

УДК 547.598:548.732

**О СТРОЕНИИ ДИАСТЕРЕОМЕРОВ  
МЕТИЛ-7-МЕТОКСИ-7-ФЕНИЛ-6-ЭНДО-ГАЛОГЕНБИЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАН-6-ЭКЗО-  
КАРБОКСИЛАТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ**

© 2007 В.В. Разин<sup>1</sup>, Ю.А. Макарычев<sup>1</sup>, В.А. Васин<sup>2\*</sup>, Л. Хенниг<sup>3</sup>, Дж. Балдамус<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет<sup>2</sup>Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева, Саранск<sup>3</sup>Институт органической химии Лейпцигского университета, Германия

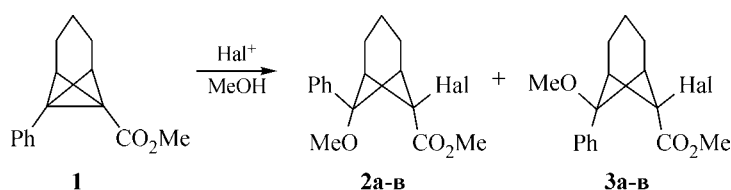
Статья поступила 13 февраля 2007 г.

С доработки — 8 мая 2007 г.

Методами РСА установлено строение диастереомерных метил-7-анти-метокси-7-син-фенил- и метил-7-син-метокси-7-анти-фенил-6-эндо-бромбицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилатов **2а** и **3а** и их хлор- и иодзамещенных аналогов **2б** и **3в**. Диастереомеры различаются геометрическими параметрами углеродного остова молекул. В структурах **2** шестичленный цикл С(1)—С(2)—С(3)—С(4)—С(5)—С(6) находится в конформации, промежуточной между *конверт* и *кресло*, в структурах **3** — в конформации *конверт*. В соединении **2а** по сравнению с соединением **3а** циклобутановый фрагмент имеет большую складчатость; одной из возможных причин этого является донорно-акцепторное взаимодействие между 6-метоксикарбонильной и 7-метоксильной группами в молекулах **2а**.

**Ключевые слова:** трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан, бицикло[3.1.1]гептан, норпинан, РСА, диастереомеры, донорно-акцепторное взаимодействие.

Ранее [ 1, 2 ] сообщалось, что метил-7-фенилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан-1-карбоксилат **1** при действии N-хлор-, N-бром- и N-иодсукцинимидов в среде метанола подвергается метоксигалогенированию по связи С(1)—С(7) с образованием двух диастереомерных тетразамещенных норпинанов **2а-в** и **3а-в**. Четыре из синтезированных продукта, а именно, соединения **2а**, **2б**, **3а** и **3в**, были получены нами в форме, пригодной для проведения РСА.



Hal = Br(а), Cl(б), I(в)

В настоящей работе мы осуществили такой анализ и обсуждаем его результаты. Главная цель исследования состояла в выявлении влияния конфигурации заместителей у атома С(7) и природы галогена в положении б на тонкое строение норпинанового скелета диастереомеров.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений **2а,б** и **3а,в**, помещенных в стеклянные капилляры под микроскопом, выполнен на дифрактометре Siemens-CCD-SMART при

\* E-mail: vasin@mrsu.ru

–223(2) К ( $\theta/2\theta$ -сканирование), графитовый монокроматор,  $MoK_{\alpha}$ -излучение. Определение класса кристаллов и параметров ячейки произведено с использованием пакета программ SMART [3]. Измеренные интенсивности дифракционных отражений были обработаны с использованием программ SAINT [4]. Поправка на поглощение вводилась методом SADABS [5]. Структуры расшифрованы прямым методом и последовательным синтезом электронной плотности. Неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и учитывались при уточнении в модели "наездника" с  $U(H) = 1,2U(C)$ , где  $U(C)$  — эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом водорода. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL ver.5.1 [6]. Во всех случаях  $U_{экр}$  определен как третья часть от ортогонализированного тензора  $U_{ij}$ .

Основные кристаллографические параметры исследованных образцов **2а,б** и **3а,в**, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения их структур приведены в табл. 1; координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры — в табл. 2. Данные рентгеноструктурных исследований соединений **2б** и **3в** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 623522 и 623523 соответственно) и могут быть получены бесплатно на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) или по адресу: The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; факс: (+44)-1223-336033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk). Избранные значения длин связей и межатомных расстояний, валентных, межплоскостных и торсионных углов сложных эфиров **2а,б** и **3а,в** представлены в табл. 3, а общий перспективный вид их молекул приведен на рис. 1 и 2.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В элементарной ячейке кристаллов соединений **2а,б** обнаружены по две независимые молекулы. При этом различия в геометрии углеродного скелета кристаллографически независимых молекул **2а** незначительны. Кристаллографически независимые молекулы соединения **2б** различаются зеркальной ориентацией метоксикарбонильной, фенильной и метоксильной групп относительно плоскости C(3)—C(6)—C(7) при близких значениях геометрических параметров углеродного остова. Кристаллы соединений **3а,в** построены из молекул одного вида.

Геометрические параметры норпинанового остова эфиров **2** и **3**, отличающихся конфигурацией заместителей у атома C(7), имеют существенные различия. Они касаются строения как шестичленных, так и четырехчленных фрагментов молекул. По нашей оценке, проведенной с использованием расчетной программы RICON [7],\* в эфирах **2а,б** шестичленный цикл C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6) (цикл А) находится в конформации, промежуточной между *конверт* и *кресло*, а шестичленный цикл C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(7) (цикл Б) — в конформации, промежуточной между *конверт* и *ванна* (табл. 4). Атом C(3) удален от среднеквадратичной плоскости C(1)—C(2)—C(4)—C(5) в сторону фенильного кольца на 0,278 (0,260) Å у бромида **2а** и на 0,285 (0,280) Å у хлорида **2б**. Значения межплоскостного угла C(1)—C(2)—C(4)—C(5)/C(2)—C(3)—C(4) в молекулах **2а,б** близки к 160° (см. табл. 3). Заметим, что в незамещенном норпинане, согласно данным, полученным методами электронной дифракции в газовой фазе [8], этот угол существенно меньше (~143°). Значения межплоскостных углов C(1)—C(2)—C(4)—C(5)/C(1)—C(5)—C(6) и C(1)—C(2)—C(4)—C(5)/C(1)—C(5)—C(7) в молекулах **2а,б** различаются незначительно и составляют около 111°, что приближено к значениям тех же углов в незамещенном норпинане (~111,4°).

В молекулах **3а,в** оба шестичленных цикла А и Б находятся в конформации *конверт*. Атом C(3) незначительно (на 0,023 Å у бромида **3а** и 0,008 Å у иодида **3в**) отклонен от плоскости C(1)—C(2)—C(4)—C(5) в сторону метокси-группы, что соответствует практически полному уплощению во фрагменте C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5): угол складчатости в нем близок к 180°. Примечательно, что известные из литературы 6,7-дизамещенный [9] и 6,6,7-тризаме-

\* Авторы выражают благодарность В.А. Палюлину за предоставленную программу.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структур соединений **2а**, **2б**, **3а** и **3в**

Параметр	<b>2а</b>	<b>2б</b>	<b>3а</b>	<b>3в</b>
Формула	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> BrO <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> BrO <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> IO <sub>3</sub>
Молекулярная масса	339,22	294,76	339,22	386,21
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Пространственная группа	Триклинная, <i>P</i> -1	Триклинная, <i>P</i> -1	Ромбическая, <i>Pbca</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10,9823(18), 11,7186(19), 13,397(2)	10,8729(13), 11,6741(15), 13,2390(17)	14,163(5), 13,961(5), 14,981	17,081(3), 13,148(2), 14,968(30)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	114,737(3), 90,858(3), 99,548(3)	114,179(2), 91,584(3), 100,465(3)	90, 90, 90	90, 116,330(3), 90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1537,4(4), 4	1497(3), 4	2962,2(17), 8	3012,9(9), 8
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,466	1,307	1,521	1,703
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2,678	0,259	2,780	2,130
<i>F</i> (000)	696	624	1392	1536
Размеры кристалла, мм	0,60×0,40×0,40	0,20×0,20×0,05	0,60×0,60×0,50	0,30×0,30×0,10
Сбор данных по $\theta$	1,68—28,91°	1,97—28,86°	2,46—26,00°	2,04—29,12°
Интервалы индексов отражений	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Измер./независ. отражения	10292/7105 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0262)	10061/6960 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0544)	16035/2918 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0471)	99960/3711 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0227)
Комплектность, %	87,7	88,5	100,0	91,4
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Переменных уточнения	513	515	257	252
<i>S</i>	1,039	0,772	0,912	0,966
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> 1 = 0,0443, <i>wR</i> 2 = 0,1125	<i>R</i> 1 = 0,0584, <i>wR</i> 2 = 0,0765	<i>R</i> 1 = 0,0259, <i>wR</i> 2 = 0,0489	<i>R</i> 1 = 0,0229, <i>wR</i> 2 = 0,0604
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0622, <i>wR</i> 2 = 0,1206	<i>R</i> 1 = 0,2116, <i>wR</i> 2 = 0,1080	<i>R</i> 1 = 0,0580, <i>wR</i> 2 = 0,0552	<i>R</i> 1 = 0,0296, <i>wR</i> 2 = 0,0628
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>-3</sup>	-1,113/1,454	-0,241/0,204	-0,247/0,302	-0,541/0,382

ценные [10—13] норпинаны с 6-эндо,7-син-конфигурацией характеризуются подобно сложным эфирам **3** высокой степенью уплощения триметиленового мостика (угол складчатости 177—178,9°). Тем самым можно констатировать, что фенильный заместитель в 7-син-положении эфиров **2а,б**, в отличие от метокси-группы в том же положении эфиров **3а,в**, не оказывает отталкивающего влияния на триметиленовый фрагмент. Последнее объясняется тем, что в молекулах **2а** и **2б** плоскость фенильного кольца фактически перпендикулярна плоскости, проходящей через атомы С(3)—С(6)—С(7) (ср. межплоскостные углы С(3)—С(6)—С(7)/С(11)—С(12)—С(13)—С(14)—С(15)—С(16), см. табл. 3).

В циклобутановом фрагменте молекул **2а,б** значения диэдрального угла между плоскостями С(1)—С(5)—С(6) и С(1)—С(5)—С(7) (угла складчатости) и невалентных расстояний С(1)—С(5) и С(6)—С(7) близки к соответствующим значениям (137,3°, 2,140 и 2,096 Å), обнаруженным

Координаты ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
неводородных атомов в соединениях **2а,б, 3а,в**

Атом	2а				2б			
	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Br(1), Cl(1)	4456(1)	8994(1)	5775(1)	53(1)	789(1)	9897(1)	1182(1)	44(1)
C(1)	2504(3)	10411(3)	7006(3)	35(1)	2570(3)	8778(3)	1907(3)	29(1)
C(2)	1976(4)	10118(3)	5844(3)	42(1)	2840(4)	8280(4)	695(3)	37(1)
C(3)	1256(3)	8738(3)	5237(3)	40(1)	3676(4)	9341(4)	453(3)	37(1)
C(4)	1588(3)	7816(3)	5708(3)	35(1)	3665(4)	10718(4)	1294(3)	37(1)
C(5)	2194(3)	8525(3)	6895(2)	29(1)	3247(3)	10776(4)	2396(3)	29(1)
C(6)	3368(3)	9488(3)	6973(2)	31(1)	1926(3)	9925(3)	2210(3)	28(1)
C(7)	1619(3)	9723(3)	7568(2)	32(1)	3711(3)	9788(3)	2726(3)	29(1)
C(8)	4247(3)	9879(3)	8000(2)	32(1)	1198(3)	10134(4)	3211(3)	36(1)
C(9)	5620(4)	11583(4)	9397(3)	56(1)	543(6)	11675(6)	4779(5)	66(2)
C(10)	1711(4)	9675(5)	9347(3)	59(1)	3432(5)	9189(5)	4272(4)	48(1)
C(11)	0244(3)	9671(3)	7473(3)	43(1)	5037(3)	9585(4)	2590(3)	32(1)
C(12)	-180(4)	10772(4)	7579(3)	57(1)	5308(4)	8381(5)	2223(3)	47(1)
C(13)	-1459(5)	10733(7)	7504(4)	85(2)	6530(5)	8209(6)	2128(4)	63(1)
C(14)	-2273(5)	9638(8)	7330(4)	93(2)	7495(5)	9254(6)	2410(4)	68(2)
C(15)	-1855(4)	8555(7)	7249(4)	79(2)	7255(4)	10454(6)	2777(4)	63(1)
C(16)	-586(4)	8572(5)	7322(3)	55(1)	6026(4)	10628(5)	2880(3)	45(1)
O(1)	4458(2)	9145(2)	8358(2)	44(1)	628(2)	9283(2)	3403(2)	45(1)
O(2)	4790(2)	11104(2)	8396(2)	44(1)	1222(2)	11386(3)	3804(2)	45(1)
O(3)	2115(2)	10337(2)	8709(2)	44(1)	3480(2)	10154(2)	3868(2)	36(1)
Br(1'), Cl(1')	9245(1)	5169(1)	3868(1)	40(1)	4326(1)	4011(1)	816(1)	54(1)
C(1')	6726(3)	4235(3)	2574(2)	26(1)	2500(3)	5405(4)	1951(3)	35(1)
C(2')	6277(3)	4317(3)	3673(2)	32(1)	1934(4)	5080(4)	770(3)	41(1)
C(3')	6236(3)	5703(3)	4498(3)	36(1)	1169(4)	3675(4)	183(3)	42(1)
C(4')	7034(3)	6745(3)	4240(2)	35(1)	1521(4)	2796(4)	689(3)	38(1)
C(5')	7348(3)	6240(2)	3045(2)	26(1)	2159(3)	3522(4)	1881(3)	33(1)
C(6')	8011(2)	5099(3)	2752(2)	26(1)	3358(3)	4485(3)	1936(3)	34(1)
C(7')	6242(2)	5217(3)	2234(2)	27(1)	1615(3)	4728(3)	2534(3)	31(1)
C(8')	8752(3)	4872(3)	1767(2)	31(1)	4267(3)	4892(4)	2980(3)	37(1)
C(9')	9463(5)	3351(5)	229(4)	65(1)	5677(5)	6633(5)	4381(4)	58(1)
C(10')	6548(4)	5772(4)	685(3)	44(1)	1747(5)	4722(6)	4358(4)	63(2)
C(11')	4924(3)	5418(3)	2370(2)	34(1)	226(3)	4684(4)	2448(3)	37(1)
C(12')	3962(3)	4374(4)	2106(3)	47(1)	-222(4)	5752(5)	2536(3)	50(1)
C(13')	2741(4)	4567(5)	2199(4)	65(1)	-1487(5)	5726(6)	2459(4)	69(2)
C(14')	2491(4)	5767(6)	2534(4)	70(1)	-2348(5)	4626(7)	2325(4)	76(2)
C(15')	3433(4)	6812(5)	2785(4)	61(1)	-1925(4)	3582(6)	2261(4)	66(2)
C(16')	4643(3)	6628(4)	2698(3)	45(1)	-643(4)	3595(5)	2324(3)	50(1)
O(1')	9308(2)	5725(2)	1573(2)	41(1)	4487(2)	4170(3)	3360(2)	47(1)
O(2')	8767(2)	3632(2)	1183(2)	42(1)	4843(2)	6134(3)	3356(2)	45(1)
O(3')	6497(2)	4823(2)	1100(2)	33(1)	2150(2)	5373(2)	3685(2)	44(1)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	3а				3в			
	2	3	4	5	6	7	8	9
Br(1), I(1)	135(1)	5375(1)	2988(1)	39(1)	10549(1)	8116(1)	11322(1)	39(1)
C(1)	1059(2)	5158(2)	1200(2)	27(1)	8693(1)	7812(1)	9452(1)	27(1)
C(2)	1559(2)	6077(2)	1497(2)	33(1)	8944(2)	8783(2)	9096(2)	34(1)
C(3)	2259(2)	5923(2)	2266(2)	41(1)	9692(2)	8646(2)	8803(2)	42(1)
C(4)	2323(2)	4895(2)	2629(2)	36(1)	10059(1)	7573(2)	8926(2)	38(1)
C(5)	1687(2)	4189(2)	2134(2)	29(1)	9610(1)	6812(1)	9309(2)	29(1)
C(6)	682(1)	4602(2)	2014(1)	27(1)	9501(1)	7247(1)	10203(1)	27(1)
C(7)	1785(1)	4329(1)	1097(2)	27(1)	8599(1)	6930(1)	8729(1)	27(1)
C(8)	-58(1)	3827(2)	1875(1)	29(1)	9348(1)	6432(1)	10816(1)	27(1)
C(9)	-1324(2)	3285(2)	999(2)	50(1)	8517(2)	5949(2)	11628(2)	38(1)
C(10)	3378(2)	3952(2)	696(3)	51(1)	8221(2)	6560(2)	7033(2)	44(1)
C(11)	1442(1)	3508(2)	510(2)	27(1)	8070(1)	6042(1)	8794(1)	26(1)
C(12)	1229(2)	3702(2)	-375(2)	34(1)	7247(1)	6210(2)	8731(2)	32(1)
C(13)	963(2)	2981(2)	-950(2)	38(1)	6732(1)	5414(2)	8741(2)	40(1)
C(14)	901(2)	2044(2)	-649(2)	39(1)	7022(2)	4433(2)	8806(2)	43(1)
C(15)	1118(2)	1843(2)	223(2)	42(1)	7826(2)	4255(2)	8855(2)	44(1)
C(16)	1382(2)	2572(2)	800(2)	35(1)	8352(1)	5050(1)	8850(2)	34(1)
O(1)	-122(1)	3127(1)	2334(1)	43(1)	9737(1)	5649(1)	11046(1)	37(1)
O(2)	-640(1)	4029(1)	1199(1)	34(1)	8735(1)	6702(1)	11083(1)	31(1)
O(3)	2671(1)	4672(1)	785(1)	35(1)	8264(1)	7294(1)	7743(1)	34(1)

у незамещенного норпинана [8]. Атом C(6) удален от плоскости C(1)—C(2)—C(4)—C(5) на 1,043 (1,032) Å у бромида **2а** и на 1,044 (1,043) Å у хлорида **2б**, а атом C(7) — на 1,064 (1,066) и 1,053 (1,050) Å соответственно. Циклобутановый фрагмент в бромиде **3а** несколько уплощен по сравнению с изомером **2а**, о чем свидетельствует увеличение углов складчатости C(1)—C(5)—C(6)/C(1)—C(5)—C(7) и C(1)—C(6)—C(7)/C(5)—C(6)—C(7) и межатомных расстояний C(1)—C(5) и C(6)—C(7). Атом C(6) удален от среднеквадратичной плоскости C(1)—C(2)—C(4)—C(5) на 1,041 Å в бромиде **3а** и на 1,033 Å в иодиде **3в**, а атом C(7) удален от той же плоскости на 1,074 и 1,065 Å соответственно.

В бромиде **2а** связи C(1)—C(6) и C(5)—C(6) (среднее 1,547 Å) короче связей C(1)—C(7) и C(5)—C(7) (среднее 1,565 Å). В хлориде **2б** те же связи имеют среднюю длину 1,540 и 1,554 Å. Как и в молекулах **2а,б**, в молекуле **3а** связи C(1)—C(6) и C(5)—C(6) (среднее 1,544 Å) оказываются короче связей C(1)—C(7) и C(5)—C(7) (среднее 1,565 Å). То же наблюдается и у иодида **3б** (средние значения 1,536 и 1,553 Å соответственно). Обнаруженными различиями в длинах связей циклобутановых фрагментов молекулы **2а,б** и **3а,в**, по-видимому, обязаны эффекту атома галогена при C(6). Подобное отмечалось ранее для другого родственного соединения — 6-экзо-бром-7-син-трибромметилнорпинана [14]. Валентные углы C(1)—C(6)—C(5), C(1)—C(7)—C(5), C(6)—C(1)—C(7) и C(6)—C(5)—C(7) в четырехчленном цикле соединений **2а,б**, **3а,в** находятся в интервале 83,1—88,2°. Их изменения, очевидно, связаны с изменениями угла складчатости и длин связей в указанном фрагменте.

Другое различие в структурах галогенэфиров **2** и **3** касается направленности валентных связей атома C(7) с заместителями. Это наглядно проявляется, например, при сравнении изомерных бромидов **2а** и **3а**. В то время как валентные углы Br(1)—C(6)—C(8) и O(3)—C(7)—C(11) и углы между плоскостью C(1)—C(5)—C(6) и связью Br(1)—C(6) у рассматриваемых молекул различаются незначительно, углы между плоскостью C(1)—C(5)—C(7) и связью C(7)—C(11) в **2а** или связью C(7)—O(3) в **3а** различаются заметно (см. табл. 3). Из этого следует, что у атома C(6) в изомерах **2а** и **3а** углы наклона  $\tau_1$  близки, а у атома C(7)

Т а б л и ц а 3

Избранные геометрические параметры: межтомные расстояния  $d$ , Å, валентные  $\varphi$ , торсионные  $\delta$ , диэдральные  $\varepsilon$  и плоскость-связевые  $\omega$  углы, углы наклонения  $\tau$ , град., молекул сложных эфиров **2а,б, 3а,в** в монокристаллах по данным РСА

Расстояние	2а	2а'	2б	2б'	3а	3в
	$d$					
C(1)—C(2)	1,529(6)	1,529(4)	1,526(4)	1,524(6)	1,532(4)	1,516(3)
C(1)—C(5)	2,120(5)	2,145(5)	2,124(6)	2,126(6)	2,140(4)	2,128(3)
C(1)—C(6)	1,541(6)	1,545(5)	1,537(4)	1,542(5)	1,540(4)	1,531(4)
C(1)—C(7)	1,559(6)	1,565(6)	1,566(4)	1,552(5)	1,556(3)	1,547(3)
C(2)—C(3)	1,535(6)	1,544(5)	1,548(5)	1,530(5)	1,534(4)	1,535(4)
C(3)—C(4)	1,547(6)	1,545(6)	1,536(6)	1,557(6)	1,536(4)	1,523(3)
C(4)—C(5)	1,530(5)	1,524(3)	1,519(6)	1,532(6)	1,525(4)	1,518(4)
C(5)—C(6)	1,537(5)	1,538(5)	1,540(6)	1,540(6)	1,548(3)	1,540(3)
C(5)—C(7)	1,560(6)	1,575(5)	1,545(7)	1,554(6)	1,573(3)	1,559(4)
C(6)—C(7)	2,107(5)	2,099(4)	2,095(5)	2,099(5)	2,115(2)	2,097(5)
Hal(1)—C(2)	3,203(6)	3,220(5)	3,096(7)	3,090(6)	3,164(3)	3,359(8)
Hal(1)—C(4)	3,206(5)	3,211(6)	3,082(5)	3,088(6)	3,216(3)	3,379(4)
Hal(1)—H(2В)	2,841(5)	2,805(3)	2,748(3)	2,758(2)	2,904(2)	3,143(2)
Hal(1)—H(4В)	2,843(3)	2,849(4)	2,671(3)	2,779(3)	2,976(2)	3,137(2)
O(3)—C(8) [C(8)—C(11)]	2,594(5)	2,604(5)	2,599(5)	2,576(5)	[2,982(3)]	[2,886(7)]
Угол	$\varphi$					
C(1)—C(6)—C(5)	87,1	88,2	87,3	87,3	87,8	87,7
C(1)—C(7)—C(5)	85,7	86,2	83,1	86,4	86,3	86,5
C(6)—C(1)—C(7)	85,6	84,9	84,9	85,4	86,2	85,9
C(6)—C(5)—C(7)	85,7	84,8	85,6	85,4	85,3	85,2
Hal(1)—C(6)—C(8)	103,1	102,1	103,0	104,1	102,8	102,3
O(3)—C(7)—C(11)	110,6	110,6	110,1	110,3	110,1	110,8
Угол	$\delta$					
Hal(1)—C(6)—C(8)—O(1)	89,2	91,9	92,3	88,4	80,7	86,4
Hal(1)—C(6)—C(8)—O(2)	87,2	84,8	84,1	87,2	97,5	92,5
O(3)—C(7)—C(11)—C(12)	79,2	80,6	97,2	99,0	64,8	73,7
O(3)—C(7)—C(11)—C(16)	98,6	95,8	80,1	78,2	111,5	102,1
Угол	$\varepsilon$					
C(1)—C(5)—C(6)/C(1)—C(5)—C(7)	137,7	137,3	137,3	137,8	139,6	139,2
C(1)—C(6)—C(7)/C(5)—C(6)—C(7)	137,9	138,1	137,9	138,4	140,0	139,7
C(1)—C(2)—C(4)—C(5)/C(2)—C(3)—C(4)	160,8	161,7	160,4	160,3	178,4	179,4
C(1)—C(2)—C(4)—C(5)/C(1)—C(5)—C(6)	110,8	111,2	110,2	110,5	110,7	111,2
C(1)—C(2)—C(4)—C(5)/C(1)—C(5)—C(7)	111,6	111,6	112,5	111,6	109,8	109,6
C(3)—C(6)—C(7)/C(11)—C(12)—C(13)—C(14)—C(15)—C(16)	93,4	92,1	93,6	93,8	70,8	81,1
Угол	$\omega$					
C(1)—C(5)—C(6)/Hal(1)—C(6)	49,3	49,2	49,4	49,6	50,1	47,6
C(1)—C(5)—C(7)/C(7)—C(11)	45,4	45,6	45,5	44,9	[56,1]	[56,4]
[C(1)—C(5)—C(7)/C(7)—O(3)]						
Угол	$\tau$					
$\tau_1$	-2,3	-1,8	-2,1	-2,4	-1,3	-3,6
$\tau_2$	-10,0	-9,7	-9,6	-10,3	1,0	1,0

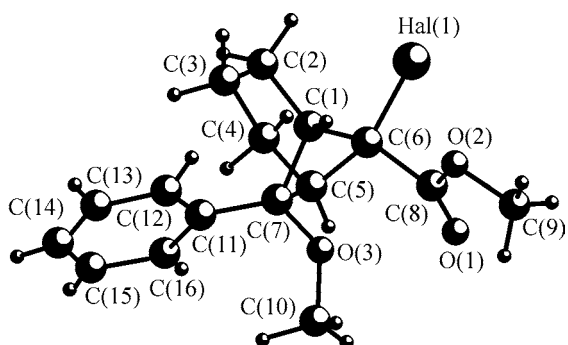


Рис. 1. Перспективный вид одной из двух кристаллографически независимых молекул галогенэфиров **2а, б** по данным РСА

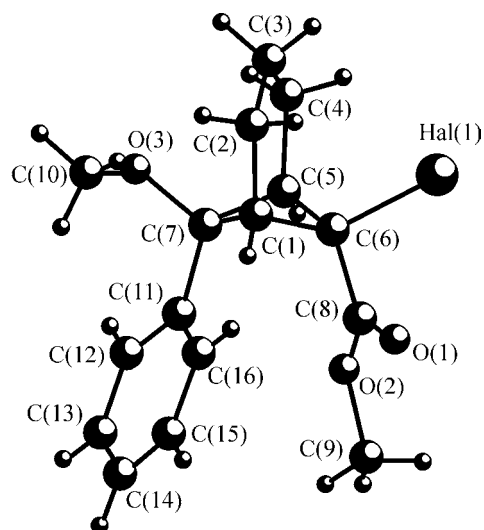


Рис. 2. Перспективный вид молекул галогенэфиров **3а, в** по данным РСА

соединения **2а** угол  $\tau_2$  существенно больше, чем в изомере **3а** (углы наклона определяются как углы между биссектрисой угла Br(1)—C(6)—C(8) и плоскостью C(1)—C(6)—C(5) (угол  $\tau_1$ ) и между биссектрисой угла O(3)—C(7)—C(11) и плоскостью C(1)—C(7)—C(5) (угол  $\tau_2$ )). Благодаря этому в соединении **2а** метоксикарбонильная и метоксильная группы оказываются ближе между собой по сравнению с метоксикарбонильной и фенильной группами в соединении **3а**. Такое сближение групп CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> и OCH<sub>3</sub> в молекулах **2а** отчасти может быть объяснено возможностью существования между ними донорно-акцепторного взаимодействия.

В то же время сравнение углов  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в бромиде **3а** и иодиде **3в** свидетельствует об определенном влиянии природы галогена на направленность валентных связей как атома C(6), так и атома C(7): благодаря большему, по сравнению с бромом, объему иода в соединении **3в** указанные атомы C(6) и C(7) сближены, сближенными оказываются также атомы C(8) и C(11) (см. табл. 3). Существенно меньшее различие стерических размеров атомов хлора и брома, а также возможное специфическое донорно-акцепторное взаимодействие между метоксикарбо-

Т а б л и ц а 4

Параметры складчатости  $S$ ,  $\theta$ ,  $\psi_2$  шестичленных циклов А и Б в молекулах **2а,б, 3а,в**, определенные по методу ZP [ 7 ]

Молекула	Цикл	$S$	$\theta$ , град.	$\psi_2$ , град.	Конформация цикла
<b>2а</b>	А	1,176	23,94	0,62	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>кресло</i>
	Б	1,050	52,40	0,16	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>ванна</i>
<b>2а'</b>	А	1,160	24,56	0,36	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>кресло</i>
	Б	1,046	51,65	0,21	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>ванна</i>
<b>2б</b>	А	1,180	23,86	0,17	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>кресло</i>
	Б	1,043	52,71	0,12	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>ванна</i>
<b>2б'</b>	А	1,182	23,38	0,11	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>кресло</i>
	Б	1,046	53,30	0,11	Промежуточная между <i>конверт</i> и <i>ванна</i>
<b>3а</b>	А	1,082	36,22	0,29	<i>Конверт</i>
	Б	1,084	38,58	0,02	<i>Конверт</i>
<b>3в</b>	А	1,074	36,96	0,03	<i>Конверт</i>
	Б	1,086	37,84	0,42	<i>Конверт</i>

нильной и метоксильной группами, по-видимому, является причиной малого различия углов наклона  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в бромиде **2а** и хлориде **2б**.

В молекулах **2а** и **2б** плоскость метоксикарбонильной группы фактически перпендикулярна плоскости C(3)—C(6)—C(7). Об этом свидетельствуют, например, значения торсионных углов Hal(1)—C(6)—C(8)—O(1) и Hal(1)—C(6)—C(8)—O(2) (см. табл. 3). В соединениях же **3а** и **3в** плоскость метоксикарбонильной группы несколько в большей степени отклонена от плоскости, перпендикулярной плоскости C(3)—C(6)—C(7). Синхронно в противоположном направлении отклонено от той же плоскости C(3)—C(6)—C(7) и фенильное ядро (ср., например, значения торсионных углов O(3)—C(7)—C(11)—C(12) или O(3)—C(7)—C(11)—C(16)).

У всех соединений обнаружены укороченные внутримолекулярные контакты (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов [15] указана в круглых скобках) атомов галогена с обращенными в его сторону атомами водорода и с углеродными атомами: Br(1)...H(2В) и Br(1)...H(4В) (3,13 Å), Br(1)...C(2) и Br(1)...C(4) (3,68 Å) — в молекулах **2а** и **3а**; Cl(1)...H(2В) и Cl(1)...H(4В) (3,06 Å), Cl(1)...C(2) и Cl(1)...C(4) (3,61 Å) — в молекулах **2б**; I(1)...H(2В) и I(1)...H(4В) (3,30 Å), I(1)...C(2) и I(1)...C(4) (3,85 Å) — в молекулах **3в**. В монокристалле хлорида **2б** зафиксированы также укороченные межмолекулярные контакты Cl(1)...H(2А') (2,817 Å), свидетельствующие о взаимодействии между двумя его кристаллографически независимыми молекулярными формами.

Таким образом, выявленные особенности строения соединений **2** и **3** свидетельствуют о высокой пластичности норпинанового скелета в них, геометрические параметры которого зависят как от природы атома галогена, так и относительной ориентации метоксикарбонильной и фенильной групп в пространстве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разин В.В., Задонская Н.Ю., Алексеев А.Г., Макарычев Ю.А. // Журн. орган. химии. — 1992. — **28**, № 5. — С. 972 — 976.
2. Разин В.В., Макарычев Ю.А., Золотарев Р.Н. и др. // Там же. — 2007. — **43**, № 6. — С. 822 — 829.
3. SMART Software Users Guide, v. 4.21; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 1997.
4. SAINT+, v. 6.02; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 1999.
5. Sheldrick G.M. SADABS; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 1998.
6. Sheldrick G.M. SHELXTL, v. 5.10, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. Zotov A.Yu., Palyulin V.A., Zefirov N.S. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. — 1997. — **37**, N 4. — P. 766 — 773.
8. Dallinga G., Toneman L.H. // Rec. Trav. Chim. — 1969. — **88**, N 2. — P. 185 — 192.
9. Mazur S., Schröder A.H., Weiss M.C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1977. — N 8. — P. 262 — 263.
10. Неверов В.А., Васин В.А., Болушева И.Ю. // Журн. структур. химии. — 1990. — **31**, № 4. — С. 158 — 161.
11. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. // Журн. орган. химии. — 1998. — **34**, № 8. — С. 1331 — 1339.
12. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. // Там же. — 1999. — **35**, № 11. — С. 1646 — 1652.
13. Borbulevych O.Ya., Semenov A.V., Vasin V.A., Razin V.V. // Acta Crystallogr. — 2002. — **E58**, N 3. — P. 925 — 926.
14. Малеев А.В., Потехин К.А., Яновский А.И. и др. // Докл. АН. Химия. — 1992. — **327**, № 3. — С. 345 — 348.
15. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. — 1989. — **58**, № 5. — С. 713 — 746.