

А. В. Бутин, Г. Д. Крапивин, В. Е. Заводник, В. Г. Кульневич

ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

13*. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
БИС(5-МЕТИЛ-2-ФУРИЛ)(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)МЕТАНА
И ТРИС(5-МЕТИЛ-2-ФУРИЛ)МЕТАНА

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы 4-метоксифенилбис(5-метил-2-фурил)метан (I) и трис(5-метил-2-фурил)метан (II). Установлено, что молекула I имеет пропеллерную конформацию с симметрией C_3 , при этом фурановые циклы развернуты кислородами в сторону метинового атома водорода. Молекула II имеет иную конформацию с симметрией C_{2v} : один из фурановых циклов и метиновая C—H связь идеально лежат в одной плоскости, два других фурановых цикла располагаются симметрично относительно нее атомами кислорода друг к другу и стремятся к заслонению экзоциклической C—C связи.

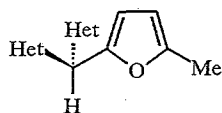
Молекулы триарилметанов с центральным sp^3 -гибридизованным атомом углерода или их гетероаналоги являются удобными моделями для изучения конформаций, определяемых кооперативными эффектами. Конформационное строение трифенилметана хорошо изучено как в растворах, так и в кристаллическом состоянии. С помощью эффекта Керра показано, что основной конформацией в растворе является пропеллерная с симметрией C_3 [2, 3]. Хиральность такого конформера изменяется четырьмя различными способами: одновременной переориентацией, поворотом одного, двух и всех трех колец [4]. В монокристалле методом РСА обнаружены две независимые асимметричные пропеллерные конформации (с симметрией C_s) с углами поворота бензольных колец 53, 34 и 30° для одного из конформеров и 47, 38 и 21° для другого [5].

Сведения о пространственном строении гетероаналогов трифенилметана — ди- и трифурилметанов, насколько известно авторам, приведены лишь в одной недавней публикации [6]. В этой работе с помощью эффекта Керра и метода дипольных моментов исследовано конформационное равновесие соединений такого типа и высказано предположение о существовании в растворе четырех взаимопревращающихся конформеров с преобладанием одного из них.

Представляло интерес выяснить, какую конформацию приобретают молекулы производных дифуриларилметана и трифурилметана в кристалле, чтобы обладать минимальной энергией в силовом поле окружающих ее соседей. С этой целью был выполнен рентгеноструктурный анализ бис(5-метил-2-фурил)(4-метоксифенил)метана (I) и трис(5-метил-2-фурил)метана (II). Результаты рентгеноструктурного исследования приведены в табл. 1—6, проекции пространственных моделей соединений I и II показаны на рис. 1 и 2.

Для удобства обсуждения конформаций молекул I и II назовем расположение фуранового кольца в плоскости, проходящей через метиновый атом водорода, центральный атом углерода и связанный с ним атом цикла, развернутого атомом кислорода в сторону метинового водорода, идеальной «*транс*»-конформацией, как это принято в [6]. Тогда реальные конформации метанов I и II можно легко охарактеризовать углами поворота плоскости ароматического кольца от этой идеальной «*транс*»-формы.

* Сообщение 12 см. [1].



Молекула I в кристалле имеет пропеллерную конформацию с симметрией C_s : все три кольца повернуты из «идеальной» плоскости в одну и ту же сторону, но на разные углы. Фурановый цикл $C(8)C(9)C(10)C(11)O(2)$ отклонен от идеальной «*транс*»-формы на $71,6^\circ$, фурановый цикл $C(12)C(13)C(14)C(15)O(3)$ — на $51,0^\circ$, а бензольное кольцо — на $22,6^\circ$. Валентные углы у центрального атома углерода увеличены до $110...112^\circ$ (табл. 3), углерод-углеродные связи у атома $C(1)$ растянуты по сравнению со стандартными $C_{sp3}-C_{sp2}$ связями (в данном случае удобно сравнивать, например, длины связей $C(1)-C(8)$ и $C(11)-C(17)$), очевидно, вследствие стерического отталкивания объемных заместителей, какими являются развернутые из «идеальной» плоскости фурановые и бензольное кольца.

Молекула II в кристалле имеет совершенно иную конформацию с симметрией C_{2v} : фурановый цикл $O(1)C(2)C(3)C(4)C(5)$ располагается в одной плоскости (она же плоскость зеркальной симметрии) с экзоциклическими атомами $C(1)$ и $H(1)$ так, что формально двойная связь $C(2)-C(3)$ заслоняет ординарную $C(1)-H(1)$ связь, то есть реализуется идеальная «*цис*»-форма. Два других фурановых цикла располагаются симметрично относительно плоскости зеркальной симметрии и их формально двойные связи $C(7)-C(8)$ и $C(7a)-C(8a)$ близки к заслонению с одной и той же экзоциклической связью $C(1)-C(2)$ (торсионный угол $C(2)-C(1)-C(7)-C(8)$ равен $15,7^\circ$). В результате возникает конформация с углами поворота двух других фурановых колец на 47° от идеальной «*транс*»-формы в противоположные стороны и сближение кислородных атомов $O(2)$ и $O(2a)$ до расстояния $3,055 \text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов O равна $3,10 \text{ \AA}$) [7]. Возможно, этим внутримолекулярным контактом вызвано небольшое скручивание фурановых колец вокруг $C(1)-C(7)$ и $C(1)-C(7a)$ связей от заслонения со связью $C(1)-C(2)$ (табл. 6).

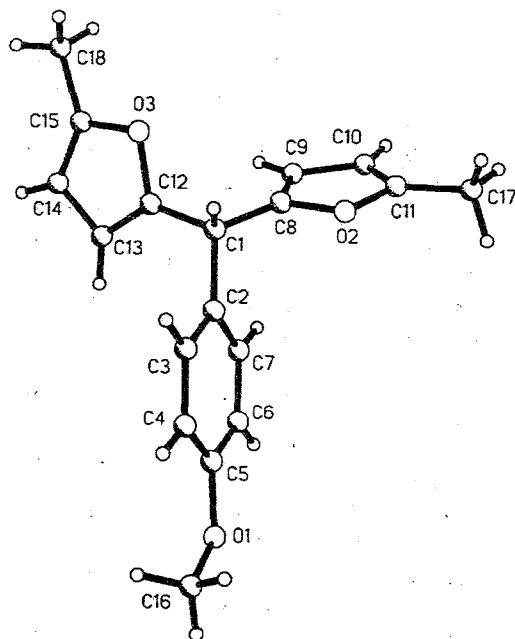


Рис. 1. Проекция пространственной модели молекулы бис(5-метил-2-фурил)(4-метоксифенил)метана (I)

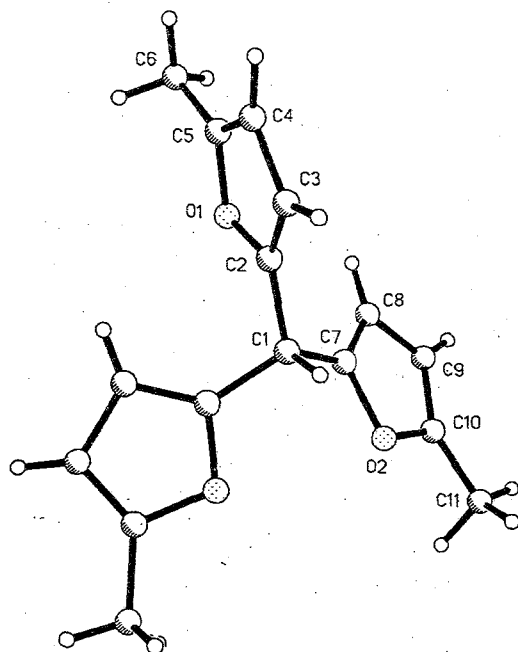


Рис. 2. Проекция пространственной модели молекулы
трис(5-метил-2-фурил)метана (III)

Валентные углы у центрального атома углерода в молекуле II также несколько изменены по сравнению с идеальными: углы $C(2)-C(1)-C(7)$ и $C(7)-C(1)-C(7a)$ увеличены до 112 и $113,3^\circ$ соответственно, а углы $H(1)-C(1)-C(2)$ и $H(1)-C(1)-C(7)$ уменьшены до $105,3$ и $106,9^\circ$ соответственно.

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ($\text{\AA} \times 10^4$)
и температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) молекулы I

Атом	x	y	z	$U(eq)$
O(1)	4273(1)	3999(2)	7449(1)	64(1)
O(2)	1200(1)	1494(2)	9577(1)	56(1)
O(3)	2403(1)	-2583(2)	9653(1)	57(1)
C(1)	2515(2)	-25(2)	9457(2)	47(1)
C(2)	3006(2)	1057(2)	8945(2)	45(1)
C(3)	3972(2)	1550(3)	9570(2)	50(1)
C(4)	4427(2)	2525(3)	9107(2)	53(1)
C(5)	3910(2)	3019(2)	7994(2)	49(1)
C(6)	2944(2)	2531(3)	7348(2)	55(1)
C(7)	2501(2)	1568(3)	7820(2)	55(1)
C(8)	1415(2)	273(2)	9125(2)	51(1)
C(9)	558(2)	-357(3)	8441(3)	65(1)
C(10)	-236(2)	508(4)	8461(3)	74(1)
C(11)	163(2)	1611(3)	9137(2)	63(1)
C(12)	2666(2)	-1491(2)	9107(2)	48(1)
C(13)	2993(2)	-2027(3)	8338(2)	58(1)
C(14)	2936(2)	-3537(3)	8399(3)	64(1)
C(15)	2578(2)	-3829(2)	9192(2)	57(1)
C(16)	5237(3)	4601(4)	8108(4)	81(1)
C(17)	-235(3)	2854(4)	9535(4)	87(1)
C(18)	2288(4)	-5155(3)	9626(5)	83(1)

Таблица 2

Длины связей в молекуле I

Связь	l Å	Связь	l Å	Связь	l Å
O(1)—C(5)	1,372(3)	C(1)—C(2)	1,523(3)	C(9)—C(10)	1,417(4)
O(1)—C(16)	1,422(4)	C(2)—C(3)	1,378(3)	C(10)—C(11)	1,319(4)
O(2)—C(8)	1,371(3)	C(2)—C(7)	1,390(3)	C(11)—C(17)	1,478(4)
O(2)—C(11)	1,378(3)	C(3)—C(4)	1,387(3)	C(12)—C(13)	1,334(3)
O(3)—C(12)	1,372(3)	C(4)—C(5)	1,375(3)	C(13)—C(14)	1,428(3)
O(3)—C(15)	1,376(3)	C(5)—C(6)	1,381(3)	C(14)—C(15)	1,324(4)
C(1)—C(12)	1,491(3)	C(6)—C(7)	1,375(3)	C(15)—C(18)	1,488(4)
C(1)—C(8)	1,499(3)	C(8)—C(9)	1,331(3)		

Углерод-углеродные связи у центрального атома C(1), как и в молекуле I, растянуты по сравнению с экзоциклическими связями 5-C—CH₃, образованными атомами той же гибридизации (табл. 5), в свою очередь связь C(1)—C(7) немного длиннее связи C(1)—C(2), что, вероятно, вызвано внутримолекулярными контактами O(2)...O(2a) и H(8)(H(8a))...C(2) (атом водорода H(8) находится на расстоянии 2,266 Å от плоскости фуранового цикла C(2)C(3)C(4)C(5)O(1)).

Межатомные расстояния и валентные углы в фурановых кольцах соответствуют стандартным [8], однако кольца C(2)C(3)C(4)C(5)O(1) и C(7)C(8)C(9)C(10)O(2) не идентичны. Фурановый цикл C(2)C(3)C(4)C(5)O(1) идеально плоский (среднее отклонение атомов от плоскости, проведенной через атомы этого кольца, оставляет 0,0000 Å). Экзоциклические атомы C(1), H(1) и C(6) также идеально располагаются в этой плоскости. Фурановый цикл C(7)C(8)C(9)C(10)O(2) менее плоский (среднее отклонение от плоскости составляет 0,0032 Å).

Таблица 3

Валентные углы в молекуле соединения I

Угол	ω , град	Угол	ω , град
C(5)—O(1)—C(16)	117,3(2)	C(9)—C(8)—O(2)	109,5(2)
C(8)—O(2)—C(11)	107,0(2)	C(9)—C(8)—C(1)	134,8(2)
C(12)—O(3)—C(15)	107,0(2)	O(2)—C(8)—C(1)	115,6(2)
C(12)—C(1)—C(8)	110,8(2)	C(8)—C(9)—C(10)	106,4(3)
C(12)—C(1)—C(2)	110,2(2)	C(11)—C(10)—C(9)	108,4(3)
C(8)—C(1)—C(2)	112,3(2)	C(10)—C(11)—C(2)	108,7(2)
C(3)—C(2)—C(7)	117,5(2)	C(10)—C(11)—C(17)	135,4(3)
C(3)—C(2)—C(1)	121,4(2)	O(2)—C(11)—C(17)	115,9(3)
C(7)—C(2)—C(1)	121,2(2)	C(13)—C(12)—O(3)	109,2(2)
C(2)—C(3)—C(4)	121,8(2)	C(13)—C(12)—C(1)	134,5(2)
C(5)—C(4)—C(3)	119,7(2)	O(3)—C(12)—C(1)	116,3(2)
O(1)—C(5)—C(4)	125,0(2)	C(12)—C(13)—C(14)	107,0(2)
O(1)—C(5)—C(6)	115,4(2)	C(15)—C(14)—C(13)	107,2(3)
C(4)—C(5)—C(6)	119,6(2)	C(14)—C(15)—O(3)	109,5(2)
C(7)—C(6)—C(5)	120,1(2)	C(14)—C(15)—C(18)	134,6(3)
C(6)—C(7)—C(2)	121,4(2)	O(3)—C(15)—C(18)	115,7(3)

Таблица 4

Координаты неводородных атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) молекулы II

Атом	x	y	z	U(eq)
O(1)	1093(2)	707(2)	7500	53(1)
O(2)	-2715(2)	-1563(1)	6413(1)	50(1)
C(1)	-466(4)	-999(2)	7500	44(1)
C(2)	1179(4)	-394(2)	7500	45(1)
C(3)	2811(4)	-699(3)	7500	55(1)
C(4)	3826(5)	249(3)	7500	61(1)
C(5)	2752(4)	1080(3)	7500	55(1)
C(6)	2929(6)	2264(3)	7500	87(2)
C(7)	-1475(2)	-807(1)	6611(1)	44(1)
C(8)	-1431(3)	-86(2)	5910(2)	57(1)
C(9)	-2673(3)	-397(2)	5226(2)	59(1)
C(10)	-3421(3)	-1285(2)	5549(1)	51(1)
C(11)	-4775(4)	-2006(3)	5185(2)	76(1)

Таблица 5

Длины связей в молекуле II

Связь	l, \AA	Связь	l, \AA	Связь	l, \AA
O(1)—C(2)	1,373(3)	C(5)—C(6)	1,481(5)	C(1)—C(7)	1,497(2)
O(2)—C(7)	1,380(2)	C(8)—C(9)	1,421(3)	C(2)—C(3)	1,332(4)
C(1)—C(2)	1,491(4)	C(10)—C(11)	1,479(4)	C(4)—C(5)	1,333(5)
C(1)—C(7A)	1,497(2)	O(1)—C(5)	1,379(3)	C(7)—C(8)	1,334(3)
C(3)—C(4)	1,423(5)	O(2)—C(10)	1,379(2)	C(9)—C(10)	1,332(3)

Таблица 6

Валентные углы в молекуле соединения II

Угол	ω , град	Угол	ω , град
C(2)—O(1)—C(5)	106,9(2)	C(7)—O(2)—C(10)	106,7(1)
C(2)—C(1)—C(7)	112,0(1)	C(2)—C(1)—C(7A)	112,0(1)
C(7)—C(1)—C(7A)	113,2(2)	O(1)—C(2)—C(1)	117,5(2)
O(1)—C(2)—C(3)	109,4(3)	C(1)—C(2)—C(3)	133,1(3)
C(2)—C(3)—C(4)	107,4(3)	C(3)—C(4)—C(5)	107,0(3)
O(1)—C(5)—C(4)	109,4(3)	O(1)—C(5)—C(6)	115,1(3)
C(4)—C(5)—C(6)	135,5(3)	O(2)—C(7)—C(1)	115,5(2)
O(2)—C(7)—C(8)	109,2(2)	C(1)—C(7)—C(8)	135,2(2)
C(7)—C(8)—C(9)	107,4(2)	C(8)—C(9)—C(10)	107,2(2)
O(2)—C(10)—C(9)	109,4(2)	O(2)—C(10)—C(11)	116,1(2)
C(9)—C(10)—C(11)	134,5(2)		

Упаковка молекул II в кристалле характеризуется нормальными ван-дер-ваальсовыми контактами и не обнаруживает никаких специфических межмолекулярных взаимодействий.

Интересно, что переход от трифенилметана к соответствующему трифенилметильному катиону мало изменяет характер взаимного расположения бензольных колец. Например, в монокристалле трис(4-аминофенил)метилперхлората катион представляет собой асимметричный пропеллер с углами поворота колец 29, 34 и 34° [9]. Напротив, переход от трифурилметана I к соответствующему трифурилперхлорату приводит к превращению органического фрагмента молекулы в симметричный (C₃) пропеллер с углами поворота фурановых циклов относительно плоскости центрального атома, равными 10,4° [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и II синтезированы по методу [11].

Рентгеноструктурные исследования. Бесцветные моноклинные кристаллы соединения I состава C₁₈H₁₈O₃ выращены из гексана; параметры элементарной ячейки: $a = 14,454(4)$, $b = 9,412(2)$, $c = 12,568(3)$ Å, $\beta = 113,69(2)^\circ$, $V = 1565,7(7)$ Å³. Пространственная группа P₂(1)/c, $z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1404 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ получены на автоматическом дифрактометре Nicolet P3 без монохроматора (MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программы SHELXTL Plus (версия PC) и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до факторов расхождимости $R = 0,0318$ и $R_w = 0,0794$.

Бесцветные призматические кристаллы соединения II состава C₁₆H₁₆O₃ выращены из гексана; параметры элементарной ячейки: $a = 7,823(2)$, $b = 12,456(2)$, $c = 14,057(2)$ Å, $V = 1369,8(0,8)$ Å³. Пространственная группа P_{nam}, $z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 581 независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$ получены на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 без монохроматора (MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL Plus (версия PC) и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до факторов расхождимости $R = 0,023$ и $R_w = 0,023$.

Координаты водородных атомов можно получить у авторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутин А. В., Строганова Т. А., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 175.
2. Aroney M. I., Le Fevre R. J. W., Ritchie G. L. D., Singh A. N. // J. Chem. Soc. — 1965. — N 11. — P. 5810.
3. Коршаков В. В., Колодяжный Ю. В., Васнев В. А., Виноградов С. В., Цапкова Н. Н., Данашивили М. М., Булгаревич С. Б., Садименко А. П. // ДАН. — 1980. — Т. 253, № 5. — С. 1140.
4. Andose J. D., Mislow K. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96, N 7. — P. 2168.
5. Riche P. C., Pascard-Billy C. // Acta Cryst. — 1974. — B. 30, N 7. — P. 1874.
6. Мовшиович Д. Я., Иванова Н. А., Булгаревич С. Б., Бутин А. В., Кульневич В. Г. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61, № 10. — С. 2349.
7. Bondi A. // J. Phys. Chem. — 1966. — Vol. 70, N 9. — P. 3006.
8. Успехи химии фурана / Под ред. Э. Я. Лукевича. — Рига: Зинатне, 1978. — 302 с.
9. Eriks K., Kon L. L. // Petrol. Res. Fund. Rep. — 1963. — N 8. — P. 5.
10. Бутин А. В., Кульневич В. Г., Абазов В. Т., Михайлюченко Н. Г., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю., Заводник В. Е., Луценко А. И. // ХГС. — 1993. — № 3. — С. 329.
11. Журавлев С. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 597.