

И. В. Выстороп, А. Раук, К. Хейм,  
И. Динарес, Р. Г. Костяновский

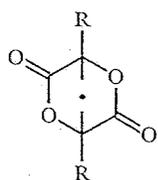
### АВТОСБОРКА КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

#### 10\*. СТЕРЕОХИМИЯ 2,5-ДИОКСАБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАН-3,6-ДИОНА

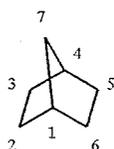
Оптимизацией геометрии 2,5-диоксибицикло[2.2.1]гептан-3,6-диона (I) расчетом *ab initio* (RHF/6-31G\*) найдено, что (1R,4R)-энантиомеру отвечает единственная синхро(+, +)-твист-форма (А) (двугранные углы лактонных мостиков  $\varphi_0 = 2,6^\circ$ ). Согласно расчетам ММ2(91) и ММ3(92), молекула (1R,4R)-I стабилизирована соответственно в виде синхро(+, +)-А- ( $\varphi_0 = 3,9^\circ$ ) и синхро(-, -)-Б-твист-форм ( $\varphi_0 = -3,8^\circ$ ). Исследованием поверхности торсионной энергии дилактона I (ММ2(91)) найдена только (1R,4R,P)-диастереомерная форма (А), которая по сравнению с (1R,4P,M)-формой (Б) стабилизирована, по-видимому, за счет более предпочтительного диполь-дипольного взаимодействия групп С=О. Согласно рассчитанным координатам складчатости, пяти- и шестичленные фрагменты бицикла I уплощены по сравнению с норборнаном.

Данная работа выполнена в рамках систематического исследования стереохимии мостиковых дилактонов (см. [2]).

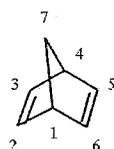
В настоящее время интенсивно исследуются стереохимические основы синтеза [3—5] и методы оптической активации [6] [2.2.1] бициклодилактонов симметрии  $C_2$ . Тем не менее по дилактонам такого типа нет структурных данных, хотя хорошо изучено строение родственных соединений,  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов [7—11], норборнана (IV) [12—18], норборнадиена (V) [14, 17] и дилактонов VI, VII [2].



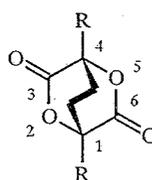
I R = H; II R = Me;  
III R = *t*-Bu



IV ( $C_{2v}$ )



V ( $C_{2v}$ )



VI R = H; VII R = Me;

Для дилактонов ряда I можно ожидать или стабилизацию [2.2.1] бициклического скелета в виде заслоненной формы (подобно норборнану IV), усиленную сложноэфирным резонансом (подобно норборнадиену V), или твист-форму, обусловленную электростатическим взаимодействием диполей сложноэфирных групп (подобно дилактонам VI, VII).

Основная цель данной работы — установление конформации дилактона I в свободном состоянии.

Попытки получения простейшего дилактона I [4], в отличие от дилактонов II [3], III [4], оказались безуспешными, поэтому исследование строения молекулы I (на примере (1R,4R)-энантиомера) осуществлено теоретическими методами *ab initio* и молекулярной механики (ММ). Расчеты *ab initio* гомологов дилактона I в высоких базисных наборах лимитируются объемом молекул. Поэтому использован метод ММ [2, 9—12], достаточно адекватно воспроизводящий геометрию  $\gamma$ -,  $\delta$ -лактонов и бициклов IV, VI, VII.

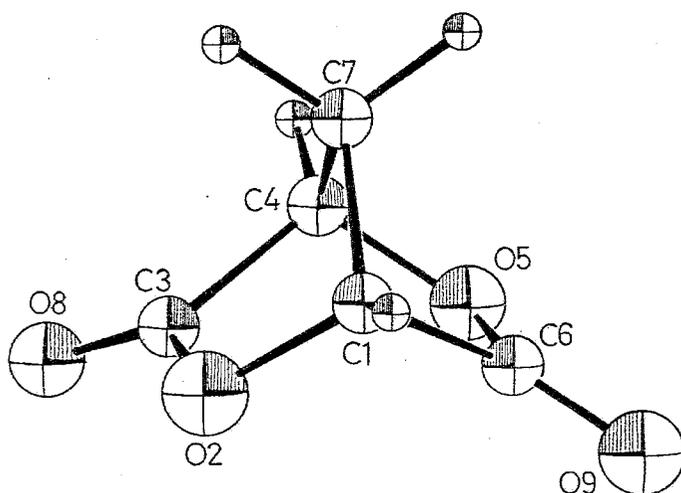


Рис. 1. Геометрия молекулы I (MM2) (91))

Полная оптимизация геометрии дилактона I методом *ab initio* проведена на RHF уровне в базисном наборе 6-31G\* по программе Gaussian 92 [19] с ограничением симметрии молекулы I точечной группой C<sub>2</sub>. Расчеты геометрии и энергии структуры дилактона I методом MM выполнены без ограничения симметрии по программам MM2(91) [20] и MM3(92) [11] (усовершенствованные версии соответственно MM2(77) [21] и MM3(89) [22] силовых полей).

Результаты оптимизации геометрии дилактона I методами *ab initio* и MM представлены на рис. 1 и в табл. 1, 2 наряду с энергиями и дипольными моментами расчетных структур I (табл. 2).

Таблица 1

Длины связей и валентные углы в молекуле I

Параметр	RHF/6-31G*	MM2(91)	MM3(92)
Длина связи ( <i>d</i> , Å) <sup>a</sup>			
C(1)—O(2)	1,432	1,425	1,467
O(2)—C(3)	1,349	1,364	1,377
C(3)—C(4)	1,525	1,527	1,509
C(1)—C(7)	1,529	1,524	1,525
C(3)—O(8)	1,173	1,203	1,213
Валентные углы ( $\omega$ , град)			
C(1)O(2)C(3)	107,6	105,3	106,0
O(2)C(3)C(4)	104,3	104,5	106,1
O(2)C(3)O(8)	124,8	126,8	124,3
C(4)C(3)O(8)	130,9	128,7	129,5
$\Sigma \omega_{\text{экзо}}^b$	255,7	255,5	253,8
$\Delta \omega_{\text{экзо}}^b$	6,1	1,9	5,2
O(2)C(1)C(6)	105,1	108,3	104,0
O(2)C(1)C(7)	102,4	104,0	100,5
C(6)C(1)C(7)	99,4	98,8	100,1
C(1)C(7)C(4)	90,0	88,4	92,6
H(12)C(7)H(13)	110,9	110,5	110,0

a r<sub>e</sub>- (*ab initio*) и r<sub>g</sub>-типа (MM2, MM3).

b Сумма ( $\Sigma$ ) и разность ( $\Delta$ ) экзоциклических валентных углов при C=O связи.

Основные двугранные углы ( $\tau$ ,  $\varphi$ , град), дипольные моменты ( $\mu$ , дебай), координаты складчатости пяти- ( $P$ ,  $\tau_m$ ) и шестичленных ( $\psi_2$ ,  $\theta$ ,  $S$ ) фрагментов<sup>a</sup> и рассчитанные энергии<sup>b</sup> дилактона I

Параметр <sup>b</sup>	RHF/6-31G*	MM2(91)	MM3(92)
C(1)O(2)C(3)C(4) ( $\tau_0$ , $\varphi_1$ )	2,6	3,9	-3,8
O(2)C(3)C(4)C(7) ( $\tau_1$ )	-38,4	-40,7	-32,0
C(3)C(4)C(7)C(1) ( $\tau_2$ )	53,8	55,2	51,6
C(4)C(7)C(1)O(2) ( $\tau_3$ )	-54,1	-56,3	-54,8
C(7)C(1)O(2)C(3) ( $\tau_4$ )	34,5	34,9	38,4
O(2)C(3)C(4)O(5) ( $\varphi_2$ )	67,3	67,3	71,6
C(3)C(4)O(5)C(6) ( $\varphi_3$ )	-68,9	-69,5	-64,9
C(1)O(2)C(3)O(8)	-176,9	-176,8	178,3
$\mu$ , D	5,36	3,64	4,76
$P$ , град.	16,0	15,3	22,2
$\tau_m$ , град.	56,0	57,2	55,8
$\psi_2$ , град.	271,7	272,5	266,6
$\theta$ , град.	89,8	89,6	89,7
$S$	1,120	1,125	1,123
$\sigma$ , град. <sup>f</sup>	0,5	0,9	0,7

<sup>a</sup>  $P$  и  $\psi_2$  — фазовые углы псевдповращения,  $\theta$  — полярный угол,  $\tau_m$  и  $S$  — амплитуды складчатости циклов.

<sup>b</sup> Рассчитанные энергии: -491,11557 хартри (*ab initio*), 32,91 (MM2), 54,51 ккал/моль (MM3).

<sup>c</sup> Вследствие симметрии  $C_2$  молекулы углы  $\varphi_1 = \varphi_1'$ ,  $\varphi_2 = \varphi_2'$ ,  $\varphi_3 = \varphi_3'$ .

<sup>f</sup> Допустимая погрешность ( $\sigma$ ) должна быть меньше 3...5° [24].

Согласно значениям двугранных углов лактонных мостиков C(1)O(2)C(3)C(4) и C(4)O(5)C(6)C(1) (табл. 2), пяти- и шестичленные фрагменты в молекуле I характеризуются формами слегка twistsованных фрагмента и ванны. Согласно данным *ab initio* и MM2(91), бициклический скелет дилактона I имеет синхро(+, +)-твист-форму (A), в отличие от MM3(92) расчетов (синхро(-, -)-твист-форма (B)).

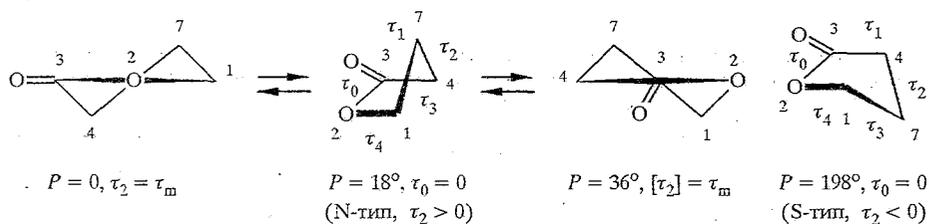
Для количественного описания расчетных моделей молекулы I определены координаты складчатости пяти- ( $P$ ,  $\tau_m$ ) и шестичленных ( $\psi_2$ ,  $\theta$ ,  $S$ ) фрагментов (табл. 2) на основе эндоциклических торсионных углов  $\tau$  и  $\varphi$  (табл. 2, рис. 2) по методам Алтоны [23] и Зефинова—Палюлина [24] соответственно. Эти данные необходимы для сравнения стереохимии полученных структур дилактона I как между собой, так и с известными структурами бициклов IV, VI,  $\gamma$ -бутиролактона VIII и циклопентана IX\*.

Фазовый угол псевдповращения  $P$  и амплитуда складчатости  $\tau_m$  характеризуют соответственно форму и степень складчатости  $\gamma$ -лактонных циклов дилактона I [23]. Для  $\delta$ -дилактонового моноцикла молекулы I соответствующими параметрами являются фазовый ( $\psi_2$ ), полярный ( $\theta$ ) углы и общая амплитуда  $S$  [24].

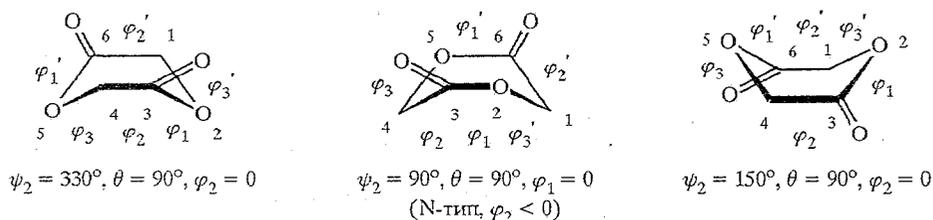
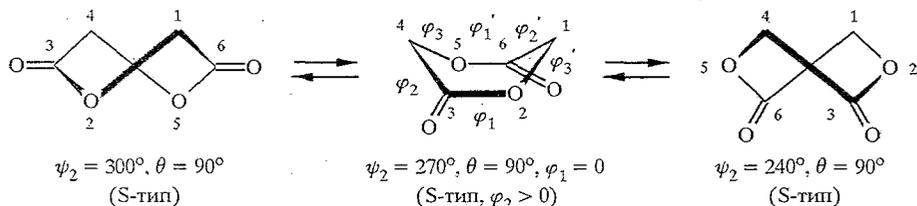
В соответствии с предложенными ранее [6] конформационным анализом  $\gamma$ -лактонов и нумерацией системы, показанной в табл. 2 и на рис. 2, «идеальные» энантиомерные формы конверта  $\gamma$ -лактонного цикла имеют фазовые углы  $P = 18^\circ$  и  $198^\circ$  ( $\tau_0 = 0$ ) соответственно.

Форма  $\gamma$ -лактонного цикла нами рассматривается [6] как либо N-типа ( $\tau_2 > 0$ ,  $P_N = 0(360) \pm 90^\circ$ ), либо энантиомерного S-типа ( $\tau_2 < 0$ ,  $P_S = 180 \pm 90^\circ$ ). Аналогично «идеальные» энантиомерные формы ванны  $\delta$ -дилактонового цикла имеют фазовые углы  $\psi_2 = 90^\circ$  или  $270^\circ$  и полярный угол  $\theta = 90^\circ$

\* Координаты складчатости соединений IV, VIII (табл. 3, 4) и IX рассчитаны нами на основе значений их двугранных углов по методам [23, 24].



(а) Цикл 1(2)



(б) Цикл 3

Рис. 2. Избранные канонические формы конверта и полукресла  $\gamma$ -бутиролактонного фрагмента (цикл 1(2)), формы ванны и твист- $\delta$ -дилактонного фрагмента (цикл 3) дилактона I, а также фазовые ( $P, \psi_2$ ) и полярный ( $\theta$ ) углы этих циклов

( $\varphi_1 = \varphi_1' = 0$ ) (рис. 2) [2]. Форма  $\delta$ -дилактонного цикла определяется как S-типа ( $150^\circ < \psi_2 < 330^\circ, \theta = 90^\circ, \varphi_2 = \varphi_2' > 0$ ) или энантиомерного N-типа ( $\psi_2 < 150^\circ$  или  $\psi_2 > 330^\circ, \theta = 90^\circ, \varphi_2 = \varphi_2' < 0$ ) (рис. 2).

При отклонении фазовых углов  $P$  или  $\psi_2$  от идеальных значений  $18^\circ$  и  $198^\circ$  ( $P$ ) или  $90^\circ$  и  $270^\circ$  ( $\psi_2$ ) возникает дополнительная хиральность пяти- или шестичленных циклов, независимо от какого-либо замещения [25]. Поэтому твист-формы  $\gamma$ -лактонного цикла с  $P < 18^\circ, P > 270^\circ$  (N-типа) и  $198^\circ < P < 270^\circ$  (S-типа) обозначены как «P» (плюс) ( $\tau_0 > 0$ ), а с  $18^\circ < P < 90^\circ$  (N-типа) и  $90^\circ < P < 198^\circ$  (S-типа) как «M» (минус) ( $\tau_0 < 0$ ), в соответствии с правилами ИЮПАК [25]. Аналогично, твист-формы  $\delta$ -дилактонного цикла с  $\psi_2 < 90^\circ, \psi_2 > 330^\circ$  (N-типа) и  $270^\circ < \psi_2 < 330^\circ$  (S-типа) обозначены [2] «P» (плюс) ( $\varphi_1 = \varphi_1' > 0$ ), а с  $90^\circ < \psi_2 < 150^\circ$  (N-типа) и  $150^\circ < \psi_2 < 270^\circ$  (S-типа) как «M» (минус) ( $\varphi_1 = \varphi_1' < 0$ ).

Таким образом, согласно значению фазового угла  $P$  (табл. 2), идентичные (вследствие симметрии  $C_2$ ) пятичленные фрагменты (циклы 1, 2, рис. 2) энантиомерного N-типа ( $\tau_2 > 0$ , табл. 2) в дилактоне I близки к форме правильного конверта  $\gamma$ -бутиролактона и слегка твистованы к форме полукресла с  $P = 0$  (*ab initio* и MM2 модели) или к форме полукресла с  $P = 36^\circ$  (рис. 2) (MM3 структура).

Соответственно  $\delta$ -дилактонный фрагмент (цикл 3, рис. 2) энантиомерного S-типа ( $\varphi_2 > 0$ ), согласно значению фазового угла  $\psi_2$  (табл. 2), имеет форму почти правильной ванны ( $\psi_2 = 270^\circ, \theta = 90^\circ$ , рис. 2) и твистован к твист-форме с  $\psi_2 = 300^\circ$  согласно *ab initio* и MM2 расчетам или к твист-форме с  $\psi_2 = 240^\circ$  (рис. 2) согласно MM3 модели (табл. 2). Согласно значению

Сравнение структур  $\gamma$ -бутиролактона VIII<sup>a</sup>

Параметр	<i>ab initio</i> [8] <sup>б,в</sup>	MM2 [9] <sup>г</sup>	MM3 [11]
C(sp <sup>2</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )	—	1,514	—
C(sp <sup>2</sup> )-O	1,335	1,359	—
C=O	1,180	1,211	—
O-C(sp <sup>3</sup> )	1,419	1,421	—
C-C(sp <sup>2</sup> )-O	110,5	108,9	110,1
C(sp <sup>2</sup> )-O-C	112,1	111,2	110,3
O-C=O	123,0	—	123,0
C-C=O	127,8	—	126,9
$\Sigma \omega_{\text{экзо}}^{\text{д}}$	250,8	—	249,9
$\Delta\omega_{\text{экзо}}^{\text{д}}$	4,8	—	3,9
$\mu, \text{D}^{\text{е}}$	5,02	3,75	4,23

<sup>a</sup> Длины связей в Å (см. (а) табл. 1), валентные углы в град.

<sup>б</sup> Оптимизация геометрии (RHF/6-31G\*).

<sup>в</sup>  $\varphi$  (C-O-C=O) = -177,2°,  $\tau_0 = 2,4^\circ$ .

<sup>г</sup>  $\tau_0 = 3,2^\circ, \tau_1 = -21,2^\circ, \tau_2 = 29,0^\circ, \tau_3 = -28,3^\circ, \tau_4 = 16,4^\circ$  (нумерацию см. рис. 2).  
 $P = 12,8^\circ, \tau_m = 29,7^\circ$ .

<sup>д</sup> См. (б) табл. 1.

<sup>е</sup> Дипольный момент в дебаях.

полярного угла  $\theta \sim 90^\circ$  (табл. 2), цикл 3 в дилактоне I твистуется по механизму псевдповращения, а не инверсии, т. е. может иметь форму ванны или твист-, но не форму кресла, полукресла или полуванны [24].

Характер изменения значений фазовых углов  $P > 18^\circ, \psi_2 > 270^\circ$  (*ab initio* и MM2) и  $P < 18^\circ, \psi_2 < 270^\circ$  (MM3) отвечает данному выше определению твистованности циклов 1...3 как «P» (синхро(+, +)) и «M» (синхро(-, -)) соответственно и подтверждается анализом знаков торсионных углов лактонных мостиков ( $\tau_0$  и  $\varphi_1$ , табл. 2).

Сравнение MM2 структур  $\gamma$ -бутиролактона VIII (табл. 3,  $P = 12,8^\circ, \tau_m = -29,7^\circ$ ) и дилактона I (табл. 2) показывает, что включение  $\gamma$ -лактонного цикла в жесткую [2.2.1] структуру бицикла I стабилизирует пятичленный цикл I в форме, более близкой к правильному конверту, и сильно увеличивает его складчатость, причем увеличение складчатости  $\gamma$ -лактонно-

Таблица 4

Торсионные углы ( $\tau, \varphi$ ) и координаты складчатости<sup>a</sup> норборнана IV

Параметр <sup>б,в</sup>	ГЭ [13]	4-21G [16]	MM2 [12]	MM3 [12]
C(1)C(2)C(3)C(4) ( $\tau_0$ )	0	0	0	0
C(2)C(3)C(4)C(7) ( $\tau_1$ )	-35,8	-35,1	-36,2	-34,9
C(3)C(4)C(7)C(1) ( $\tau_2$ )	56,3	55,7	56,5	55,5
C(2)C(3)C(4)C(5) ( $\varphi_2$ )	71,6	71,3	71,4	71,0
$\tau_m$ , град. <sup>г</sup>	59,2	58,6	59,4	58,4
$S^{\text{г}}$	1,170	1,166	1,167	1,161

<sup>a</sup> Вследствие симметрии  $C_{2v}$  молекулы фазовые ( $P = 18^\circ; \psi_2 = 270^\circ$ ) и полярный ( $\theta = 90^\circ$ ) углы одинаковы для всех структур.

<sup>б</sup> Нумерация торсионных углов аналогична дилактону I (рис. 2).

<sup>в</sup>  $\tau_0 = \varphi_1, \tau_1 = \tau_4, \varphi_2 = \varphi_3$ .

<sup>г</sup> Амплитуды складчатости.

го цикла в дилактоне I, по сравнению с моноциклом VIII, больше увеличения складчатости циклопентанового фрагмента в норборнине (табл. 4) по сравнению с соответствующими расчетными структурами незамещенного циклопентана в форме конверта ( $C_S$ ,  $\tau_0 = 0$ ,  $P = 18^\circ$ ) ( $\tau_1 = 24,2^\circ$ ,  $\tau_2 = 39,4^\circ$ ,  $\tau_m = 41,6^\circ$  (4-31G);  $25,1^\circ$ ,  $40,5^\circ$ ,  $42,6^\circ$  (MM2);  $24,2^\circ$ ,  $39,2^\circ$ ,  $41,2^\circ$  (MM3) [12] (нумерацию  $\tau$  см. табл. 4). Однако в целом складчатость  $\gamma$ -лактонных фрагментов в расчетных структурах дилактона I (табл. 2) меньше, чем циклопентановых фрагментов в структурах норборнана IV (табл. 4), оптимизированных соответствующими методами. Это сопровождается укорочением связи  $C_{(1)}-C_{(7)}$  и уменьшением валентного угла  $C_{(1)}-C_{(7)}-C_{(4)}$  в молекуле I (табл. 1) по сравнению со структурой норборнана IV, согласно данным оптимизации соответствующими методами ( $1,539 \text{ \AA}$  и  $94,4^\circ$  (RHF/6-31G\*) [18];  $1,538 \text{ \AA}$  и  $92,5^\circ$  (MM2) [12];  $1,540 \text{ \AA}$  и  $95,0^\circ$  (MM3) [12]). Интересно, что в структуре норборнадиена V, в отличие от дилактона I, складчатость пятичленных фрагментов увеличена по сравнению с норборнаном IV, что сопровождается удлинением связи  $C_{(1)}-C_{(7)}$  ( $1,573 \text{ \AA}$  газовая электронография (ГЭ) [14]) и увеличением угла  $C_{(1)}-C_{(7)}-C_{(4)}$  ( $94,1^\circ$  (ГЭ) [14]) в молекуле V по сравнению с бициклом IV ( $1,546 \text{ \AA}$  и  $93,4^\circ$  (ГЭ) [13];  $1,560 \text{ \AA}$  и  $93,1^\circ$  (ГЭ) [14]).

Эти изменения геометрических параметров при мостиковом углероде  $C_{(7)}$  в бициклах I и V по сравнению с молекулой IV можно объяснить тем, что расстояние  $C_{(1)}...C_{(4)}$  в норборнадиене V на несколько сотых ангстрема больше [14], чем в норборнине IV ( $2,26 \text{ \AA}$  [14] и  $2,317 \text{ \AA}$  [15] (ГЭ),  $r_g$ -тип), тогда как в дилактоне I — меньше ( $2,126 \text{ \AA}$  (MM2),  $r_g$ -тип). В то же время уплощение  $\delta$ -дилактонного цикла в структурах молекулы I (согласно значению общей амплитуды S, табл. 2) по сравнению с циклогексановым циклом в молекуле IV (табл. 4) согласуется с уплощением шестичленного фрагмента в бицикле V ( $\Phi [C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)} / C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}C_{(1)}] = 115,6^\circ$  (ГЭ) [14];  $114,1^\circ$  (3-21G) [17]) по сравнению с бициклом IV ( $\Phi = 113,1^\circ$  (ГЭ) [13, 14];  $112,1^\circ$  (3-21G) [17]).

Как и ожидалось, включение  $\delta$ -дилактонного цикла (3) в [2.2.1] бициклическую систему молекулы I приводит к значительному увеличению складчатости и меньшей твистованности цикла 3 (табл. 2) по сравнению с аналогичным циклом в менее жесткой [2.2.2] бициклической системе молекулы VI ( $\psi_2 = 273,8^\circ$ ,  $\theta = 89,8^\circ$ ,  $S = 0,934$ , RHF/6-31G\*) [2]. Увеличение расстояния  $C_{(1)}...C_{(4)}$  в дилактоне VI ( $2,462 \text{ \AA}$ , RHF/6-31G\*) [2] по сравнению с дилактоном I ( $2,163 \text{ \AA}$ , RHF/6-31G\*) соответствует увеличению аналогичного расстояния на  $\sim 0,3 \text{ \AA}$  в бицикло[2.2.2]октане или бицикло[2.2.2]окта-2,5-диене по сравнению с бициклами IV или V соответственно [14].

Из данных РСА [7] и расчетов методами *ab initio* [8], MM2 [9, 10] и MM3 [11] известно, что E-форма  $C-C(=O)-O-C$  лактонной группы  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов характеризуется копланарностью этого фрагмента и следующими структурными особенностями: а)  $C(sp^2)-O-C$  эндоциклический угол больше  $O-C(sp^2)-C$  угла; б)  $O=C-C$  экзоциклический угол больше  $O=C-O$  угла (табл. 3). Как видно из табл. 1, геометрия лактонных фрагментов *ab initio* и MM2 структур дилактона I полностью отвечает этим закономерностям, в отличие от MM3 модели.

Жесткий каркас молекулы I обуславливает заметное уменьшение эндоциклических валентных углов при карбонильных углеродах  $C_{(3)}$ ,  $C_{(6)}$  и эфирных кислородах  $O_{(2)}$ ,  $O_{(5)}$  (табл. 1) по сравнению с данными соответствующих расчетных структур  $\gamma$ -бутиролактона VIII (табл. 3) и дилактона VI [2], что сопровождается увеличением суммы ( $\Sigma\omega_{экзо}$ ) и разницы ( $\Delta\omega_{экзо}$ ) экзоциклических углов при  $C=O$  в бицикле I (табл. 1) по сравнению с соответствующими данными соединений VIII (табл. 3) и VI ( $249,4^\circ$  и  $3,4^\circ$  (RHF/6-31G\*)) [2]. Занижение значения  $\Delta\omega_{экзо}$  в MM2

структуре дилактона I (табл. 1) является характерной особенностью силового поля MM2 в расчетах  $\gamma$ -лактонов [26].

Увеличение  $\Sigma\omega_{\text{экзо}}$  при атомах C(3), C(6) и уменьшение  $\Sigma\omega_{\text{эндо}}$  при атомах C(1), C(4) (табл. 1) по сравнению с соответствующими суммами углов для «идеальных»  $sp^2$ - ( $240^\circ$ ) и  $sp^3$ -гибридизованных ( $332,4^\circ$ , третичный) углеродов способствует уменьшению 1,3-отталкиваний между экзо-заместителями и атомами бицикла I [27] и стерического взаимодействия неподделенных электронных пар атомов кислорода в E-форме лактонных групп [8].

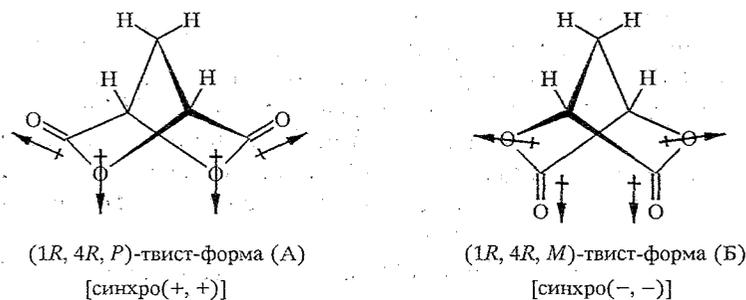
Согласно известным принципам [18], сжатие эндоциклических углов при атомах C(3), C(6) в молекуле I должно приводить к усилению как *p*-характера гибридных орбиталей карбонильных углеродов C(3), C(6) в эндоциклических связях, т. е. к ослаблению этих связей, так и *s*-характера гибридных орбиталей этих углеродов в экзоциклических связях, т. е. к упрочнению последних. Действительно, в расчетных структурах дилактона I наблюдается удлинение O—C( $sp^2$ ) и C( $sp^2$ )—C эндоциклических связей, а также укорочение C=O экзоциклических связей (табл. 1) по сравнению с соответствующими моделями  $\gamma$ -бутиролактона VIII (табл. 3).

Прямое сравнение межъядерных расстояний в *ab initio* и MM моделях молекулы I (табл. 1) ограничивается тем, что квантово-химические расчеты дают невибрационные (равновесные) значения длин связей ( $r_e$ -типа), тогда как MM метод — средние межъядерные расстояния ( $r_g$ -типа) [12, 22]. Однако сравнение торсионных углов в этих структурах является достаточно корректным [7].

Отмеченное выше удлинение формально простой C—O связи в дилактоне I является, вероятно, следствием ограничений, обусловленных напряженным [2.2.1] бициклическим скелетом, что подтверждается известным фактом наиболее длинной C(2)—C(3) связи в норборнине согласно данным ГЭ [13], *ab initio* [16—18] и MM3 расчетов [12]. Совместный эффект удлинения C—O связей и твистованности лактонных мостиков (табл. 1, 2) должен приводить к некоторому уменьшению  $n_0-\pi^*(\text{C}=\text{O})$ -сопряжения. Одно из следствий этого изменения — наблюдаемое укорочение карбонильной связи в молекуле I (табл. 1). Так, в менее жесткой [2.2.2] бициклической системе дилактона VI (RHF/6-31G\*) [2] заметное увеличение эндоциклического угла при карбонильных углеродах ( $110,6^\circ$ ), по сравнению с дилактоном I (табл. 1), сопровождается укорочением эфирной связи O—C (1,336 Å) и удлинением карбонильной связи (1,178 Å), в соответствии с принципами [18].

Как отмечалось выше, по данным расчетов *ab initio* и MM2 (в отличие от MM3), устойчивой формой (1*R*,4*R*)-дилактона I является синхро(+,+)-твист-форма (A). Причина стабилизации диастереомерной (1*R*,4*R*,*P*)- по сравнению с (1*R*,4*R*,*M*)-формой (B) может состоять в следующем.

Очевидно, что конформацию дилактона I могут определять, в основном, стерические и электростатические взаимодействия, а также эффект  $n_0-\pi^*(\text{C}=\text{O})$ -сопряжения. Сравнение обеих диастереомерных форм A и B дилактона I показывает, что относительную устойчивость одной из этих твист-форм нельзя объяснить на основе стерических взаимодействий или эффекта  $n_0-\pi^*(\text{C}=\text{O})$ -сопряжения, в отличие от анализа внутримолекулярных диполь-дипольных взаимодействий (ДДВ) (схема 1). Так, *транс*-ориентация более сильных диполей групп C=O ( $\mu = 2,75\text{D}$  [28]) является более предпочтительной в A-, чем в B-форме, причем в последней предпочтительнее *транс*-ориентация менее сильных диполей групп C—O—C ( $\mu = 1,29\text{D}$  [28]). Поэтому можно предполагать, что диполь-ди-



полная дестабилизация А-формы меньше, чем Б-формы. Согласно исследованию поверхности торсионной энергии (1R,4R)-дилактона I по программе MM2(91) (рис. 3), не найдено другого конформера, кроме А-формы. Это, в совокупности с данными расчёта молекулы I методом *ab initio*, позволяет утверждать, что дилактон I в свободном состоянии существует в виде единственной диастереомерной (1R,4R,P)-твист-формы (А) симметрии  $C_2$ .

Стабилизация твист-формы Б дилактона I в полярном растворителе или в кристалле маловероятна, так как возможное уменьшение электростатического взаимодействия диполей в этих средах может привести лишь к уменьшению твистованности, но не к обращению ее знака.

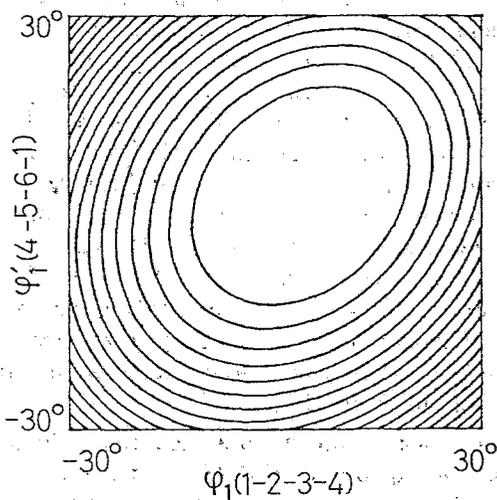


Рис. 3. Поверхность торсионной энергии (1R,4R)-дилактона I (MM2(91))  
(разделение линий равно 1 ккал/моль)

Частичная взаимная компенсация сумм дипольных моментов сложноэфирных групп циклов 1 и 2 в дилактоне I подтверждается значениями суммарных  $\mu_D$  расчетных структур (табл. 2), близкими по величине экспериментальному ( $\mu_{\text{эксп}} = 4,27 \pm 0,03D$ ) [11] и расчетным дипольным моментам  $\gamma$ -бутиролактона (табл. 3).

Согласно исследованиям ГЭ [13—15], расчетам методами *ab initio* [16—18] и MM2, MM3 [12], норборнан существует в виде полностью заслоненной формы  $C_{2v}$ -симметрии, в отличие от бицикло[2.2.2]октана, в котором предпочтительны идентичные твист-формы симметрии  $D_3$  (ссылки в [2]). Это означает, что в стабилизации предпочтительной А-формы

дилактона I электростатическое взаимодействие преобладает над эффектом  $n-\pi^*(C=O)$ -сопряжения, стабилизирующим заслоненные формы (подобно норборнадиену V), и стерическими взаимодействиями (в отличие от дилактона VI).

Компромисс стерических взаимодействий и эффекта  $n-\pi^*$ -сопряжения с одной стороны и ДДВ взаимодействий — с другой, приводит к промежуточной твист-форме [2.2.1] бициклического скелета дилактона I ( $\tau_0 = 2,6^\circ$ ,  $\psi_2 = 271,7^\circ$ , табл. 2) между заслоненной  $C_{2v}$  формой норборнана ( $\tau_0 = 0$ ,  $\psi_2 = 270^\circ$ , табл. 4) и синхро(+, +, +)-твист-формой дилактона VI ( $\tau_0 = -4,4^\circ$ ,  $\psi_2 = 273,8^\circ$ ) [2], что подтверждается также большей величиной дипольного момента (табл. 2) и уменьшением расстояния  $C(3)...C(6)$  (2,732 Å) в молекуле I по сравнению с бициклом VI ( $\mu = 4,75D$ ;  $C(3)...C(6) = 2,760$  Å) [2], согласно данным для расчетных структур (RHF/6-31G\*).

Твистованность жесткой [2.2.1] структуры бицикла I, вероятно, обуславливает повышение его энергии напряжения ( $E_S$ ) (21,04 ккал/моль (MM2)) по сравнению с норборнаном ( $C_{2v}$ ) (15,2 (расч.), 14,4 ккал/моль (эксп.)) [18].

Таким образом, силовое поле метода MM2(91), в отличие от MM3(92), более адекватно воспроизводит *ab initio* модель дилактона I (подобно соединениям VI, VII [2]) и может быть рекомендовано для стереохимических расчетов или в качестве предварительной аппроксимации геометрии гомологов молекулы I. Предпочтительность Б-формы дилактона I согласно MM3(92) расчетам обусловлена, вероятно, параметризацией дипольных моментов связей ( $\mu(C(sp^2)-O) = 1,47D$ ,  $\mu(C=O) = 1,86D$ ) [22], отличной от метода MM2(91) (0,44D и 2,60D) [20].

Для сравнения нами также проведена оптимизация геометрии дилактона I полуэмпирическими (ПЭ) квантово-химическими методами MNDO [29], AM1 [30] и PM3 [31] по программе MORAC 5.0. Однако полученные равновесные структуры неудовлетворительно воспроизводят *ab initio* модель I. Так, в ПЭ моделях, по сравнению с *ab initio* структурой дилактона I, большинство связей удлинены в пределах 0,01...0,07 Å, а значения валентных углов различаются до  $7^\circ$  (например,  $\Delta \omega_{\text{экзо}} = 13,1^\circ$  (MNDO),  $18,0^\circ$  (AM1),  $18,7^\circ$  (PM3)). Таким образом, методы ПЭ хуже, чем MM2, воспроизводят структуру бицикла I, подобно ПЭ расчетам  $\gamma$ -бутиролактона (ссылки в [10]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08730), Международного научного фонда (проект № MС0 000, MС0 300) и Министерства образования и науки Испании (DGICYT, проект № PB92-0611).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костяновский Р. Г., Эльнатанов Ю. И., Крутшус О. Н., Вознесенский В. Н. // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — № 2. — С. 327.
2. Rauk K., Jaime C., Vystorop I. V., Anisimov V. M., Kostyanovsky R. G. // J. Mol. Struct. (Theochem). — 1995. — Vol. 342. — P. 93.
3. Костяновский Р. Г., Лецинская В. П., Эльнатанов Ю. И., Алиев А. Э., Червин И. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 2. — С. 408.
4. Костяновский Р. Г., Вьстороп И. В., Алиев А. Э., Эльнатанов Ю. И., Вознесенский В. Н., Завьялов В. И., Караханов Р. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 4. — С. 891.
5. Вьстороп И. В., Эльнатанов Ю. И., Костяновский Р. Г. // Изв. АН. Сер. хим. — 1992. — № 7. — С. 1591.

6. Выстороп И. В., Золотой А. Б., Анисимов В. М., Карцев В. Г., Костяновский Р. Г. // Изв. АН. Сер. хим. — 1992. — № 7. — С. 1601; *Vystorop I. V., Shustov G. V., Rauk A., Kostyanovsky R. G.* // *Mendeleev Commun.* — 1994. — N 3. — P. 97.
7. *Schweizer W., Dunitz J.* // *Helv. Chim. Acta.* — 1982. — Vol. 65. — P. 1547.
8. *Wiberg K. B., Waldron R. F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1991. — Vol. 113. — P. 7697, 7705.
9. *Allinger N. L.* // *Pure Appl. Chem.* — 1982. — Vol. 54. — P. 2515.
10. *Jaime C., Ortuno R. M., Font J.* // *J. Org. Chem.* — 1986. — Vol. 51. — P. 3946; *Jaime C., Segura C., Dinares I., Font J.* // *J. Org. Chem.* — 1993. — Vol. 58. — P. 154.
11. *Allinger N. L., Zhu Z. S., Chen K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114. — P. 6120.  
(Version MM3(92) program is available to academic users only from the Q.C.P.E., University of Indiana, Bloomington, IN 47405.
12. *Allinger N. L., Geise H. J., Pyckhout W., Paquette L. A., Gallucci J. C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1989. — Vol. 111. — P. 1106.
13. *Doms L., Enden L. Van den., Geise H. J., Alsenoy C. van* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1983. — Vol. 105. — P. 158.
14. *Yokozei A., Kuchitsu K.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1971. — Vol. 44. — P. 2356.
15. *Chiang J. F., Wilcox C. F., Bauer S. H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 90. — P. 3149.
16. *Alsenoy C. Van., Scarsdale J. N., Schafer L.* // *J. Comput. Chem.* — 1982. — Vol. 3. — P. 53.
17. *Castro C. R., Dutler R., Rauk A., Wieser H.* // *J. Mol. Struct. (Theochem).* — 1987. — Vol. 152. — P. 241.
18. *Wiberg K. B., Bader R. F. W., Lau C. D. H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1987. — Vol. 109. — P. 985, 1001.
19. Gaussian 92, Revision B; *Frisch M. J., Trucks G. W., Head-Gordon M., Gill P. M. W., Wong M. W., Foresman J. B., Johnson B. G., Schlegel H. B., Robb M. A., Replogle E. S., Gomperts R., Andres J. L., Raghavachari K., Binkley J. S., Gonzalez C., Martin R. L., Fox D. J., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. J. P., Pople J. A.* // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
20. (Version) MM2(91) program. Available to academic users from Q.C.P.E. — University of Indiana, Bloomington, IN 47405.
21. *Allinger N. L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 99. — P. 8127.
22. *Allinger N. L., Yuh Y. H., Liu L. H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1989. — Vol. 111. — P. 8551, 8566, 8576.
23. *Altona C., Sundaralingam M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1972. — Vol. 94. — P. 8205; *Altona C.* // *Rec. Trav. Chim.* — 1982. — Vol. 101. — P. 413.
24. *Зефиоров Н. С., Палюлин В. А.* // *ДАН.* — 1980. — Т. 252. — С. 111.
25. IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E. Fundamental Stereochemistry. // *J. Org. Chem.* — 1970. — Vol. 35. — P. 2849.
26. *Norskov-Lauritsen L., Burgi H.-B., Hofmann P., Schmidt H.* // *Helv. Chim. Acta.* — 1985. — Vol. 68. — P. 76.
27. *Tamagawa K., Hilderbrand R. L.* // *J. Phys. Chem.* — 1983. — Vol. 87. — P. 5508.
28. *Mathiev J., Panico R.* *Mechanismes Reactionnels en Chimie Organique.* — Hermann, 1972. — Chapter 3. section 3.2.2.
29. *Dewar M. J. S., Thiel W.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 99. — P. 4899.
30. *Dewar M. J., Zebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1985. — Vol. 107. — P. 3902.
31. *Stewart J. J. P.* // *J. Comput. Chem.* — 1989. — Vol. 10. — P. 209.

Институт химической физики  
в Черноголовке РАН, Черноголовка  
Московской обл. 142432  
*Department of Chemistry, University  
of Calgary, Alberta, Canada T2N 1N4*  
*Departament de Quimica, Facultat de Ciencies,  
Universitat Autònoma de Barcelona, 08193  
Bellaterra, Spain*  
*Laboratori de Quimica Organica, Facultat  
de Farmacia, Universitat de Barcelona, 08028  
Barcelona, Spain*  
Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова РАН, Москва 117977

Поступило в редакцию 20.10.95