

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
(ТРИГАЛОИДМЕТИЛ)КАРБИНОЛОВVI. К ВОПРОСУ О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ РАСКРЫТИЯ ГЕМ-ДИХЛОР-
ЭПОКСИДОВ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1,1,3,3,3-ПЕНТАХЛОРПРОПИЛЕНОКСИДАА. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС, А. А. АВЕТИСЯН,
А. А. КАРАПЕТЯН, М. Ю. АНТИПИН и Ю. Т. СТРУЧКОВЕреванский государственный университет
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1989

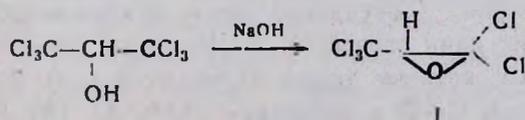
Проведено рентгеноструктурное исследование 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида. Показано, что связь С(2)—О(1) отличается от соответствующего значения, обнаруженного в эпоксидах. Молекулы в кристалле связаны слабыми межмолекулярными водородными связями типа С—Н...О.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Ранее было показано, что раскрытие генерированных из арил(трихлорметил)карбинолов *in situ* 1,1-дихлор-2-арилэтиленоксидов 1,3- и 1,4-динуклеофилов происходит у углеродного атома, связанного с арильной группой [1, 2]. Имеющиеся литературные данные, полученные спектральными исследованиями, в совокупности с квантохимическими расчетами показывают, что эпоксиуглеродные атомы, независимо от природы заместителей, всегда электронодефицитны, причем значения электронных плотностей у этих атомов резко не отличаются [3].

Причину наблюдаемого региоселективного раскрытия цикла можно было бы отнести к экранированию объемистыми атомами хлора соседнего углеродного атома. Наряду с этим в литературе имеются также сведения о том, что в трехчленных карбо- и гетероциклах на прочность внутрициклических связей влияет природа заместителей [4—6]. Для выяснения причины региоселективности раскрытия гем-дихлорэпоксида немаловажно изучение строения производных эпоксида.

Повышенная реакционная способность 1,1-дихлор-2-арилэтиленоксидов и, следовательно, их нестабильность исключают возможность выделения этих соединений и определения их пространственной структуры. По этой причине для рентгеноструктурного исследования в качестве модельного соединения нами синтезирован единственный стабильный несимметричный гем-дихлорэпоксид—1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксид [7].



Экспериментальная часть

Монокристаллы соединения I выращивали непосредственно на дифрактометре «Синтекс P2,₁» с низкотемпературной приставкой медленным охлаждением жидкости вблизи точки плавления ($\approx -30^\circ$), запаянной в тонкостенный капилляр диаметром 0,2 мм. Далее выращенный монокристалл охлаждали до -60° , при которой проводили дифракционный эксперимент.

Кристаллы моноклинные: $a = 8,209$ (2), $b = 17,516$ (4), $c = 5,830$ (2) Å, $\beta = 71,55$ (2) $^\circ$, $V = 795,2$ (4) Å³, $M = 230,5$, $d_{\text{выч.}} = 1,94$ г/см³, $z = 4$, пр. группа $P2_1/c$.

Из 1056 отражений ($\lambda \text{ MoK}\alpha$, $\Theta/2\Theta$ — сканирование, $2\Theta < 48^\circ$) в структурных расчетах использовано 990 независимых и ненулевых отражений. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в блок-диагональном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H, положения которых локализованы в разностном синтезе, включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения фактора расхождимости $R = 0,029$ и $R_w = 0,033$ по 990 отражениям с $F^2 \geq 4,5$. Координаты атомов с эквивалентными изотропными температурными параметрами приведены в таблице.

Таблица

Координаты атомов $\times 10^4$ ($\times 10^3$ для атома H) и их эквивалентные изотропные температурные параметры

| Атом | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{изотр. экв.}} / \text{Å}^2$ |
|--------|----------|------------|----------|---------------------------------------|
| O (1) | 4259 (3) | 2843 (1) | 2738 (4) | 3,14 (6) |
| C (2) | 5371 (4) | 3457 (2) | 2494 (5) | 2,60 (9) |
| C (3) | 3745 (4) | 3465 (2) | 4438 (5) | 2,5 (8) |
| C (4) | 2135 (4) | 3896 (2) | 4516 (5) | 2,72 (9) |
| Cl (5) | 5851 (1) | 4001,8 (5) | -113 (2) | 4,14 (3) |
| Cl (6) | 7233 (1) | 3254,8 (5) | 3242 (2) | 3,88 (3) |
| Cl (7) | 1689 (1) | 3932,3 (6) | 1781 (1) | 4,51 (3) |
| Cl (8) | 2874 (1) | 4828,4 (5) | 5529 (2) | 4,39 (3) |
| Cl (9) | 394 (1) | 3443,8 (6) | 6696 (2) | 4,68 (3) |
| H (3) | 382 (3) | 333 (1) | 604 (4) | 2,4 (6) |

Строение молекулы

Перспективный вид молекулы 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида и ее основные геометрические параметры показаны на рис. 1.

Геометрические характеристики соединения I обнаруживают особенности, свойственные для трехчленных эпоксидов [4—6,8]. В частности, асимметрия эпоксидного цикла проявляется в существенно разных значениях длин связей C—O [O (1)—C (2) 1,389 (4) и O (1)—C (3) 1,452 (4) Å], которые также отличаются и от характерного значения длины связи C—O в эпоксидах (1,446 Å) [8]. От стандартного

значения 1,446 Å отличается и значение длины связи С (2) — С (3) в цикле (1,443 (3) Å). В целом, характер и значения отмеченных отклонений длин связей в эпоксидном цикле согласуются с экспериментальным фактом влияния природы заместителей на геометрию трехчленных колец, установленным в [4, 5]. Так, по-видимому, наибольшее сокращение связи С (2) — О (1) на 0,06 Å, по сравнению с соответствующим стандартным значением, вызвано тем, что в это сокращение вносят вклад оба фактора: наличие вицинальной связи с

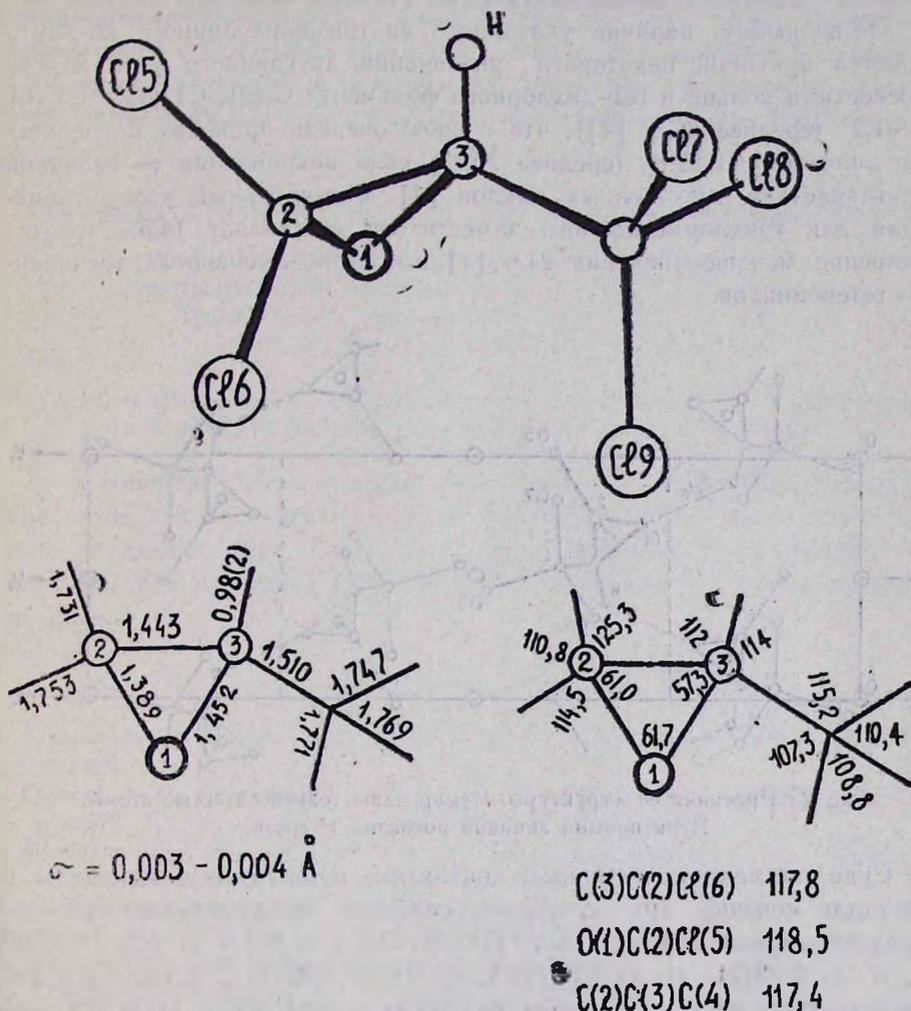


Рис. 1. Геометрия молекулы 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида с нумерацией атомов и длинами связей.

π -донорными гем-дихлор заместителями и противоположной связи с π -акцепторным трихлорметильным заместителем. Для двух остальных связей цикла, для которых отклонения от стандартных значений относительно невелики (0,023 Å для связи С (2) — С (3) и 0,006 Å для связи О (1) — С (3)), деформирующее влияние заместителей отчасти взаимно компенсируется. Длины связей С (2) — С (3) 1,731 (3) и

С (4) — С1 (7) 1,747 (3). А сокращены по сравнению с соответствующими стандартными значениями, равными 1,755 и 1,768 Å [8]. Это, возможно, вызвано наличием в структуре внутримолекулярного сокращенного контакта С1 (5)...С1 (7) длиной 3,243 (3) Å. Об этом свидетельствуют и искажения валентных углов с участием этих атомов — С1 (5) — С (2) — С (3) 125,3 (2), С1 (5) — С (2) — О (1) 118,5 (2), С (2) — С (3) — С (4) 127,4 (3) и С (3) — С (4) — С1 (7) 115,2 (2)°. Остальные длины связей и валентные углы в молекуле находятся в хорошем согласии с соответствующими стандартными значениями [8].

По-видимому, наличие указанного внутримолекулярного контакта является причиной некоторого увеличения двугранного угла между плоскостями кольца и гем-дихлорного фрагмента С (2), С1 (5) и С1 (6) до 91,2° (среднее 88,3° [4]), что в свою очередь приводит к увеличению значения до 22,8° (среднее 20,2°) угла искривления γ — типичной характеристики трехчленных циклов [4]. Рассчитанный угол искривления для трихлорметильного заместителя составляет 14,5°, что существенно меньше значения 21,6 [4] для монозамещенных трехчленных гетероциклов.

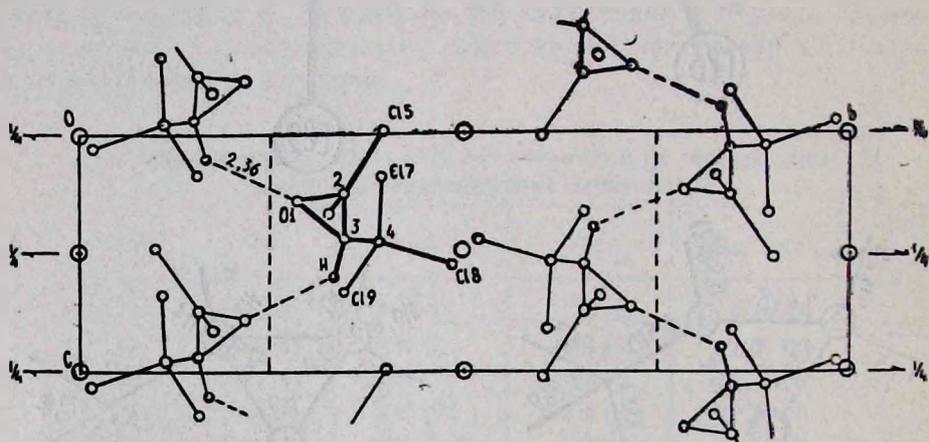


Рис. 2. Проекция bc структуры. Нумерованы только базисные атомы. Пунктирными линиями показаны Н-связи.

Судя по межмолекулярным контактам, по-видимому, молекулы в кристалле связаны друг с другом слабыми межмолекулярными водородными связями С (3) — Н...О (1) ($x, 0,5 - y, 0,5 + z$) (С...О 3,105 (3), С — Н 0,98 (2), Н...О 2,36 (2) Å, С — Н...О 132 (2)°) с участием активированного из-за окружения полярных связей атома Н (3). За счет этих связей молекулы образуют цепи вдоль оси \bar{c} . Расположение молекул в кристалле показано на рис. 2.

Как следует из полученных данных, неблагоприятные условия для подступа нуклеофила к β -эпоксиуглеродному центру создаются как стерическим экранированием этого атома объемистыми заместителями, так и упрочением связи С — О с участием β -углеродного атома, что проявляется в укорочении этой связи. Напротив, связь О (1) — С (3) с участием α -углеродного атома удлинена по сравнению с О (1) — С (2), т. е. ослаблена в большей степени.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԵՆՈՒՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

VJ. ՆՈՒԳԼԵՆՅԱԿ ԲԵԱԳՆՆՏՆԵՐՈՎ ՀԵՄ-ԳԻՔԼՈՐԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՏԵՂԸՏՐՈՂԱԿԱՆ ԺԵՂՔՄԱՆ-
ՀԱՐՑԻ ԱՌՆՁՈՒԹՅԱՄԲ: 1,1,3,3,3-ՊԵՆՏԱՔԼՈՐՊՐՈՊԻԼԵՆՕՔՍԻԴԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ
ՄՈՒԿԻՈՒԼԱՑԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱՐՔԱՍ. Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Հ. Ա. ԿԱՐՊԵՏՅԱՆ, Մ. ՅՈՒ. ԱՆՏԻՊԻՆ, Լ. ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Իննտգնեստրուկտուր անալիզի մեթոդով ցույց է տրված, որ 1,1,3,3,3-պենտաքլորոպրոպիլենօքսիդի էպօքսիդային C(2)-O(1) կապը զգալիորեն հրկարացված է C(3)-O(1) կապի նկատմամբ, որն էլ պատճառ է հանդիսանում նրանց ճեղքման՝ α -ածխածնային կենտրոնով: Մոլեկուլները բյուրեղում կապված են C-H...O տիպի թույլ միջմոլեկուլային կապերով:

INVESTIGATION IN FIELD OF TRIHALOMETHYLCARBINOLS

VI. ON THE REGIOSELECTIVITY OF RING OPENING IN *gem*-DICHLOROEOXIDES BY NUCLEOPHILIC REAGENTS. THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 1,1,3,3,3-PENTACHLOROPROPYLENE OXIDE

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS, A. A. AVETISSIAN,
H. A. KARAPETIAN, M. Yu. ANTIPIN and Yu. T. STRUCHKOV

A complete X-ray structure analysis of 1,1,3,3,3-pentachloropropylene oxide has been carried out. It has been shown that C(2)—O(1) bond is shorter than C(3)—O(1) bond differing from standarts for epoxides. The molecules form the dimers on account of hydrogen bonds presence.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гуксян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 685.
2. Гуксян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 572.
3. Мулдахметов З. М., Алпбергенов К. А., Май И. И., Фазылов С. Х. — Структура производных окиси этилена. Алма-Ата, Наука, 1973. с. 12.
4. Allen F. H. — Tetrah., 1982, v. 38, № 18, p. 2843.
5. Allen F. H. — Acta Cryst., 1980, v. B36, № 1, p. 81.
6. Allen F. H. — Acta Cryst., 1981, v. B37, № 4, p. 890.
7. Neunhoeffer O., Spange A. — Ann., 1960, v. 632, № 1—3, p. 22.
8. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. — J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1987, p. S1.