (LI) и 1,5-дитиоцинах (XLIX) [97–99] и дифензолсилоцине [100]. В ВВ-конформации сильно уплощены фрагменты, окружающие прилегающие к планарным группам ординарные связи (торсионные углы составляют 3–8°). В этой форме заместители, находящиеся во флагштоковом положении, подходят очень близко друг к другу, что способствует дестабилизации этой конформации. Относительно невысокая разность энергии, рассчитанная для ВВ (XXVII) [68], связана со значительным уплощением фрагмента, составленного атомами 8, 1, 2, 3, 4 по сравнению с родственной ВК-формой. В то же время небольшим вращением можно перейти от ВВ-к искаженному В-конформеру. Предположения о возможности существования такой конформации в гетероциклах высказывались и ранее [88, 89]. Однако ее количественные параметры получены недавно [71] (табл. 2). Знание торсионных углов позволило провести однозначную интерпретацию рентгеноструктурных данных (табл. 3). Выяснилось, что эта форма наблюдалась многими авторами, хотя они и давали ей произвольные обозначения. Она характерна для азоцинов (XXX) [75], их сернистых производных (XXXI)–(XXXIV) [76, 77], 1,3,2-диазафосфоцинов (XL) [81–83], 4,5; 7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфоцинов (XXXVIII), (XXXIX) [73, 80]. В некоторых работах эта форма по аналогии с [88] называется также ТВ [76, 77], хотя и специально подчеркивается, что это совершенно другая конформация по сравнению с ТВ-формой, обсуждаемой в работах [88, 89]. Таким образом, только использование количественных критериев для идентификации конформеров позволило избежать неоднозначности.

Особого внимания заслуживает рассмотрение Т- и ТВ-конформеров. Даже в основополагающей работе Энета [68] двугранные углы этих двух форм отличаются незначительно (табл. 2). В идеальной Т-конформации симметрии C_2 торсионные углы 1 и 2 равны 60°, отклонения, часто небольшие (до ±30°), служат для обозначения ТВ-формы. В менее скрученном искаженном В-конформере эти углы имеют разные знаки и

Таблица 3

Конформации дibenзопроизводных 1,4-циклооктадиенов общего формулы



Соединения	Х	Y	Z	Торсионные углы, град.*								Конфор-мации **	Ссылки
				1	2	3	4	5	6	7	8		
(XXIX)	NMe	CH ₂	CH ₂	-88,6	88,4	-71,5	1,4	86,9	-88,0	0,3	71,3	a-BK	[74]
(XXX)	N- <i>m</i> рет-Bu	CH ₂	CH ₂	-115,4	44,1	41,3	-2,8	-91,0	59,4	-3,1	42,3	e-B (TB)	[75]
(XXX)	N- <i>m</i> рет-Bu	CH ₂	CH ₂	-64,5	135,9	-41,3	2,8	-59,4	91,0	3,1	-42,3	e-B (TB)	[75]
(XXXI)	NMe	CH ₂	SCI	140,7	-72,1	-29,1	-3,9	72,7	-69,3	2,8	-22,8	B (TB)	[76, 77]
(XXXII)	NMe	CH ₂	SOMe	-142,5	77,3	-25,3	4,8	70,9	68,0	-6,6	26,9	B (TB)	[76, 77]
(XXXIII)	NMe	CH ₂	SMe	132,9	-65,7	-34,0	-1,6	83,2	-66,1	6,4	-29,6	B (TB)	[76, 77]
(XXXIV)	NMe	CH ₂	S=O	-129,2	69,1	30,8	4,8	-85,9	66,6	-8,8	27,4	B (TB)	[76, 77]
(XXXV)	POPh	O	CH ₂	-94,7	95,3	-80,1	-0,1	90,9	-92,5	1,2	-79,2	e-BK	[72]
(XXXVI)	PNPh ₂	O	CH ₂	-95,3	97,7	-77,9	-6,0	95,0	-86,8	-1,9	77,9	e-BK	[78]
(XXXVII)	P(S)NET ₂	O	CH ₂	-94,6	93,2	-74,8	-3,5	90,1	-94,3	6,2	75,9	e-BK	[79]
(XXXVIII) **	PNET ₂	O	CH ₂	-110,8	20,9	48,9	-0,4	-96,2	54,2	-1,5	56,2	e-B	[80]
(XXXIX) **	P(S)NET ₂	O	CH ₂	-101,4	1,5	57,5	9,5	-100,7	50,7	-0,9	61,0	e-B	[73]
(XL)	P(O, S)Cl	NMe	CH ₂	-96,0	6,0	—	—	—	—	—	—	B (ДК)	[81–83]
(XLI)	S=O	O	CH ₂	-100,1	98,9	-82,2	3,4	85,8	-91,0	2,1	81,5	a-BK	[84]
(XLII)	S=O	O	C=O	71,0	57,0	-92,1	-8,5	39,6	17,9	-1,7	96,7	T (ДВВ)	[85]
(XLIII)	SO ₂	O	C=O	67,7	59,7	-94,2	-6,2	42,4	11,1	1,2	-93,7	T (ДВ)	[86]
(XLIV)	S=O	O	S	-89,8	90,0	-90,7	0,4	86,4	-79,5	-6,9	92,6	a-BK	[87]

* Нумерация торсионных углов соответствует приведенной в табл. 2.

** Динафтогиданты.

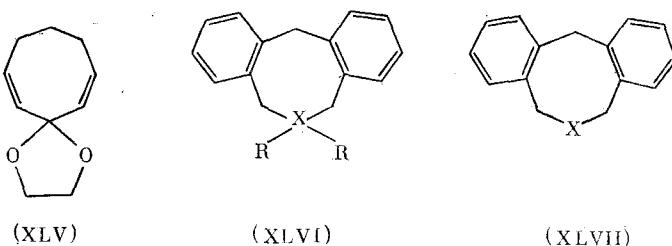
*** a — означает аксиальную ориентацию эндоциклической связи, e — экваториальную.

различаются по абсолютной величине на 60—90°. Как и предсказано в расчетах Энета [68] и на основе параметров складчатости [71], эта конформация реализуется в тех случаях, когда угол при С(6) в мостиковоом положении легко раскрывается до 120°. Такая ситуация должна наблюдаться в кето-производных. Действительно, два исследованных к настоящему времени кетона имеют Т-конформацию (XLII), (XLIII) [85, 86].

2. Конформационное поведение в растворах

а) Производные 1,4-циклооктадиенов

Анализ эффекта экранирования атома С(3) в спектрах ЯМР ^{13}C , а также динамики изменения спектров ЯМР ^1H и ^{13}C с изменением температуры, приводит к выводу [68], что (XXVII) существует в виде равновесия ВК \rightleftharpoons Т, или ТВ с барьером инверсии в 8,0 ккал/моль. Вследствие того, что в публикациях авторы часто не делают различия между Т- и ТВ-формами, далее в таких случаях используется обобщенное обозначение [ТВ]. В соответствии с расчетами по методу силового поля предполагается, что псевдовращение Т \rightleftharpoons Т* происходит с очень низким барьером в 3,8 ккал/моль [68].



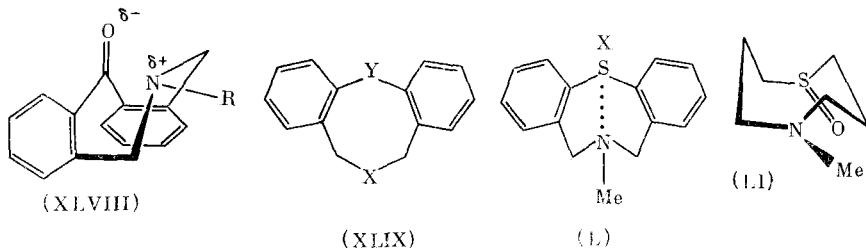
Этиленкеталь (XLV) конформационно однороден и существует исключительно в Т-форме, барьер псевдовращения выше, чем в (XXVII) — 6,0 ккал/моль [18]. Конформационное поведение дибензопроизводного (XLVI) с R=H в значительной степени отлично от (XXVII) [90, 91]: равновесие ВК \rightleftharpoons [ТВ] на 98% сдвинуто в сторону первого конформера и барьер инверсии между ними ΔG^\ddagger гораздо выше — 14,9 ккал/моль; для перехода ВК \rightleftharpoons ВК* барьер еще выше — 15,3 ккал/моль [91]. Эти данные несколько не соответствуют расчетным [90], согласно которым энергии ВК- и Т-форм равны, а ВВ проигрывает им 5,3 ккал/моль. Вычислен также барьер перехода процесса ВК \rightarrow Т 15,2 ккал/моль, показаны его возможные пути [90].

Изменение природы заместителей R в (XLVI): XR₂=C=O, C=CH₂, CHMe, CHAc, CM₂CH₂OH, C(CN)₂ [92] в значительной мере влияет на положение равновесия ВК \rightleftharpoons ТВ и барьеры инверсии. Заселенность ТВ-конформера в основном невелика: 2—16%. При гем-замещении она возрастает до 40—60% [C(CN)₂, CM₂CH₂OH]. Что касается барьеров, то они растут по мере перехода от кетона (10,1 ккал/моль) к метиленовому производному (13—14 ккал/моль) и далее к соединениям с XR₂=CHMe, C(CN)₂ (15—16,7 ккал/моль). Для конформационных исследований соединений этого класса были предложены ЯМР критерии: 1) гибкая Т-форма имеет более высокую энтропию, чем ВК (ΔS достигает 7 э. е.); 2) геминальная константа $^2J(\text{HH})$ мостиковой метиленовой группы в значительной степени определяется структурой цикла: для ВК-формы она составляет 12—14 Гц, для Т — 19 Гц; 3) в спектре ЯМР ^1H ВК-формы наблюдается два набора АВ неэквивалентных метиленовых протонов, а при обмене Т \rightleftharpoons Т* два синглета [92].

В целом, можно констатировать, что замена двойных связей на арильные фрагменты способствует повышению барьеров перехода между ВК- и Т-конформерами.

б) 3,4; 6,7-Дибензо-1-азоцины и их гетероаналоги

Первая работа по динамическим спектрам ЯМР ^1H дибензоазоцинов (XLVII) с $\text{X}=\text{NR}$ и $\text{R}=\text{H}, \text{CN}, \text{CH}_2\text{Ph}$ появилась еще в 1970 г. [93], но тогда не было сделано окончательных выводов о природе возникающих конформаций. Это стало возможным при детальном рассмотрении серии азоцинов с $\text{R}=\text{Me}$ [94], H , Me , *изо*- Pr , *трет*- Bu [95], CH_2Ph [88], а также их карбонильных аналогов с кето-группой в мостиковом положении [96]. Дибензоазоцины конформационно неоднородны, характеризуются равновесием $\text{BK}\rightleftharpoons[\text{TB}]$. Вторая конформация, заключенная в скобки, означает, что ее структура окончательно не установлена, в одних работах отдается предпочтение Т-конформеру симметрии C_2 [94—96], в других — асимметричной ТВ-форме. В некоторых случаях обсуждается ВВ-конформация [101]. Получены энергетические характеристики метилзамещенного амина ($\text{R}=\text{Me}$) $\Delta H = -3,2$ ккал/моль, $\Delta S = -7$ э. е., барьер инверсии 15,3 ккал/моль [94]. Присутствие [TB]-конформера растет по мере увеличения объема заместителя у атома N (в CDCl_3 , однако противоположный эффект обнаружен в CF_3COOH), при $\text{R}=\text{H}$ реализуется BK-конформация, барьер перехода *e*-BK \rightleftharpoons *a*-BK = 16,1 ккал/моль, при $\text{R}=\text{трет-Bu}$ = 16,5 ккал/моль [95], при $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$ = 17,0 [88] или 17,4 ккал/моль [96]; при протонировании барьеры возрастают [95]. Для аминокетонов с $\text{X}=\text{CH}_2\text{Ph}$, Me впервые в литературе стал рассматриваться вопрос собственно об искаженной В-форме (XLVIII) [88, 96], стабилизируемой в данных конкретных примерах за счет специфического *транс*-аннулярного взаимодействия атома N с карбонильной группой.



Сигналы двух метиленовых групп проявляются для этой минорной формы в виде синглета при -100°C , поэтому авторы полагают, что соединения имеют В-форму, находящуюся в процессе псевдовращения $\text{B}\rightleftharpoons\text{B}^*$ с барьером ~ 8 ккал/моль. Теоретические расчеты, выполненные для N-метилязоцина [88, 96], показывают, что действительно BK-конформация является предпочтительной ($\Delta E \sim 4,30$ ккал/моль), дальше по мере нарастания энергии идут В (5,54), Т (5,62) и ВВ (5,94 ккал/моль). Таким образом, вопрос о пространственном строении минорного конформера остается открытым, так как энергии В- и Т-форм близки. По нашему мнению, использование новых, полученных недавно спектральных критериев искаженной В-формы поможет разрешить эту проблему и для азоцинов (см. ниже).

Довольно обширную группу изученных соединений представляют гетероаналоги азоцинов, в частности тиоцины (XLVII) с $\text{X}=\text{S}$, SO_2 . В температурных ЯМР ^1H спектрах сульфона $\text{X}=\text{SO}_2$, протоны при C(5) и C(7) проявляются в виде АВ-системы, что свидетельствует о преобладании BK-конформера в равновесии $\text{BK}\rightleftharpoons[\text{TB}]$ [88] с барьером инверсии 16,2 [96] и 15,8 ккал/моль [88]. Согласно расчетам, в сульфидах BK-форма предпочтительнее, чем в самом азоцине. Введение гетероатомов в мостиковое положение $\text{Y}=\text{O}$, S , SO_2 для уже рассмотренных $\text{X}=\text{S}$, SO_2 , NCH_2Ph мало влияет на конформационное поведение (XLIX), что проявляется в одинаковой зависимости спектров ЯМР от температуры [88]. Поэтому делается заключение, что они также находятся в равновесии $\text{BK}\rightleftharpoons[\text{TB}]$. Величины барьеров в (XLIX) в зависимости от природы X и Y приведены на рис. 2 [88]. Из него хорошо видно, что энергетические барьеры в большей степени определяются природой мо-

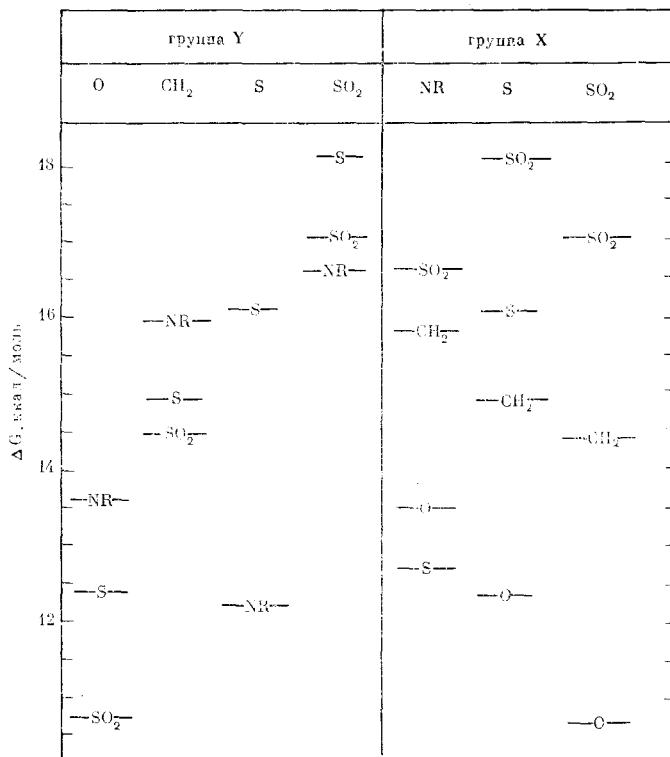
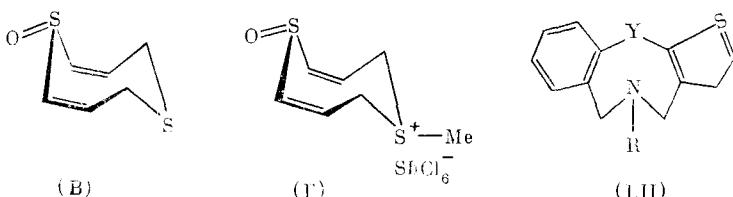


Рис. 2. Соотношения между барьерами активации $\Delta G \neq$ процесса $BK \rightleftharpoons B$ и природой групп X и Y [88]; $R = \text{CH}_2\text{Ph}$

стиковой группы Y: наименьшие величины найдены для O-производных (10,5–14 ккал/моль), несколько выше они для CH_2 -группы (14–16 ккал/моль) и еще выше для SO_2 -группы (16–18 ккал/моль), для сульфидов обнаруживается широкий диапазон значений барьеров от 12,5 до 16,5 ккал/моль. Что же касается влияния группы X, то оно выражено менее четко, можно только констатировать, что во всех изученных примерах барьеры для сульфонов ниже, чем для сульфидов.

Вопрос о конформации миорной компоненты можно решить на примере дibenзо-1,5-тиазоцинов, анализируя текущую литературу, первоначально из-за несоответствия в терминологии это трудно понять. Авторы, придерживающиеся мнения о реализации T-формы, обозначают ее, как TB [92, 94, 95]; это же обозначение приводится и в тех случаях, когда речь идет об искаженной B-конформации [76, 77]. Обратимся еще раз к данным табл. 3. Только для одного из приведенных там азоценов в кристалле наблюдается BK-конформация (XXIX) [74], во всех остальных случаях (XXXI) – (XXXIV) – это B-форма [75–77], причем в тиазоциновых солях (XXXI) – (XXXIII) типа (L) эта конформация может быть признана вынужденной за счет трансаниулярного взаимодействия $R_s\text{N} \cdots \text{SX}$, где сера имеет тригонально-бипирамидальную структуру. В насыщенных системах такое взаимодействие осуществляется и в BK-конформере (LI) [97]. Однако при переходе к дibenзоаналогам реализация такой формы, когда противостоящие атомы N и S находятся у основания ванни, невозможна из-за присутствия планарных фрагментов. В двух оставшихся случаях — азоцене (XXX) и его сульфоксиде (XXXIV) [75–77] — стабилизация B-формы вызвана не дополнительными причинами, а присущими данной системе свойствами. В растворе (бензол- d_6), согласно температурным ЯМР ^1H спектрам, сульфоксид сохраняет свою структуру (протоны метиленовых групп проявляются в виде AB-системы с $^{2}J(\text{HH})$ 15 Гц при 3,18 и 3,42 м. д.) [98]. В тиазоциновых солях (L) притяжение S···N достаточно велико, что-

бы сохранить В-форму и в растворе [77, 98, 99], именно она и является превалирующей, хотя в нескольких случаях обнаружено присутствие ВК-конформера (до 45% в зависимости от условий эксперимента [97]). По мнению авторов при реализации искаженной В-формы протоны метиленовой группы проявляются синглетом в области 3,88–4,25 м. д. В 1,5-дитиоцинах ситуация меняется: в спектре присутствует АВ-система с довольно высокой $\Delta\delta$ 0,5–0,8 м. д. и геминальной константой 14–15 Гц, что связывается с ВК-конформацией ((B) и (Г)) [99]:



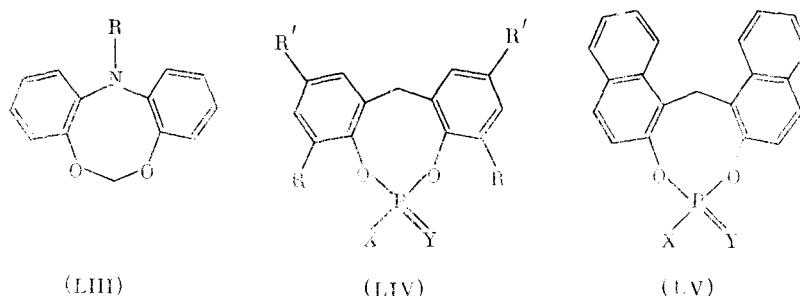
Различия в конформационном поведении 1,5-тиазоцинов и 1,5-дитиоцинов S-оксидов послужили основой для объяснения различий в их реакционной способности по отношению к электрофилам вследствие транс-аципурярного содействия аминного фрагмента [99, 102].

В литературе имеются сообщения о синтезе бензотиеноазоцинов (LIII) [103], 1,5-аза- [104] и 1,5-окса(тиа)фосфоцинов (XLIX) с $X=NR$, O, S и $Y=P(O)R$ [105, 106], предположения об их пространственном строении — реализации ВВ- или ТВ-коформации — сделаны на основе построения моделей Стюарта — Бриглеба. Эти вещества очень интересны с позиций изучения гипervalентного связывания 1,5-гетероатомов и поэтому послужат предметом будущих исследований.

В целом, рассматривая конформационное поведение 3,4; 6,7-дibenзоазоцинов и их 5-гетероаналогов можно сделать следующее заключение. Несмотря на развернувшуюся в литературе дискуссию по поводу пространственного строения минорного конформера (а в некоторых примерах и преобладающего), к настоящему времени накоплено достаточно фактического материала для того, чтобы отдать предпочтение В-форме, деформированной в ту или другую сторону в зависимости от геометрических параметров циклического фрагмента. Дополнительное 1,5-транс-аннулярное связывание способствует стабилизации именно этой конформации. Основным конкурентом В-конформера является ВК, стабилизация которого наблюдается в соединениях, свободных от дополнительных стерических взаимодействий.

в) 4,5; 7,8-Дибензо-1,3,2-диоксафосфоцины и их гетероаналоги

Соединения этого ряда изучены довольно подробно, что объясняется их синтетической доступностью [101, 107] и цепными практическими свойствами [107–109]. Сравнительно недавно синтезированы 4,5; 7,8-дibenzo-1,3,6-диоксазоцины (LIII), стереохимическое изучение которых проведено спектроскопией ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , дипольными моментами и квантовохимическими расчетами методом ППДП/2. Последние и послужили основным критерием при выборе предпочтительного конформера: это ВК-форма. Что же касается ВВ-конформации, то вследствие сильных стерических взаимодействий между метиленовой и NR-группами, она признана нереальной [108]. В рассмотренных соединениях довольно трудно провести конкретные конформационные соотнесения с помощью спектров ЯМР ^1H , гораздо более широкие возможности представляют в этом плане соединения с мостиковой метиленовой группой, в частности 1,3,2-диоксафосфоцины с различными планарными фрагментами (LIV) и (LV).



Спектральные характеристики CH_2 -группы (разница в химических сдвигах протонов, геминальная $^2J(\text{H}\text{H})$ и дальняя $^5J(\text{P}\text{H})$ константы) тесно связаны с конформационными параметрами. Еще до начала структурных исследований разработаны методы получения соединений ряда (LIV) с трехвалентным фосфором и $\text{X}=\text{OR}$ [109], Cl [110], NR_2 [111] и четырехкоординированным фосфором и $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{O}$ [109, 112], $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{S}$ [113], $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{S}$ [114], $\text{X}=\text{OH}$, $\text{Y}=\text{O}$ [115]. Возможные пространственные формы циклического фрагмента рассмотрены на основе параметров складчатости (табл. 2). Сопоставление их с рентгеноструктурными данными (табл. 3) позволило определить наиболее вероятные — это ВК- и В-конформации. При обсуждении пространственного строения 1,3,2-диоксафосфоцинов одним из основных является также вопрос об ориентации экзоциклических заместителей у атома фосфора (за основу при обозначении конформаций берем заместитель X). Удвоение числа конформеров конечно усложняет решение конформационной задачи, но во многих случаях, когда стабильной является одна форма, это позволяет сделать более уверенные заключения о пространственном строении.

Некоторые представления о предпочтительных конформациях дали неэмпирические квантовомеханические расчеты конформационных энергий производных ряда (XXVIII), в которых дibenзо-фрагменты заменены двойными связями. Расчеты проведены для 2-хлор-, метокси- [116] и 2-гидро-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоцинов [117]. Они показали, что более предпочтительной является *e*-ВК-конформация. Наиболее неустойчива ВВ-форма с *e*-Х и в еще большей степени с *a*-Х из-за близких контактов между атомами С(6), *a*-Н при С(6) и Р(2). Дестабилизация возрастает, если заместитель при Р(2) занимает *a*-позицию. Что касается всех других конформаций, то для них различия в энергиях не настолько велики, чтобы можно было делать далеко идущие выводы, тем более, что расчеты проведены для модельных соединений, без оптимизации геометрии и учета влияния среды.

В реально изучаемых системах, как правило, планарные фрагменты — это арильные или нафтильные кольца, поэтому трудно ожидать абсолютной сходимости получаемых из расчета и экспериментальных данных.

Переходя к рассмотрению спектральных характеристик 1,3,2-диоксафосфоцинов, обратим внимание на отсутствующую в азоцинах дальнюю константу $^5J(\text{P}\text{H})$. Первопачально она была обнаружена в соединениях трехвалентного фосфора [101, 118], на основании чего сделано заключение о реализации ВВ-конформации, так как именно в ней атомы Р и Н пространственно сближены. Однако, как отмечено выше [108, 116], возможность реализации такой структуры весьма проблематична. Одно наличие такой константы еще не может служить основанием для подобного заключения. Идентификация конформеров 1,3,2-диоксафосфоцинов (LIV) и (LV) стала возможной благодаря температурным съемкам спектров ЯМР ^1H [117, 119, 122]. Для двух из них получены спектры отдельных конформеров [117, 122]. Это облегчило поиск спектральных критериев различных конформаций. В спектрах ЯМР ^1H резонансные сигналы метиленовых протонов находятся в области 3,24–4,39 м. д. для ряда

Таблица 4

Параметры спектров ЯМР ^1H (δ , м. д.; J , Гц) 1,3,2-диоксафосфоцинов
[119—121]*

Соединение	X	Y	R	$\delta(\text{H}^A)$	$\delta(\text{H}^B)$	$\Delta\delta$	$^2J(\text{HH})$	$^3J(\text{PH})$
(LIV)	Cl	НЭП	<i>трет</i> -Ви	3,68	3,97	0,29	12,6	2,4
	NET ₂	НЭП	<i>трет</i> -Ви	3,25	4,31	1,06	12,1	2,8
	NPh ₂	НЭП	<i>трет</i> -Ви	3,30	4,27	0,97	12,7	3,1
	OEt	НЭП	<i>трет</i> -Ви	3,24	4,22	0,98	12,3	3,2
	OPh	НЭП	<i>трет</i> -Ви	3,41	4,18	0,77	12,6	2,9
	OC ₆ H ₄ - - <i>трет</i> -Ви	НЭП	<i>трет</i> -Ви	3,40	4,28	0,88	12,8	2,8
	О-нафтил	НЭП	<i>трет</i> -Ви	3,51	4,39	0,88	12,8	2,7
	OPh	НЭП	C ₆ H ₄ CH ₃	3,38	4,29	0,91	12,8	3,0
	NET ₂	S	<i>трет</i> -Ви	3,31	4,12	0,81	12,6	3,4
	OEt	S	<i>трет</i> -Ви	3,65	4,52	0,87	14,6	—
	H	O	<i>трет</i> -Ви	3,61	4,39	0,78	14,0	—
	H	O	C ₆ H ₄ CH ₃	3,66	4,42	0,76	15,0	—
(LV)	NMe ₂	НЭП	—	5,12	4,56	0,56	15,9	3,5
	NET ₂	НЭП	—	5,06	4,54	0,52	16,3	3,6
	OPh	НЭП	—	5,06	4,45	0,61	16,0	—
	NET ₂	O	—	5,28	5,03	0,25	15,6	—
	NET ₂	S	—	5,22	5,12	0,10	16,2	—

* Химический сдвиг Me в бензольном кольце меняется в пределах 2,24—2,30 м. д.; *трет*-Ви — 1,22—1,38 м. д.

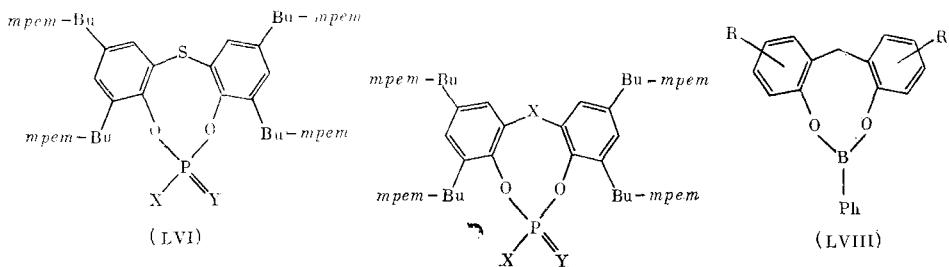
(LIV) и 4,45—5,28 м. д. для ряда (LV) [119—121] (табл. 4). Они имеют вид АВ-системы, причем низкопольный дублет во многих соединениях ряда (LIV) и высокопольный дублет в ряду соединений (LV) расщеплены вследствие дальнего взаимодействия с ядром ^{31}P . Почти во всех дибензопроизводных (LIV), за исключением хлорфосфита, обнаружена высокая (порядка 1 м. д.) неэквивалентность (разность химических сдвигов $\Delta\delta$) протонов метиленовой группы. Малой величиной $\Delta\delta$, помимо хлорфосфита, характеризуются и динафтотоизводные (LV). Соединения различаются в значительной степени и величинами $^2J(\text{HH})$: 12—13 Гц для большинства (LIV) и 14—16 Гц для (LV). В одном случае в производных Р(IV) (LIV) с X=NET₂, Y=S наблюдалась $^3J(\text{PH})$ [122]. Спектры отдельных конформеров получены для хлорфосфита (LIV) с R=*трет*-Ви, R'=Me [117] и соответствующего тиофосфата с X=OEt и Y=S [122]. Определены энергетические характеристики конформационных процессов этих двух соединений: ΔG_{195}^0 0,1; ΔG_{225}^{\neq} $10,85 \pm 0,7$ ккал/моль для первого и 0,74 и 12,2 ккал/моль для второго. В 2-гидро-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоцинах (LIV) с R=*трет*-Ви, циклогексил, R'=Me с понижением температуры при $-40 \div -60^\circ\text{C}$ наблюдается резкое увеличение $\Delta\delta$, что соответствует торможению внутримолекулярного обменного процесса с ΔG_{220}^{\neq} $10,4 \pm 0,7$ ккал/моль [117] между формами, одна из которых присутствует в небольшом количестве $\sim 10\%$. В противоположность дибензопроизводным, в ряду (LV) с понижением температуры обнаружено монотонное увеличение разности $\Delta\delta$, хотя КССВ при этом практически не меняются. Это показывает, что в равновесии принимают участие формы, имеющие идентичную конформацию циклического фрагмента и различающиеся ориентацией заместителей у фосфора [120, 121]. В целях идентификации конформеров проведена количественная оценка влияния магнитной анизотропии и электрического поля заместителей на величину $\Delta\delta$ [123—125], а также вклада от эффекта сверхсопряжения ΔJ^{π} в константы $^2J(\text{HH})$ и $^3J(\text{PH})$ в различных конформациях [119—121]. Именно такое рассмотрение стереоспецифического характера констант в совокупности с данными метода дипольных моментов и позволило впервые выявить спектральные тесты отдельных конформеров: *e*-ВК

характеризуется 2J (НН) $\sim 12,5$ Гц, 5J ($\text{P}^{\text{III}}\text{H}^{\text{B}}$) и 5J ($\text{P}^{\text{IV}}\text{H}^{\text{B}}$) порядка 3,5–4,0 Гц, $\Delta\delta$ 1 м. д. В альтернативной e -ВК-конформации 5J (РН) ~ 0 –2 Гц, а знаки $\Delta\delta$ ($\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$) являются противоположными. Поэтому при равновесии e -ВК= a -ВК $\Delta\delta$ не велика (0,2–0,5 м. д.), а 5J (РН) имеет более низкие значения 1–2 Гц. e -В-Форма имеет 2J (НН) ~ 14 –16 Гц, 5J ($\text{P}^{\text{III}}\text{H}^{\text{B}}$) того же порядка, что и в форме e -ВК, но она хуже проявляется в соединениях Р(IV), $\Delta\delta$ иногда достигает 1,3 м. д.; в a -В-конформации 5J (РН) также может не проявляться. При равновесии e -В= a -В, равно как и e -В= e -ВК, $\Delta\delta$ усредняется и имеет невысокие значения (вследствие обмена между протонами a , e и e' , a'). Можно считать, что на примере соединения (LIV) с $\text{X}=\text{NET}_2$, $\text{Y}=\text{S}$, $\text{R}=t\text{ret}$ -Ви впервые получены прямые доказательства спектральных критериев e -ВК-конформера: соединение конформационно однородно в растворах, и в соответствии с КР-спектрами его пространственное строение сохраняется при переходе от кристаллической формы к растворам [126], а его строение в кристалле (e -ВК-конформация) доказано рентгеноструктурным методом [79]. Аналогичные результаты получены и для фенилфосфита (LIV) с $\text{X}=\text{OPh}$, $\text{R}=t\text{ret}$ -Ви, преимущественная конформация которого в растворе [119] соответствует найденной в кристалле e -ВК [72]. Равновесие типа e -ВК= a -ВК с небольшим содержанием a -конформера характерно и для других дибензопроизводных фосфитов с $\text{X}=\text{NPh}_2$, NET_2 , OEt , О-нафтил. В хлорфосфите заселенность второй формы достигает приблизительно равных количеств 56 : 44 %. В динафтотиопроизводных (LV) реализация форм ВК и ВВ маловероятна вследствие сильных стерических отталкиваний α -атомов водорода соседних нафтильных фрагментов. В кристаллической фазе 2-диэтиламинофосфит (XXXVIII) и его оксид (XXXIX) имеют e -В-форму [73, 80]. Равновесию типа e -В= a -В в случае соединений Р(IV) должны соответствовать малая величина $\Delta\delta$, 2J (НН) $\sim 15,5$ Гц, 5J (РН) ~ 0 Гц, аналогичные данные получены экспериментально. В соединениях Р(III) заселенность e -В-конформера больше с $\text{X}=\text{NR}_2$ и меньше с $\text{X}=\text{OPh}$, чем a -В-формы [120, 121]. Если с этих позиций, а также принимая во внимание данные метода дипольных моментов, рассмотреть полученные результаты для соединений (LIV) с $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{O}$ [117], то приемлемым является трехкомпонентное равновесие e -В= e -ВК= a -ВК с заселенностью 47 : 43 : 10. Если В-форме соответствует геминальная константа 15,6, а ВК – 12,5 Гц, то при найденной заселенности конформеров в спектрах должна проявиться константа 14,0 Гц, что и соответствует эксперименту. Наблюдаемый при температурных съемках скачок в изменении $\Delta\delta$ связан с вымораживанием a -ВК-конформера, имеющего противоположную по знаку величину $\Delta\delta$ по отношению к e -В- и e -ВК-конформерам. Тиофосфат (LIV) с $\text{X}=\text{OEt}$, $\text{Y}=\text{S}$, $\text{R}=t\text{ret}$ -Ви существует в виде равновесной смеси двух конформеров с заселенностью 86 : 14. При этом спектральные параметры миорного конформера соответствуют a -ВК-форме (как в конформационно-однородном диэтиламинофосфате): 2J (НН) 12,2, 5J (РН) 3,5 Гц, $\Delta\delta$ 0,78 м. д., а преобладающего конформера – a -В-форме: 15,5, 0 Гц и 1,33 м. д. соответственно [122].

Для обсуждаемых здесь 1,3,2-диоксафосфоцинов (LIV) и (LV) проведено рассмотрение КССВ nJ (РС) с целью определения ЯМР ^{13}C -спектральных тестов, полезных в конформационных исследованиях [121, 127]. Приложение известных из литературы наблюдений о стереоспецифическом характере константы 2J ($\text{P}^{\text{III}}\text{OC}_{sp^2}$) [128–130] к четырем циклическим конформациям привело к заключению, что в ВК-форме константа выше (6,6–8,8 Гц), чем в В-конформере (1,5–2,2 Гц) [121, 127]. Вицинальные константы 3J ($\text{POC}_{sp^2}\text{C}_{sp^2}$) невелики: получены нулевые значения для (LV), 2,9–4,4 Гц для (LIV) с Р(III) и несколько выше с Р(IV). Они сопоставлены со стереоспецифическими зависимостями константы 3J (POCC_{sp^2}) [131–133]. В 1,3,2-диоксафосфоцинах двугранный угол во фрагменте РОСС близок к 0° в ВВ-конформации (6°). Именно для такой *cis*-ориентации и можно ожидать максимального значения константы порядка 10–15 Гц. В a -ВК-конформации должна наблюдать-

ся близкая к нулевой константа, поскольку двугранный угол имеет величину около 90° (80°). В остальных конформациях последовательность величин констант ССВ такова: $^3J(B) > ^3J(TB) > ^3J(e\text{-BK})$. Поскольку из сравнения сделанных соотнесений с экспериментально найденными величинами исключается из рассмотрения ВВ-форма, то можно полагать, что с помощью ЯМР ^{13}C -спектроскопии впервые получены прямые экспериментальные доказательства отсутствия ВВ-конформации [127]. Двугранные углы во фрагментах POCC_4 и POCC_2 связаны соотношением $\theta(\text{PC}_4) = 180^\circ - \theta(\text{PC}_2)$, оба угла θ равны между собой ($\sim 90^\circ$) в случае ВК-конформации, поэтому равенство двух вицинальных констант 3,7–4,4 Гц может служить спектральным критерием ВК-формы. Такое равенство и обнаружено экспериментально в дibenзо-1,3,2-диоксифосфоцинах (LIV) с Р(III) [121, 127]. Что касается дальних КССВ $^4J(\text{PC})$ и $^5J(\text{PC})$, то тут пока трудно делать далеко идущие конформационные выводы, так как для этих констант стереохимические зависимости пока не установлены. В исследованных системах константа $^4J(\text{PC}_4)$ наблюдается в тех случаях, когда $^5J(\text{PH})$ также имеет ненулевое значение. Однако обратное не всегда имеет место; КССВ $^5J(\text{PC}_6)$ достигает 1,5–2,2 Гц в соединениях, имеющих ВК-конформацию.

Методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C широко изучено конформационное поведение 1,3,2-диоксафосфоцинов ряда (LIV), в бензольные кольца которых (в *мета*-положения по отношению к мостиковой группе) введены две *трет*-бутильные группы $R=R'=\text{трет}-\text{Bu}$, а мостик — это алкилметиленовая группа CHR ($X=\text{OR}$ [101, 134, 135], Cl [119, 136], Ph [136]). Описаны также бициклы с мостиком POXOP [101], соответствующие им пентаоксифосфораны [134, 137], сульфиды (LVI) [137–139] с P(III) и X=Cl , Ph , OMe [139] с P(IV) [139] и с P(V) [137].

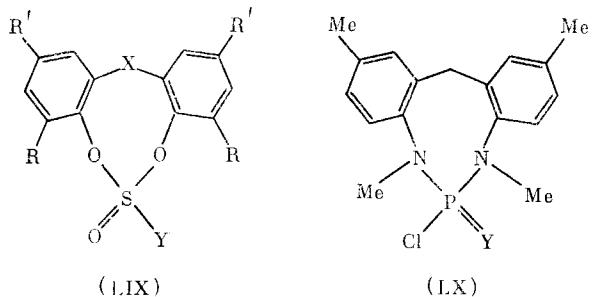


ЯМР ^1H спектры соединений фосфора Р(III) аналогичны описанным выше для ряда (LIV) и на основании наличия дальней константы $^5J(\text{PH})$ высказано предположение о возможной реализации ВВ-конформации [101, 136]. В пентаоксифосфоранах обнаружено псевдовращение с ΔG^\ddagger , равной 15,4–15,7 ккал/моль в зависимости от природы алcoxильных групп в Р(V) [135–137]. В тригональной бипирамиде атома Р(V) восьмичленный цикл занимает диэкваториальную позицию, а пентаоксифосфоран с сульфидным мостиком имеет ВК-структуру [137]. При понижении температуры дублет метиленовой группы с химическим сдвигом 3,75 м. д. и константой взаимодействия $^5J(\text{PH})$, равной 2,7 Гц, одного из фосфоранов с $\text{X}=\text{CH}_2\text{CF}_3$ распадается на два дублета с химическими сдвигами 3,52 и 4,11 м. д. и $^5J(\text{PH})$ 1,9 и 2,8 Гц [135], что указывает на наличие конформационного равновесия.

Недавно начаты исследования дibenzo-1,3,2-диоксасилоцинов (LVII) [139—141] и -1,3,2-диоксабороцинов [119]. В метильном производном (LVII) с фрагментом SiMe_2 при комнатной температуре метильные группы эквивалентны, ниже 6°C они становятся неэквивалентными; ΔG^\ddagger процесса 13,9 ккал/моль. Спектры ЯМР ^{13}C этого соединения также претерпевают температурные изменения, что же касается протонов метиленовой группы, то выше $T_{\text{коал}}$ они проявляются в виде синглета с $\delta = 4,12$ м. д., а ниже — в виде дублета с $\delta = 3,61$ и $4,50$, $\Delta\delta 0,89$ м. д., $^2J(\text{HH}) 14$ Гц [139]. Авторы не делают окончательных выводов о кон-

формационном поведении (по их мнению это могут быть ВК- или ВВ-формы, имеющие плоскость симметрии или же равновесие между идентичными асимметричными конформациями). Барьер инверсии в 1,3,2-диоксабороцине (LVIII) имеет величину того же порядка (14,4 ккал/моль). Поскольку при комнатной температуре в этом соединении метилсновая группа проявляется в виде дублета при 3,81 и 4,27 м. д. с геминальной константой 13 Гц, предполагается, что конформации (LVII) и (LVIII) аналогичны [118]. Окончательные выводы о пространственном строении соединений можно будет сделать при проведении детальных температурных измерений и с учетом найденных на примере 1,3,2-диоксафосфоинов спектральных тестов (указывающих на обязательное присутствие ВК-конформера).

Очень близкие спектральные параметры имеют и сульфиты (LIX) с $X=CH_2$ и $Y=H\ddot{O}P$ (δ 3,52 и 4,27 м. д., $^2J(HN)$ 12,6 Гц для одного из них), существующие в виде равновесных смесей — *a*-ВК- \rightleftharpoons *e*-ВК, причем *e*-ВК форма преобладает при $R=Cl$, $R'=H$ и $R=tret-Bu$, $R'=Me$, *a*-ВК — при $R=R'=H$ [142]. В соответствии с найденными спектральными тестами [120], динафтиосульфиту с δ 4,64 и 4,84 м. д. и $^2J(HN)$ — 16,0 Гц приписана *e*-В-форма [142]. При замене метиленовой группы на карбонильную ($X=C=O$) наблюдается равновесие *a*-ВК- и [ТВ]-форм [143], тогда как соответствующий сульфат с $Y=O$ конформационно однороден и имеет ВК-конформацию [143]. Такие выводы сделаны на основе ИК- и ЯМР ^{13}C -спектров. Авторы полагают, что присутствие семи линий в последних указывает на то, что молекула обладает плоскостью симметрии.



Однако поскольку, как указано выше, такая ситуация возможна и при быстром псевдовращении типа $T \rightleftharpoons T^*$ или $B \rightleftharpoons B^*$, следует еще раз рассмотреть вопрос о том, сохраняется ли для молекулы этого сульфата в растворе та же самая конформация, которая была найдена для него в кристалле [86].

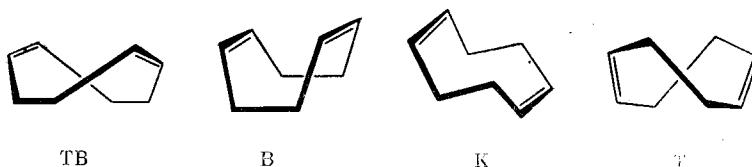
Наряду с 1,3-диоксапроизводными фосфоцинов в литературе довольно большое внимание уделено и диазаfosфоцинам (LX) [81, 144]. Хлорфосфат с Y=O конформационно неоднороден, в ЯМР спектрах ^1H при низких температурах его метильные группы при двух N-атомах неэквивалентны. Это может быть обусловлено тем, что соединение или сохраняет найденную в кристалле искаженную В-конформацию [71, 81—83], или же для него в растворе наблюдается синхронная инверсия двух непланарных атомов азота.

Заключая этот раздел, можно отметить, что полученные результаты позволили отчетливо выявить влияние, оказываемое природой планарных фрагментов, экзоциклических заместителей и электронной конфигурацией трех гетероатомов на конформационное поведение производных 1,4-циклооктадиенов. Разработанные при этом критерии могут быть использованы для проведения конформационного анализа других систем подобного рода. В дубензопроизводных наиболее предпочтительной в большинстве случаев является ВК-конформация, хотя при некоторых ситуациях реализуется и искаженная В-форма. Менее разнообразны в конформационном отношении динафтопроизводные, в них введение двух объемистых планарных групп дестабилизирует ВК-конформацию и более

характерной становится искаженная В-форма. Поэтому динафтопроизводные могут быть использованы в качестве специфических моделей для исследования именно В-конформеров этого рода.

VI. ПРОИЗВОДНЫЕ 1,5-ЦИКЛООКТАДИЕНОВ

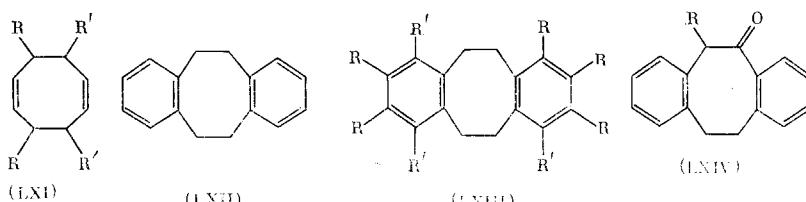
Пространственное строение 1,5-циклооктадиена (LXI) рассматривалось неоднократно в расчетах с несколькими силовыми полями [67, 70, 145–148]. Минимуму энергии здесь соответствует ТВ-конформер симметрии C_2 . К-Конформация симметрии C_{2h} проигрывает ей 4,09 [148] или 1,45 ккал/моль [145]. Различия в ΔE обусловлены при этом разными величинами двугранного угла ω_3 (табл. 5), получаемого расчетными методами с разными силовыми полями и процедурами минимизации энергии; полагают, что в таких случаях метод Ньютона – Рафсона точнее определяет минимум [2, 148]. Угол ω_3 , вычисленный для ТВ, составляет 52,5° [148] или 37,9° [145], причем первая из величин ближе к найденной электронографически для (LXI) с $R=R'=H$ [149] и рентгенографически для его син-3,7-дibром- с $R=H$, $R'=Br$ [157] и 4,8-диметил-3,7-дикарбоксамидзамещенных с $R=Me$, $R'=OCNH_2$ (LXI) [158].



TB B K T

Аналогичная структура установлена и для нескольких металлоорганических комплексов (LXI) [152, 153] дибензодиазоцинов [154–156] и дибензосилоцина [157]. В этой конформации имеется довольно заметное взаимодействие между химически несвязанными атомами H у C(3) и C(7) (расстояние H...H 1,992 Å). Энергия К-формы выше вследствие неблагоприятных торсионных напряжений вдоль двух типов одинарных связей C–C по сравнению с ТВ-конформером.

При замене двойных связей на бензольные фрагменты (LXII) (так называемые 6,8,6-системы), в соответствии с расчетами, разница в энергии между ТВ- и К-формами уменьшается до 1,30 ккал/моль [145], а В-конформация проигрывает всего 0,59 ккал/моль. Такое различие в конформационном поведении соединений с двойными связями и ароматическими фрагментами обусловлено различием в торсионных взаимодействиях вдоль связей $C_{sp^2}-C_{sp^3}$. В диеновых системах имеется H/H заслонение, энергия которого оценивается в 1,98 ккал/моль. Поскольку в дибензопроизводных H/ C_{sp^2} заслонение по энергии ниже 0,5 ккал/моль [145], в последних легче протекает процесс псевдовращения, а в диеновых – инверсии. Введение метильных групп в о-положения бензольных колец заметно дестабилизирует ТВ-форму, делая более предпочтительными К- и В-конформеры, кроме того, заметно возрастают и барьеры переходов [154].



Переходя к рассмотрению конформационного поведения соединений данного ряда в растворах, отметим, что для (LXI) проведение температурных съемок спектров ЯМР 1H и ^{13}C обнаружило два процесса с низкими барьерами 4,4 и 4,9 ккал/моль [146]. Эрмер на основании расчетов профилей потенциальной энергии полагает, что низкоэнергетический

Таблица 5

Конформации производных 1,5-циклооктадиенов, циклооктатри- и -тетраенов

Соединения	R	R	Торсионные углы, град.*:								ΔE , ккал/моль	Обозначе- ния **	Ссылки	
			1	2	3	4	5	6	7	8				
(LXI)	H	H	— 0 0	—89,8 6,7 72,2	52,5 —62,6 —100,0	21,8 89,0 72,6	5,3 0 0	— — —	— — —	— — —	— — —	T (C_3) K (C_{2h}) B (C_{2v})	[148] [148] [148]	
(LXI)	Bг	H	— — —	—82 65 —74,9	11 —1,9 76,0	—4 —3,4 —1,9	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	TВ (C_2)	[150]	
(LX)	OCNH ₂	Me	— — —	—86,5 63,8 —86,5	— 8,1 63,8	— 6,2 —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	TВ	[151]	
(LXI)	H	H	— — —	—86,5 63,8 —4	8,1 6,2 —54	— — —4	— — 51	— — 1	— — —12	— — —63	— — 97	— — 0	TВ	[149]
(LXXI)	— — —	— — —	—4 0 —2	—54 64 —12	—4 7 —1	—68 0 66	— — —114	— — —4	— — —89	— — —88	— — —4,1	TВ (C_1) B (C_s) ПК (C_2)	[31] [31] [31]	
(LXXV)	— — —	— — —	— 0 0	—44 84 22	87 —57 16	—8 0 —7	—58 0 —36	— — —4	— — —89	— — —88	— — —4,1	TВК (C_2) ПК ПС	[31] [31] [31]	
(LXXVI)	— —	— —	—3,1 4,2	—63,0 —66,3	—1,8 —5,4	69,2 —61,8	— 5,4	— —	— —	71,3 78,8	— —	— —	— —	— —
(LXXVI) — октаметил	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —

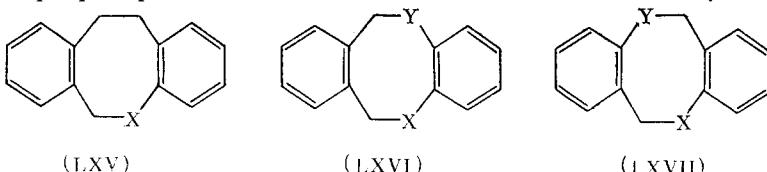
* Нумерация углов соответствует приведенной в табл. I

** ПС — переходное состояние, в скобках приведена симметрия конформеров.

барьер соответствует здесь обмену $TB \rightleftharpoons T \rightleftharpoons TB$ (вычислено 4,15 ккал/моль при 100 К), тогда как два других процесса протекают, согласно расчетам, через промежуточные состояния ванни или кресла с близкими барьерами 5,73 и 5,91 ккал/моль. Комбинация этих процессов по-видимому и соответствует экспериментально найденному барьеру 4,9 ккал/моль [146, 148]. *син*-3,7-Дибром-1,5-циклооктадиен (LXI) с R=H, R'=Br как в растворе, и в кристалле сохраняет TB-форму [150].

Первые же исследования динамических спектров ЯМР ^1H дибензо-производных показали, что соединение (LXII) конформационно неоднородно [159] и для него было обнаружено два процесса с энергиями 7,5 и 10,2 ккал/моль. При нормальной температуре здесь наблюдается смесь TB- и K-конформеров с преобладанием первого [159]. Было также изучено влияние на эти процессы *o*- и *m*-метильных групп [158, 160, 161], а также тетра- и гексаметилзамещения [159]. Все они были охарактеризованы TB \rightleftharpoons K равновесием, причем в *o,o',o'*-тетраметилзамещенном (LXIII) с R=H, R'=Me заселенность составила 88 : 12 и барьер инверсии оказался выше, чем в незамещенном соединении, 12,1 ккал/моль. Присутствие *o*-заместителей, таким образом, приводит здесь к увеличению энергии переходного состояния. Если же четыре метильные группы введены в *m*-положения (LXII) с R=Me, R'=H, то барьер инверсии практически не меняется (10,5 ккал/моль), а в конформационном равновесии двух форм преобладает кресловидная 40 : 60 [162]. Различные дибензооктанолы-3 с метильными группами в положениях 4, 7, 8 также в соответствии с данными спектроскопии ЯМР ^1H предпочитают TB-конформацию с *a*-ориентацией гидроксильной группы. Соединения, содержащие по одной метильной группе у C(4) или C(8), конформационно неоднородны и существуют в виде равновесной смеси *a*-TB \rightleftharpoons *e*-TB (разность энергии между этими конформерами невелика — 0,33 и 0,44 ккал/моль [163]). Аналогично ведут себя дибензокиклооктены, содержащие такие заместители, как Br и AcO [163, 164]. Как отмечено выше, введение в восьмичленный цикл карбонильной группы мало влияет на конформационное поведение, что находит подтверждение и на примере кетона (LXIV): при R=H наблюдается обычное для дибензо-производных равновесие TB \rightleftharpoons K, тогда как при замене H на Me равновесие ананкерно сдвигается в сторону TB-конформера [164].

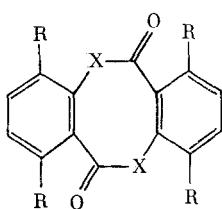
Динамической спектроскопией широко изучены гетероциклические аналоги типа (LXV) — (LXVII), для которых экспериментальные результаты по барьерам инверсии сопоставлялись с расчетными по энергиям переходного состояния. Азоцины (LXV) с X=NAc, NBz, NSO₂, Ar, NCH₂Ph, NH характеризуются равновесием K- и B-форм с барьером перехода между ними 10,6–11,1 ккал/моль (вычислено 13,2), гораздо выше барьер переходов B \rightleftharpoons B* или B \rightleftharpoons TB 14,3–20,1 ккал/моль [160].



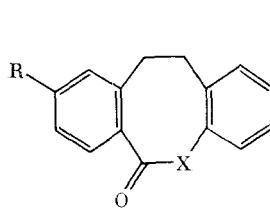
Диазоцины (LXVI) и (LXVII) также конформационно неоднородны, однако разность энергии между альтернативными K- и B-формами низка: менее 0,28 ккал/моль за исключением диазоцина (LXVI), барьеры инверсии которого составляют 12,9–14,1 ккал/моль [160, 165]. 3,8-Тиазоцин (LXVI) с X=S и Y=NAc также проявляет температурную зависимость в спектрах ЯМР ^1H , что объясняется его конформационной негомогенностью. Барьер перехода между его формами заметно выше, чем в диазоцинах и составляет 18,6 ккал/моль [165]. В отличие от диазоцинов, в дитиоцинах (LXVI) и (LXVII) с X=Y=S конформационное равновесие K \rightleftharpoons B смешено до 80% в сторону B-конформера; в соответствующих дисульфонах (X=Y=SO₂) при низких температурах обнаружен

только один конформер. Барьеры инверсии В→К в соединениях (LXVI) 9,0 и 11,9 ккал/моль для сульфида и сульфона заметно ниже, чем в соответствующих (LXVII): 12,4 и 18,6 ккал/моль [160].

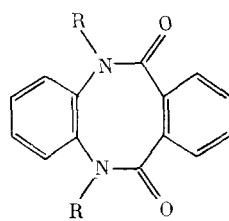
Переходя к рассмотрению конформаций кетопроизводных (LXVIII) – (LXX), напомним, что поскольку карбонильная группа, находящаяся по соседству с гетероатомом, образует планарный фрагмент, дикетон(V) ведет себя в конформационном отношении подобно 1,5-циклооктадиенам. В соответствии с этим дикетоны (LXVIII) и (LXX) могут тоже рассматриваться как производные циклооктатетрасена (см. следующий раздел). Действительно, конформационные свойства дикетонов (LXVIII) с X=NH, NCH₂Ph [166], O [167], S [168] определяются равновесной обратимой инверсией цикла между В=В-формами. Энергия активации этих конформационных переходов велика: в диазоцинах 27 ккал/моль [166], в диоксо- и дитиоцинах понижается до 17,7–18,4 [167] и составляет 24,6 ккал/моль при R=Me [168]. Рентгеноструктурным анализом дитиосалицида (LXVIII) с R=H, X=S подтверждено, что предпочтительной конформацией здесь является ванна с псевдоплоскостью симметрии, проходящей через середины связей S—C(O) [169].



(LXVIII)



(LXIX)



(LXX)

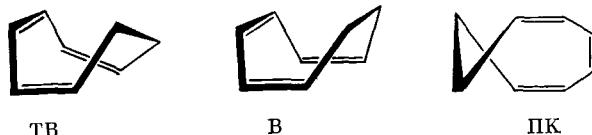
Также ниже барьер и в лактаме (LXIX) с R=H, X=NCH₂Ph 21,4 ккал/моль [170] (симметрично замещенный дилактам (LXX) уже конформационно гомогенен [166]). Имеются указания на то, что дипольный момент лактона (LXIX) с R=Br 4,09 Д согласуется с В-конформацией.

В целом видно, что конформационное поведение производных 1,5-циклооктадиенов изучено еще недостаточно и в значительно меньшей степени, чем 1,4-циклооктадиенов. Тем не менее полученные результаты показывают, что удаленное взаимное расположение двух планарных фрагментов способствует стабилизации гибких (ТВ или В), а не креслоловидных форм. Введение в цикл гетероатомов или кетогрупп вызывает возрастание степени предпочтительности В-конформера по сравнению с ТВ, что объясняется появлением их аналогии с циклооктатетраеновыми системами.

VII. ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛООКТАТРИ- И -ТЕТРАЕНОВ

1. 1,3,5- и 1,3,6-Циклооктатриены

Поскольку в 1,3,5-циклооктатриене (LXXI) чередование двойных связей с ординарными благоприятствует сопряжению, теоретическое рассмотрение соединений подобного рода основано на модели сопряженных связей, допускающей небольшое вращение вокруг ординарных C_{sp²}–C_{sp²} связей [31, 171, 172]. Оно показало, что наиболее стабильным является ТВ-конформер, в котором двугранный угол вдоль связи CH₂–CH₂ равен 63°, в противоположность В-форме, где он имеет нулевое значение. Торсионные углы трех конформеров, включая полукресло (ПК), приведены в табл. 5. Различие в энергии ТВ- и В-форм обусловлено эффектами сопряжения и торсионными взаимодействиями. Результаты расчетов согласуются с данными динамической ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии (LXXI): найдено, что разница в энергии ТВ-конформера с В и ПК составляет 4,3 и 6,2–6,7 ккал/моль, а инверсия цикла происходит с барьером 6,6 ккал/моль [171].

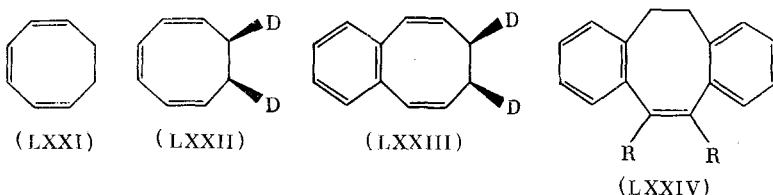


ТВ

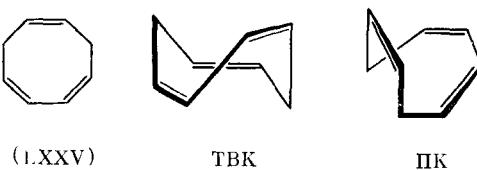
В

ПК

Введение бензольных колец вместо двойных связей увеличивает барьера. Так, при переходе от (LXXII) к (LXXIII) он возрастает с 6,7 до 9,2 ккал/моль [173], а появление второго бензольного ядра в дибензо-производном способствует двукратному возрастанию барьера до 18,7 ккал/моль, причем эта тенденция сохраняется и в трибензоаналогах [173]. Изучено влияние алкильных заместителей у кратной связи в дибензоизопроизводных (LXXIV) на величину барьера: в монометилзамещенном он выше, чем в незамещенном с $R=R'=H$ и ниже, чем в дизамещенном $R=R'=Me$ [158].



Для 1,3,6-циклооктатриена (LXXV) расчетами обнаружено два энергетических минимума, соответствующих ТВК- и ПК-конформерам с симметрией C_2 и C_s . Разница энергии между ними составляет 1,8 ккал/моль, а барьер перехода — 4,10 ккал/моль [31, 171]. Торсионные углы в разных конформациях приведены в табл. 5.



(LXXV)

ТВК

ПК

2. Циклооктатетраены

Хотя в 1,3,5,7-циклооктатетраене (LXXVI) чередование двойных и простых связей способствует сопряжению, однако в плоской системе появляются сильные угловые и торсионные взаимодействия — именно поэтому в виде компромисса здесь реализуется В-форма. Это доказано электронографическими [174] и расчетными данными [1] для (LXXVI) и рентгеноструктурными — для его октаметилзамещенного [62]. Торсионные углы вокруг циклических связей В-формы даны в табл. 5. В соответствии с рентгеноструктурными исследованиями, введение в цикл заместителей изменяет степень уплощенности В-конформации. Она определяется величиной так называемых внешних двугранных углов (α). Карбоксизамещенный циклооктатетраен [175], 1,4-динитро- [176], 1,3,5,7-тетраметилпроизводные [177] имеют двугранные углы в пределах 39—45°.



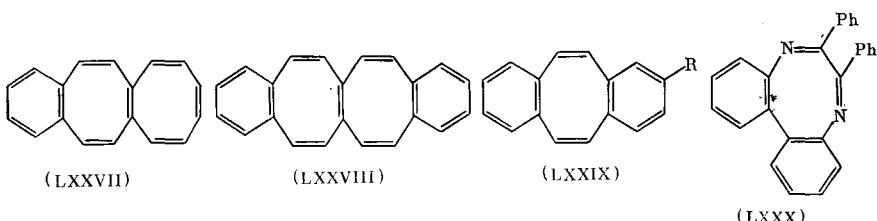
Близость двух пар заместителей в 1,4,5,8-положениях цикла ($R=CH_2OC_6H_4Me-n$) [178] приводит к возрастанию угла до 48°. Степень уплощенности октазамещенных соединений определяется стерическими требованиями заместителей: для небольших по объему атомов фтора углы невелики (α 41,0 и 41,7°) [179], при замещении метильными группами

пами они возрастают на 8,7—11,0° [62], дальнейший рост объема заместителей (фенильные группы) приводит к возрастанию углов до 58,0 и 53,3° [180, 181]. В параклофановых системах особых изменений не найдено [182, 184], конформационное состояние тетрааннулированных систем определяется природой аннулированного цикла. Тетрациклогептановое производное имеет В-форму (α 41,4 и 42,3°) [184], а тетрацикло-бутановое — плоскую структуру (0,5 и 2,1°) [185].

В динамическом отношении, в соответствии с данными ЯМР-спектроскопии, циклооктатетраен и его производные характеризуются двумя процессами: инверсией цикла и сдвигом связей [186—188]. Первый из этих процессов проходит через плоское переходное состояние симметрии D_{4h} с локализованными двойными связями, барьер инверсии достигает порядка 10 ккал/моль [189], для второго процесса он выше на 4 ккал/моль. Сомнительным представляется включение в рассмотрение плоской структуры симметрии D_{8h} с эквивалентными C—C-связями [190, 191], в связи с этим требуется детальное рассмотрение таких факторов, как резонансная дестабилизация (антиароматичность) [192], угловое напряжение, ван-дер-ваальсовское отталкивание [193] и родственные взаимодействия [190]. Введение алкильных или арильных групп приносит элемент хиральности, вследствие чего появляется возможность разделения оптически активных изомеров [194—198]. Различие в спектрах ЯМР ^1H изомеров позволяет оценить степень уплощения цикла: так для производных с 1,2-аннулированным четырех-шестичленным циклом показано, что уплощенность циклооктатетраенового кольца возрастает с уменьшением размера ациклированного цикла [199].

Конформация ванны сохраняется в моно- и дибензооктalenах (LXXVII) и (LXXVIII) [200, 201]. Подобные системы представляют интерес при изучении барьера инверсии между B- и B*-конформерами методами динамической ЯМР-спектроскопии. В дибензооктalenах он довольно высок (12,3 ккал/моль для (LXXVIII) с R=CH₂F [202]) и мало зависит от природы R, в диоктalenах (LXXII) барьер еще выше (15,3 ккал/моль [201]). Конформационное поведение ди-, три- и тетрабензоокталенов сродни бифенильным производным [199].

При введении гетероатомов конформационная ситуация, как указано выше, может измениться. Действительно, дибензодиазоцин (LXXX) имеет искаженную В-форму, торсионные углы которой также приведены в табл. 5 [203].



Широкие возможности для исследования влияния геометрических параметров и внутримолекулярных электронных взаимодействий на конформации предоставляют данные по циклотетрафосфазенам (LXXXI), где варьируя заместители у атома фосфора, можно получить самые разнообразные соединения, включая и геометрические изомеры. Рентгеноструктурные исследования показывают, что эндоциклические углы PNP и NPN в значительной степени определяются природой эндоциклических заместителей у фосфора и могут варьироваться в очень широких пределах. Для F-замещенных характерна почти плоская структура P_4N_4 -цикла [204]. Часть изученных соединений имеет искаженную седлообразную конформацию (ВВ в используемой в обзоре терминологии): $N_4P_4Cl_4Ph_4$ [205], $N_4P_4Cl_2(NMe_2)_6$ [206], $N_4P_4Cl_4(NMe_2)_4$ [207], $N_4P_4(OMe)_8$ [208], а также [209]. Близкая к В структура обнаружена в $N_4P_4F_4(NMe_2)_4$ [210]. Большая часть циклотетрафосфазенов имеет КК-конформацию, в которой четыре атома P находятся в одной плос-

Таблица 6

Конформации циклотетрафосфазенов

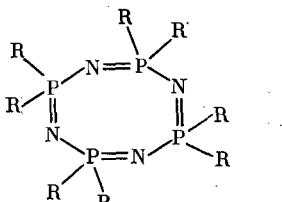
Соединение	Торсионные углы, град								Конформации	Ссылки
	1	2	3	4	5	6	7	8		
$N_4P_4Cl_4(NMe_2)_4$	38,4	49,8	29,3	67,3	31,6	25,8	67,2	46,8	BB	[207]
$N_4P_4(OMe)_8$	34	45	42	55	30	43	40	52	BB	[208]
<i>cis</i> - $N_4P_4F_4(NMe_2)_4$	33,5	43,8	34,7	48,7	31,6	53,3	18,8	36,6	B	[210]
$N_4P_4Ph_4(NMe_2)_4$	95	-53	-21	73	-95	53	21	-73	KK	[211]
<i>транс</i> - $N_4P_4Ph_4Cl_4$	75	-41	-24	62	-75	41	24	-62	KK	[212]
$N_4P_4Cl_2(NMe_2)_6$	76	-44	-19	61	-76	44	19	-61	KK	[213]
$N_4P_4Cl_6(NMe_2)_2$	77	-41	-26	65	-77	41	26	-65	KK	[214]
$N_4P_4Cl_8$	76	-45	-20	59	-76	45	20	-59	KK	[215]
<i>транс</i> - $N_4P_4F_4(NMe_2)_4$	66	-50	-5	40	-66	50	5	-40	KK	[216]
<i>cis</i> - $N_4P_4Cl_4Ph_4$	69	-43	38	-56	53	-34	40	67	KK	[217]
$N_4P_4F_7(C_5NH_6)$	14,4	-13,0	-6	5,7	3,3	4,3	-21,7	12,4	*	[218]

* Близкая к плоской структура.

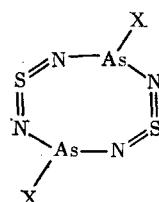
кости [211–217]. В одном случае стабилизируется КК-форма с четырьмя копланарными атомами N — это *цис*-изомер $N_4P_4Cl_4Ph_4$ [217]. Увеличение числа атомов F до семи способствует уплощению цикла: в последнем из приведенных в табл. 6 примеров по циклотетрафосфазенам реализуется близкая к плоской конформация, что хорошо видно из низких значений двугранных углов [218].

3. Неорганические 8-членные гетероциклы с планарными фрагментами

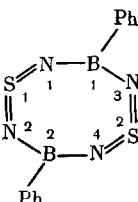
Получены рентгеноструктурные данные для соединений, содержащих два смежных дипланарных фрагмента. Первое из них (LXXXII), как и циклотетрафосфазен, имеет ВВ-конформацию, в которой атомы As занимают флагштоковое положение, а *трет*-бутильные группы располагаются экваториально [219]. В дибороцине (LXXXIII) [220] атом бора стремится сохранить копланарное расположение трех связей, поэтому конформация соединения меняется, характеризуясь перегибом по линии $N_1\dots S_2$ и наличием двух планарных групп $N_1B_1N_3S_2$ и $S_2N_4B_2N_2S_1N_1$ (угол между этими двумя плоскостями составляет 126°).



(LXXXI)

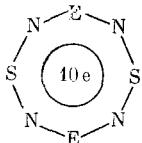


(LXXXII)

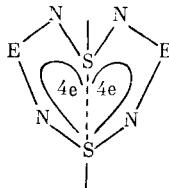


(LXXXIII)

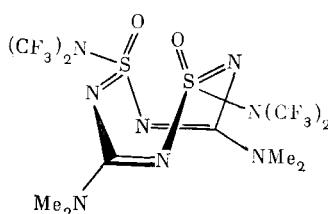
Соединения типа E(NSN)E с 10π -электронами (подчиняющиеся правилу ароматичности $4n+2$) могут существовать в зависимости от природы E либо в плоской форме (LXXXIV) с E=CPh [221], S как в $S_4N_4^{2+}$ [222–224], $S_4N_4Cl_2$ [225], $[S_4N_4Cl]^{+}\cdot X^-$ (X=FeCl₄ [226], ZrCl₁₀ [227]), или в конформации бабочки (LXXXV) с E=PM₂ [228], CNMe₂ [221] с трансаннулярным взаимодействием между двумя атомами серы. В то же время в аддуктах типа $S_4N_4\cdot AsF_5$ реализуется ВВ-форма (седло) с четырьмя атомами серы в одной плоскости [229]. Возможна также деформация ВВ-формы до В-конформации, как это показано на примере диоксида (LXXXVI) [230].



(LXXXIV)



(LXXXV)



(LXXXVI)

* *

Изложенное выше позволяет сделать следующие выводы. Восьмичленные циклы с планарными фрагментами представляют конформационно подвижные системы, поведение которых тесно связано с природой гетероатомов и планарных фрагментов и их взаимным расположением. Основная и наиболее ярко выраженная тенденция — это стремление принять креслоподобную конформацию, ближе всего соответствующую наиболее устойчивой ВК-форме циклооктана; ей противостоят чисто гео-

метрические ограничения — сохранение плоскостного расположения циклических атомов, образующих планарный фрагмент и двух смежных с ними атомов. В результате, вместо ВК-формы, наблюдается ТВК- или К-форма. Однако введение в цикл гетероатомов, способных вызвать большие угловые деформации, может способствовать тому, что замыкание в цикл произойдет и в ВК-форме. Свидетельство тому — 1,2-циклооктадиен и соответствующий ему 1,5,2,4,3-диоксасиффазоин, существующие соответственно в ТК- и ВК-конформациях. Поскольку в соединениях с четырьмя планарными фрагментами реализация ВК-формы крайне затруднительна, большинство циклотетрафосфазенов имеет КК-структуру. 1,3-Циклооктадиены и циклооктатетраены имеют ТВК-конформацию, а 1,5-циклооктадиены — К-форму. Введение гетероатомов в цикл может привести к большей стабилизации В-конформера по сравнению с ТВ. Во всех рассмотренных примерах с дипланарными фрагментами именно В-конформация присутствует в том или ином количестве. Помимо гетероатомов, большое влияние на конформационное поведение оказывает также природа и взаимное расположение планарных фрагментов. Изменения хорошо видны при переходе от циклов с двойными связями к бензо- и нафтопроизводным — основное последствие такого перехода связано с повышением барьера инверсии. Поэтому в будущем особенно интересным представляется исследование гетероциклов, содержащих кратные связи.

Из представленного материала видно, что не все типы соединений изучены достаточно полно. В основном приходится говорить о начальной стадии исследований, когда еще рано делать далеко идущие обобщающие заключения. Наиболее полные и интересные результаты получены для дibenзо- и динафтопроизводных 1,4-циклооктадиенов, однако многие из них еще нуждаются в дополнительных проверках и уточнениях. Требуется приложить еще много усилий и для того, чтобы выявить все электронные факторы, определяющие предпочтительность тех или других структур. Гораздо сложнее, чем представлялось ранее, обстоят дела и с соединениями, содержащими четыре планарных фрагмента, гетероциклические представители которых обнаруживают все новые примеры конформационного многообразия. Если на основе циклооктатетраена можно было говорить об одной преимущественной форме — ванне, то в гетероциклических производных обнаружены и другие структуры, характерные, казалось бы, только для насыщенных систем, такие, как КК и ВВ. Как видно, 8-членные циклические системы с планарными фрагментами являются перспективными моделями для развития конформационного анализа в целом. Корректное рассмотрение таких сложных в конформационном отношении соединений возможно на основе количественных критериев описания конформаций. Разработка принципов конформационного анализа для рассмотренного класса соединений послужит ступенью для перехода к более сложным в конформационном отношении насыщенным 8-членным и большим по размеру циклам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дащевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
2. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
3. Armarego W. L. E.//*Stereochemistry of Heterocyclic compounds*, Pt 1, 2. N. Y. etc: Wiley-Int. Publ., 1977.
4. Аришинова Р. П./*Строение и реакционная способность органических соединений*. М.: Наука, 1978. С. 66.
5. Внутреннее вращение молекул/Под ред. Орвилл-Томаса В. Дж. М.: Мир, 1977.
6. Арбузов Б. А., Аришинова Р. П., Полежаева Н. А./*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. С. 2507.
7. Arbuзов Б. А., Polezhaeva N. A., Arshinova R. P./*Soviet. Sci. Rev. Sect. B*. 1984. V. 6. P. 2.
8. Cremer D., Pople J. A./*J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 1354.
9. Зефиров Н. С., Памюлин В. А./*Докл. АН СССР*. 1980. Т. 252. С. 111.
10. Palyulin V. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Zefirov N. S./*J. Mol. Struct.* 1981. V. 70. P. 65.
11. Pakes P. W., Rounds T. C., Strauss H. L./*J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 2469, 2476.

12. Ливингстон Р.//Общая органическая химия. М.: Мир, 1985. Т. 9. С. 336, 672.
13. Hendrickson J. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7036, 7043, 7047.
14. Anet F. A. L., Krane J.//Tetrahedron Lett. 1973. P. 5029.
15. Дубчик И. Л., Дашевский В. Г., Стручков Ю. Т.//Журн. структ. химии. 1983. Т. 24. С. 114.
16. Anet F. A. L., St Jacques M., Henrichs P. M. et al.//Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 1629.
17. Anet F. A. L., Degen P. J.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 3613.
18. Anet F. A. L., Ghiasi M.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1224.
19. Anet F. A. L., Anet R.//Fortsch. Chem. Fortchr. 1974. V. 45. P. 169.
20. Alvik L., Borgen J., Dale J.//Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 1805.
21. Heller J. E., Dreiding A. S.//Helv. Chim. Acta. 1973. V. 56. P. 723.
22. White D. N. J., Dunitz J. D.//Israel. J. Chem. 1972. V. 10. P. 249.
23. Allinger N. L., Sprague J. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5734.
24. Ermer O., Lifson S.//Ibid. 1973. V. 95. P. 4121.
25. Favini G., Buemi G., Raimondi M.//J. Mol. Struct. 1968. V. 2. P. 137.
26. Zuccarello F., Buemi G., Favini G.//Ibid. 1973. V. 7. P. 295.
27. Ganis P., Lepore U., Martuscelli E.//J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 2439.
28. Manor P. C., Shomaker D. P., Parkes A. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5260.
29. Ermer O.//Angew. Chem. 1974. V. 86. P. 672.
30. Traetteberg M.//Acta Chem. Scand. 1975. V. 29B. P. 29.
31. Anet F. A. L., Javari I.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 4221.
32. Dale J.//Topics Stereochem. 1976. V. 9. P. 200.
33. Servis K. L., Noe E. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 171.
34. Overberger C. G., Chiu M. S., Pucci D. G., Barry J. A.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 4565.
35. Andersen L.//Acta Crystallogr. 1983. V. C39. P. 108.
36. Tsunsga J., Sugahara M., Heima K. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1983. P. 1983.
37. Javari I.//J. Mol. Struct. 1980. V. 65. P. 169.
38. Marquis E. T., Gardner P. D.//Tetrahedron Lett. 1966. P. 2793.
39. Contractor S. R., Hursthouse M. B., Parkes H. G. et al.//Chem. Commununs. 1984. P. 675.
40. Kamada T., Yamamoto O.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. P. 1159.
41. Kamada T., Yamamoto O.//Ibid. 1980. V. 53. P. 994.
42. Плямоватый А. Х., Дашевский В. Г., Кабачник М. И.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 1100.
43. Плямоватый А. Х., Климоцкий Е. Н.//Там же. 1983. Т. 268. С. 1437.
44. Арбузов Б. А., Климоцкий Е. Н., Клочков В. В., Аганов А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1685.
45. Арбузов Б. А., Климоцкий Е. Н., Сергеева Г. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2770.
46. Литвинов И. А., Климоцкий Е. Н., Юфит Д. С. и др.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. С. 644.
47. Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Наумов В. А. и др.//Журн. общей химии. 1986. Т. 56. С. 155.
48. Климоцкий Е. Н., Сергеева Г. Н., Ильясов К. А. и др.//Там же. 1987. Т. 57. С. 2207.
49. Guttenberg H. G., Bestmann H. J., Dickert F. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 159.
50. Allinger N. L., Viskosil J. F., Burcet U., Yuh J.//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 33.
51. Favini G., Zuccarello F., Buemi G.//J. Mol. Struct. 1969. V. 3. P. 385.
52. Anet F. A. L., Yavari I.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7814.
53. Brown J. N., Towns R. L. R., Kovelan N. J., Andrist A. H.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 3756.
54. Brissu F., Oliver M. J., Harpp D. N., Steliou K.//Acta. Crystallogr. 1983. V. C39. P. 289.
55. Wahl G. H., Bordner J., Harpp J., Gleason J. G.//Ibid. 1973. V. B29. P. 2272.
56. Wahl G. H., Bordner J., Harpp J., Gleason J. G.//Chem. Commununs. 1972. P. 985.
57. Дворкин А. А., Симонов Ю. А., Андронати С. А., Данилин В. В.//Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 91.
58. Андронати С. А., Дворкин А. А., Симонов Ю. А. и др.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 1140.
59. Dvorkin A. A., Simonov Yu. A., Malinovski T. I. et al.//Acta Crystallogr. 1982. V. B38. P. 638.
60. Viossat B., Rodier N., Adam G. et al.//Ibid. 1983. V. C39. P. 903.
61. Abraham D. J., Rosenstein R. D., Lyon R. L., Fong H. H. S.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 909.
62. Bordner J., Parker R. G., Stanford R. H.//Acta Crystallogr. 1972. V. B28. P. 1069.
63. Anet F. A. L., Yavari I.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 1567.
64. Boyd R. J., Szabo J. P.//Canad. J. Chem. 1984. V. 60. P. 730.
65. Allinger N. L., Hickey M. J., Kao J.//J. Amer. Chem. 1976. V. 98. P. 2741.
66. Luttinghaus A., Rosenbaum H. J.//Monatsh. Chem. 1967. B. 98. S. 1323.
67. Osawa E., Shirahama H., Matsumoto T.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4824.
68. Anet F. A. L., Yavari I.//Ibid. 1977. V. 99. P. 6986.
69. Dunitz J. D., Waser J.//Ibid. 1972. V. 94. P. 5645.
70. Baker J. E.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 121.

71. Аршинова Р. П., Кадыров Р. А., Арбузов Б. А.//Журн. общей химии. 1986. Т. 56. С. 1457.
72. Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов Б. А. и др.//Журн. структ. химии. 1984. Т. 25. С. 118.
73. Литвинов И. А., Наумов В. А., Аршинова Р. П.//Там же. 1988. В печати.
74. Hardy A. D., Ahmed F. R.//Acta Crystallogr. 1974. V. B30. P. 1670.
75. Hardy A. D., Ahmed F. R.//Ibid. 1974. V. B30. P. 1674.
76. Iwasaki F., Akiba K.//Ibid. 1985. V. B41. P. 445.
77. Akiba K., Tokee K., Shimizu Y., Ohkata R.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6320.
78. Литвинов И. А., Наумов В. А., Мукменева Н. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. В печати.
79. Литвинов И. А., Катаева О. Н., Наумов В. А. и др.//Там же. 1988. В печати.
80. Литвинов И. А., Катаева О. Н., Наумов В. А. и др.//Там же. 1987. С. 1985.
81. Cheng C. Y., Shaw R. A., Cameron T. S., Prout C. K.//Chem. Communns. 1968. Р. 616.
82. Cameron T. S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1972. Р. 591.
83. Cameron T. S., Prout C. K., Hoylett K. D.//Acta Crystallogr. 1975. V. B31. Р. 2331.
84. Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Анонимова И. В., Наумов В. А.//Журн. структ. химии. 1988. В печати.
85. Литвинов И. А., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т. и др.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. С. 875.
86. Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Анонимова И. В., Арбузов Б. А.//Там же. 1982. Т. 262. С. 615.
87. Катаева О. Н., Литвинов И. А., Наумов В. А., Анонимова И. В. Успехи в области химии и применения орг. соед. серы. Тез. докл. Казань, 1987. С. 27.
88. Gellatly R. P., Ollis W. D., Sutherland I. O.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 913.
89. Renaud R. N., Bovenkamp J. W., Fraser R. R., Roustan J. L. A.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 3456.
90. Elhadi F. E., Ollis W. D., Stoddart J. F.//Angew. Chem. 1976. B. 88. P. 224.
91. Elhadi F. E., Ollis W. D., Stoddart J. F.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1978. P. 1415.
92. Renaud R. N., Bovenkamp J. W., Fraser R. R., Roustan J. L. A.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 3456.
93. Pala G., Mantegani R., Zuhna E.//Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 1275.
94. Renaud R. N., Layton R. B., Fraser R. R.//Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 3380.
95. Fraser R. R., Razza M. A., Renaud R. N., Layton R. B.//Ibid. 1975. V. 53. P. 167.
96. Ollis W. D., Stoddart J. F., Sutherland I. O.//Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 1903.
97. Brieaddy L. E., Hurlbert B. S., Mehta N. B.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 1630.
98. Ohkata K., Takee K., Akiba K.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1985. V. 58. P. 1946.
99. Ohkata K., Okada K., Akiba K.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 26. P. 4491.
100. Paton W. F., Corey J. Y.//Acta Crystallogr. 1977. V. B33. P. 3322.
101. Odorisio P. A., Pastor S. D., Spivac J. D. et al.//Phosphorus and Sulfur. 1983. V. 15. P. 9.
102. Akiba K., Takee K., Ohkata K.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6965.
103. Browne E. J.//Austral. J. Chem. 1986. V. 39. P. 783.
104. Чазов В. А., Агафонов С. В., Лебедева Н. Ю.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 364.
105. Петров К. А., Чазов В. А., Лебедева Н. Ю., Чернобровкина Л. П.//Там же. 1978. Т. 48. С. 2025.
106. Akiba K., Okada K., Ohkata K.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 5221.
107. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Победимский Д. Г.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1831.
108. Farkas M., Lang Gy., Dinya Z. et al.//J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 131.
109. Кадырова В. Х., Кирпичников П. А., Мукменева Н. А. и др.//Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1688.
110. Вершинин П. В., Вершинин Ю. П., Кирпичников П. А. и др. А. с. 787412 СССР//Б. И. 1980. № 6. С. 97.
111. Вершинин П. В., Кирпичников П. А., Вершинин Ю. П. и др. А. с. 958425 СССР//Там же. 1982. № 34. С. 117.
112. Овчинников В. В., Черкасова О. А., Верижников Л. В.//Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 707.
113. Груздев В. Г.//Там же. 1975. Т. 45. С. 2172.
114. Мукменева Н. А., Кадырова В. Х., Черкасова О. А.//Там же. 1986. Т. 56. С. 2430.
115. Hank I. N., Chabrier P.//Compt. rend. 1974. V. C279. Р. 751.
116. Аршинова Р. П., Данилова О. В., Оводова О. В.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 852.
117. Арбузов Б. А., Аршинова Р. П., Данилова О. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1764.
118. Odorisio P. A., Pastor S. D., Spivac J. D. et al.//Phosphorus and Sulfur. 1984. V. 19. P. 285.
119. Данилова О. И., Аршинова Р. П., Кадырова В. Х. и др.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2671.
120. Данилова О. А., Аршинова Р. П., Оводова О. В., Арбузов Б. А.//Там же. 1987. Т. 57. С. 2679.
121. Arshinova R. P., Danilova O. I., Arbuzov B. A./Phosphorus and Sulfur, 1987. V. 34. P. 1.

122. Аришинова Р. П., Данилова О. И., Оводова О. В.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 1135.
123. Haigh C. W., Million R. B.//Org. Magn. Reson. 1972. V. 4. P. 203.
124. Аминова Р. М., Самитов Ю. Ю./Teor. и эксп. химия. 1983. Т. 19. С. 209.
125. Аминова Р. М., Самитов Ю. Ю./Там же. 1985. Т. 21. С. 460.
126. Arshinova R. P., Kadyrov R. A., Shakirov I. Ch., Arbuzov B. A./Thesis Int. Conf. Heteroatom Chem. Kobe, Japan. 1987. P. 320.
127. Данилова О. И., Аришинова Р. П./Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2686.
128. Haemers M., Ottlinger R., Zimmerman D., Reisse T./Tetrahedron Lett. 1973. P. 2241.
129. Pietrusiewicz K. M./Org. Magn. Reson. 1983. V. 21. P. 345.
130. Quin L. D., Caster K. C., Kisalus J. C., Musch K. A./J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7021.
131. Davies D. B., Sadicot H./Org. Magn. Reson. 1983. V. 20. P. 180.
132. Самитов Ю. Ю., Карагаева Ф. Х./Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 805.
133. Нифантьев Э. Е., Сорокина С. Ф., Борисенко А. А./Там же. 1985. Т. 55. С. 1665.
134. Odorisio P. A., Pastor S. D., Spivack J. D./Phosphorus and Sulfur. 1984. V. 19. P. 1.
135. Abdou W. M., Denney D. B., Denney D. Z., Pastor S. D./Ibid. 1985. V. 22. P. 99.
136. Pastor S. D., Spivack J. D./J. Heterocyclic Chem. 1983. V. 20. P. 1311.
137. Abdou W. M., Wahran M. R./Phosphorus and Sulfur. 1986. V. 26. P. 119.
138. Pastor S. D., Kenneth Ng., Rodebaugh R. K./Sulfur Lett. 1985. V. 3. P. 29.
139. Pastor S. D., Spivack J. D., Steinhuebel L. P./J. Heterocyclic Chem. 1984. V. 21. P. 1285.
140. Pastor S. D., Spivack J. D., Rodebaugh R. K., Bini D./J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1297.
141. Pastor S. D., Denny D. Z./Phosphorus and Sulfur. 1987. V. 32. P. 105.
142. Арбузов Б. А., Анонимова И. В., Клочков В. В. и др./Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 1128.
143. Анонимова И. В., Яркова Э. Г., Аганов А. В. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1071.
144. Cameron T. S., Cheng C. Y., Demir T. et al./Angew. Chem. 1972. B. 84. S. 530.
145. Allinger N. L., Sprague J. T./Tetrahedron. 1975. V. 31. P. 21.
146. Anet F. A. L., Kozeriskii L./J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3407.
147. White D. N. J., Bovill M. J./J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. P. 1610.
148. Ermer O./J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3964.
149. Hagen K., Hedberg L., Hedberg K./J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 117.
150. Mackenzie R. K., MacNicol D. D., Mills H. H. et al./J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. P. 1632.
151. Green B. S., Lahav M., Schmidt G. M. J./J. Chem. Soc. B. 1971. P. 1552.
152. Glick M. D., Dahl L. F./J. Organometal. Chem. 1965. V. 3. P. 200.
153. Dierks H., Dietrich H./Z. Kristallogr. 1965. B. 122. S. 1.
154. Larson S. B., Wilcox C. S./Acta Crystallogr. 1986. V. C42. P. 224.
155. Larson S. B., Wilcox C. S./Ibid. 1986. V. C42. P. 253.
156. Larson S. B., Wilcox C. S./Ibid. 1986. V. C42. P. 376.
157. Corey E. R., Corey J. Y., Glick M. D./J. Organometal. Chem. 1978. V. 146. P. 95.
158. Ollis W. D., Stoddart J. F., Sutherland I. O./Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 1903.
159. Montecalvo D., St-Jacques M., Wasylissen R./J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2023.
160. Crossley R., Downing A. P., Nogradi M. et al./J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. P. 205.
161. Sauriol-Lord F., St-Jacques M./Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3768.
162. Brickwood D. J., Ollis W. D., Stephanatou J. S., Stoddart J. F./J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1978. P. 1398.
163. White K. E., Slater B. J., Graham S. H./Austral. J. Chem. 1983. V. 36. P. 517.
164. Davies J. M., Graham S. H./Chem. Commun. 1968. P. 542.
165. Saunders A., Sprake J. M./J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. P. 1660.
166. Hoofar A., Ollis W. D., Price J. A. et al./J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. P. 1649.
167. Ollis W. D., Stephanatou J. S., Stoddart J. F./Ibid. 1982. P. 1629.
168. Guise J. B., Ollis W. D., Peacock J. A. et al./Ibid. 1982. P. 1637.
169. Medard J. M., Rodier N., Reynaud P. et al./Acta Crystallogr. 1983. V. C39. P. 1136.
170. Ollis W. D., Stoddart J. F., Sutherland I. O./Chem. Commun. 1973. P. 571.
171. Anet F. A. L., Yavari I./Tetrahedron Lett. 1975. P. 4221.
172. Buemi G., Zaccarello F., Grosbo D./J. Molec. Struct. 1977. V. 42. P. 195.
173. Meier H., Gugel H., Bath M., Plucken U./Z. Naturforsch. 1980. B 34B. S. 477.
174. Bastiansen O., Hedberg L., Hedberg K./J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 1311.
175. Shoemaker D. P., Kindler H., Sly W. G., Srivastava R. C./J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 482.
176. Furmanova N. G., Struchkov Yu. T./Cryst. Struct. Commun. 1978. V. 7. P. 693.
177. Avitabile G., Ganis P., Petraccone V./J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2378.
178. Diercks R., Stamp L., ton Dieck H./Chem. Ber. 1984. B. 117. S. 1913.
179. Laird B. B., Davies R. E./Ibid. 1982. B. B38. S. 678.
180. Pawley G. S., Lipscomb W. N., Freedman H. H./J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 4725.
181. Wheatley P. G./J. Chem. Soc. 1965. P. 3136.
182. Hanson A. W./Cryst. Struct. Commun. 1981. V. 10. P. 559.
183. Hanson A. W./Ibid. 1982. V. 11. P. 1401.

184. Cobbley R. E., Einstein F. W. B./*Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977. V. B33. P. 2339.
185. Einstein F. W. B., Willis A. C., Cullren W. R., Soulen R. L./*Chem. Communns.* 1981. P. 526.
186. Anet F. A. L., Bock L. A./*J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 7130.
187. Gwynn D. E., Whitesides G. M., Roberts J. D./*Ibid.* 1965. V. 87. P. 2862.
188. Oth J. F. M./*Pure Appl. Chem.* 1971. V. 25. P. 582.
189. Paquette L. A./*Tetrahedron*. 1975. V. 31. P. 2855.
190. Ermer O., Klarner F.-G., Wette M./*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 4908.
191. Paquette L. A./*Pure Appl. Chem.* 1982. V. 54. P. 987.
192. Gardlik J. M./*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 1617.
193. Allinger N. L., Sprague J. T., Finder C. J./*Tetrahedron*. 1973. V. 29. P. 2519.
194. Paquette L. A., Gardlik J. M./*Ibid.* 1980. V. 102. P. 5033.
195. Paquette L. A., Gardlik J. M./*Ibid.* 1980. V. 102. P. 5016.
196. Paquette L. A., Hefferon G. J., Samodral R., Hanzawa J./*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 1262.
197. Paquette L. A., Gardlik J. M., McCullough J. M. et al./*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 7649.
198. Paquette L. A., Wang T.-Z., Cottrell C. E./*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 3730.
199. Paquette L. A., Wang T.-Z., Cottrell C. E./*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 3732.
200. Engels H. W., Lex J., Vogel E./*Tetrahedron Lett.* V. 23. P. 1801.
201. Vogel E., Engels H. W., Matsumoto S., Lex J./*Ibid.* 1982. V. 23. P. 1797.
202. Huber W., Mullen K./*Acc. Chem. Res.* 1986. V. 19. P. 300.
203. Senker G. H., Jr., Gust D., Riccobono P. X., Mistow K./*J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 8626.
204. Finder C. J., Newton M. G., Allinger N. L./*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1972. P. 1929.
205. Sharma R. D., Retig S. J., Paddock N. L., Trotter J./*Can. J. Chem.* 1982. V. 60. P. 535.
206. Bullen G. J., Dann P. E./*Acta Crystallogr.* 1971. V. B30. P. 2861.
207. Bambridge T. T., Begley M. G., Sowerby D. W./*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. P. 2617.
208. Begley M. J., King T. J., Sowerby D. B./*Ibid.* 1977. P. 149.
209. Ansell G. B., Bullen G. J./*J. Chem. Soc. A.* 1971. P. 2498.
210. Gieren A., Dederer B., Roesky H. W., Janber E./*Angew. Chem.* 1976. B. 88. S. 853.
211. Begley M. J., Millington D., King T. J., Sowerby D. B./*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. P. 1162.
212. Bullen G. J., Mallinson P. R./*Ibid.* 1972. P. 1412.
213. Burr A. H., Careisle C. H., Bullen G. J./*Ibid.* 1974. P. 1659; Bullen G. J., Dann P. E./*Ibid.* 1974. P. 705.
214. Bullen G. J., Dann P. E./*Ibid.* 1973. P. 1453.
215. Wagner N. J., Vos A./*Acta Crystallogr.* 1968. V. B24. P. 707.
216. Millington D., King T. J., Sowerby D. B./*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973. P. 396.
217. Bullen G. J., Tucker P. A./*Ibid.* 1972. P. 1651.
218. Sharma R. D., Retig S. J., Paddock N. L., Trotter J./*Can. J. Chem.* 1982. V. 60. P. 535.
219. Gieren A., Betz H., Hubner T. et al./*Z. anorg. und allg. Chem.* 1984. B. 513. S. 160.
220. Roesky H. W., Mehrotra Pohl S./*Chem. Ber.* 1980. B. 113. S. 2063.
221. Boutique J. P., Riga J., Verbist J. J. et al./*J. Amer. Chern. Soc.* 1984. V. 106. P. 312.
222. Millefiori S., Millefiori A., Granozzi G./*Inorg. chim. Acta*, 1984. B. 90. S. L55.
223. Gillespie R. J., Slim D. R., Tyrer J. D./*Chem. Communns.* 1977. P. 233.
224. Gillespie R. J., Kent J. P., Sawyer J. F. et al./*Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 3799.
225. Zak Z./*Acta Crystallogr.* 1981. V. B37. P. 23.
226. Demant U., Contradi E., Pebler J. et al./*Z. anorg. und allg. Chem.* 1984. B. 515. S. 69.
227. Eicher J., Muller U., Dehnicke K./*Ibid.* 1985. B. 521. S. 37.
228. Burford N., Chivers T., Codding P. W., Oakley R. T./*Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 982.
229. Gillespie R. J., Kent J. P., Sawyer J. F./*Acta Crystallogr.* 1980. V. B36. P. 655.
230. Boere T. R., Cordes A. W., Craig S. L. et al./*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 868.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова Казанского госуниверситета