

8. **Mysyk Dmitrii D., Perepichka Igor F. and Sokolov Nikolai I.** Electron acceptors of the fluorine series. Part 6.¹ Synthesis of 4,5-dinitro-9-X-fluorene-2,7-disulfonic acid derivatives, their charge transfer complexes with anthracene and sensitization of photoconductivity of poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazole // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2., 1997. — P. 537–539.

9. **Верещагин А.Н.** Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. — М.: Наука, 1988. — 108 с.

10. **Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М.** К вопросу о нитровании флуоренона // ЖОрХ, 1979. — Т. 15. — № 9. — С. 2007–2008.

11. **Шёнберг А.** Препаративная органическая фотохимия. — М.: ИЛ., 1963. — С. 223.

12. **Schmidt J., Bauer K.** Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon und die Abkommlinge der entstehenden Nitroderivate // Berichte, 1905. — B 38. — S. 3758–3763.

13. **Orchin M., Woolfolk E.** Molecular Complexes with 2,4,7-Trinitrofluorenone // J. Amer. Chem. Soc., 1946. — V. 68. — P. 1727–1729.

14. **Newman M.S., Bode H.** 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon // Organic Synthesis, 1962. — V. 42. — P. 95–96.

О Мисик Д.Д., Борисенко Р.Е., 2008

УДК 541.63+530.145

Тюрина Т.Г. (ИНФОРУ НАНУ)

ИЗОМЕРЫ И КОНФОРМЕРЫ 1-МЕТОКСИКАРБОНИЛ- И 1-АКРИЛОИЛОКСИМЕТИЛ-3,4-ЭПОКСИЦИКЛОГЕКСАНОВ

При изучении 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексанов (метод АМ1) найдено, что соотношение транс- и цис-изомеров составляет 0,60:0,40 и 0,54:0,46, причем преобладающими являются е-конформеры (0,86 и 0,66 мол.долей). 1-Акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексан существует в виде анти- и син-перипланарных изомеров, а также структур с величиной угла C(1)-CH₂-O-C(=O) ~100, 180 и 275°. Расчетные результаты по соотношению транс- и цис-изомеров соответствуют экспериментальным данным (ИК и ЯМР спектроскопия, дипольные моменты).

Известно [1–3], что монозамещенные эпоксциклогексаны существуют в виде цис- и транс-изомеров, каждый из которых имеет а- и е-конформеры, что обусловлено различным взаимным положением заместителя относительно оксиранового и гексанового циклов. Для 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексана (формулы 1 и 2) следует ожидать



взаимодействия заместителя и обоих циклов, что может привести к увеличению количества конформеров и изменению их устойчивости.

Поскольку такие соединения с оксирановым циклом часто применяются для получения полифункциональных линейных полимеров [4, 5], то важно знать

как доленое содержание конформеров, так и их термодинамические характеристики и поведение в смеси с различными мономерами.

Цель работы — изучение взаимного влияния гексанового цикла, эпокси группы и сложноэфирного заместителя на количество устойчивых конформационных структур для прогнозирования реакций комплексообразования и радикальной полимеризации.

Экспериментальная часть

Синтез 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексана и его основные характеристики описаны в работе [4].

Спектры ^{13}C и ^1H ЯМР регистрировали на приборе «Gemini-200» (200 МГц, растворитель — ацетон- d_6 , эталон тетраметилсилан, 293 К).

Квантово-химические расчеты свободных и комплексно-связанных молекул проводили полуэмпирическим методом AM1 (пакет программ MOPAC 6 [6]), который характеризуется как вполне приемлемый по адекватности и близости результатов к эксперименту для кислородсодержащих соединений. Оптимизацию изомеров и конформеров проводили по всем независимым параметрам с нормой градиента 0,002. Их конфигурацию идентифицировали по минимуму энергетического функционала на поверхности потенциальной энергии и по отсутствию в колебательном спектре мнимых гармонических частот.

Оценку количественного соотношения как изомеров, так и конформеров (N_i , мол. доли) проводили, исходя из соотношения [7]:

$$N_1/N_2 = e^{-\Delta H_1/RT} / e^{-\Delta H_2/RT}, \quad (1)$$

где ΔH_1 и ΔH_2 — теплоты образования конформеров.

$$\mu_{\text{см}}^2 = N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2 \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Для характеристики влияния заместителя в положении 1 предварительно рассчитывали параметры базовой структуры эпоксициклогексана. Полученные величины длин связей, валентных и торсионных углов в ней (табл. 1) хорошо согласуются с экспериментальными данными [8, 9].

Таблица 1. Длины связей и величины углов в молекулах эпоксициклогексана, найденные AM1 и экспериментально методами электронографии [8] и микроволновой спектроскопии [9]

Связь	Длина связи, Å		Валентный угол	Величина угла, град.		Торсионный угол	Величина угла, град.	
	расч.	эксп.		расч.	эксп.		расч.	эксп.
C(1)-C(2)	1,516	1,53	C(6)-C(1)-C(2)	112	109	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	16,9	16,3
C(2)-C(3)	1,499	1,53	C(1)-C(2)-C(3)	114	108	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1,6	0
C(3)-C(4)	1,492	1,48	C(2)-C(3)-C(4)	122	122	C(5)-C(6)-C(1)-C(2)	64,8	66,9
C(1)-C(6)	1,515	1,53	C(4)-C(3)-O(7)	116	116	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	47,6	48,8

Как следует из величины торсионного угла C(1)-C(2)-C(3)-C(4), входящие в этот фрагмент атомы лежат в одной плоскости, с которой оксирановый цикл составляет угол $\sim 100^\circ$. Эти параметры являются общими базовыми для

дальнейших расчетов конфигурационных структур молекул 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексана.

Указанные соединения различаются по длине заместителя (в положении 1 гексанового цикла), который содержит 2 (1) и 4 (2) способные к вращению

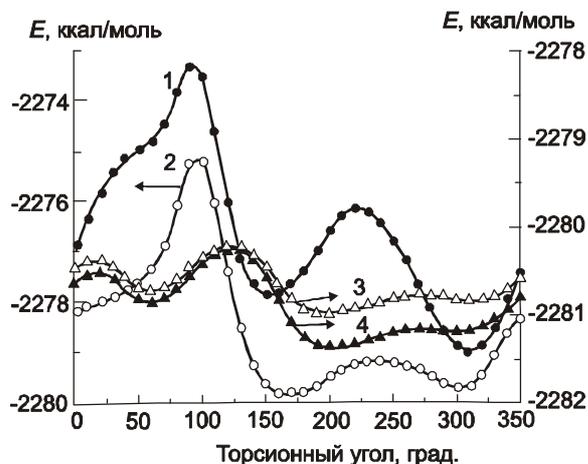


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии от величины торсионного угла $C(2)-C(1)-C(=O)-O$ для *транс-а* (1), *цис-а* (2), *транс-е* (3) и *цис-е* (4) изомеров 1-метоксикарбонил-3,4-эпоксциклогексана

простые связи и по расположению в нем эфирного и карбонильного атомов кислорода, поэтому количество возможных поворотных изомеров в них, безусловно, будет различным. Для выявления влияния длины заместителя на количество конформеров рассматривали вращение вокруг входящих в него простых $C-C$ и/или $C-O$ связей. Результаты показали, что зависимость потенциальной энергии (E) от торсионного угла $C(2)-C(1)-C(=O)-O$ в молекуле соединения 1 незначительно отличается для *транс-а*, *цис-а* (рис. 1, кривые 1 и 2) и *транс-е*, *цис-е* (рис. 1, кривые 3 и 4). Для конформеров с аксиальным расположением заместителя зависимость величины E от угла внутреннего вращения имеет два энергетических минимума, соответствующих углам $160-170^\circ$ и $300-310^\circ$. Величины потенциальных барьеров равны $5,75$ и $1,73$ (*цис-изомер*), $4,67$ и $0,66$ ккал/моль (*транс-изомер*). Эти данные указывают на возможность свободного вращения заместителя в пределах 170 и 300° для *транс-а*-изомера. Если этот заместитель расположен экваториально относительно гексанового цикла, то энергетические минимумы находятся при $\sim 60^\circ$ и $\sim 200^\circ$ (рис. 1), причем второй является более глубоким.

При вращении вокруг связи $C(=O)-O$ глубокий минимум потенциальной энергии и H_{298}^0 обнаруживается при величине торсионного угла $C(1)-C(=O)-O-C(H_3)$ 180° , то есть метильная группа занимает *цис*-положение относительно карбонильной (рис. 2). К этому, вероятно, приводит взаимодействие карбонильного атома кислорода с атомами водорода метильной группы с образованием водородной связи, присущее всем изомерным структурам соединения 1.

На основании расчетных данных поворотной изомерии заместителя в положении 1 (соединение 1) оптимизировали структуры с величиной угла

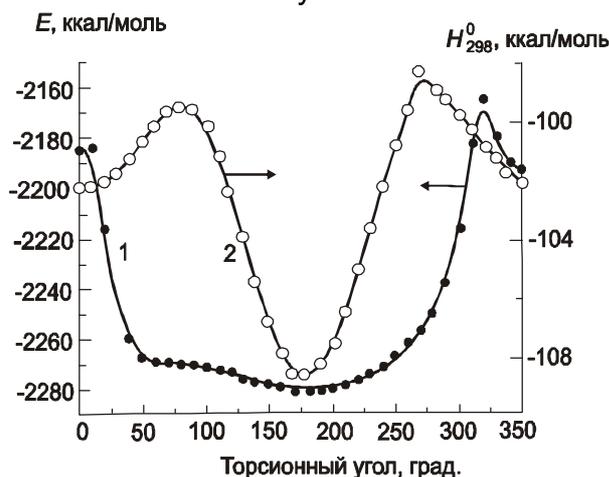


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии (1) и стандартной теплоты образования (2) от величины торсионного угла $C(1)-C(=O)-O-CH_3$ для *транс-а*-1-метоксикарбонил-3,4-эпоксциклогексана

C(2)-C(1)-C(=O)-O 170, 206, 310, 208° для *транс-а*, *транс-е*, *цис-а*, *цис-е-форм* соответственно и C(1)-C(=O)-O-C(H₃) 180° (рис. 3). Таким образом, для соединения 1 найдено и оптимизировано четыре изомерные структуры.

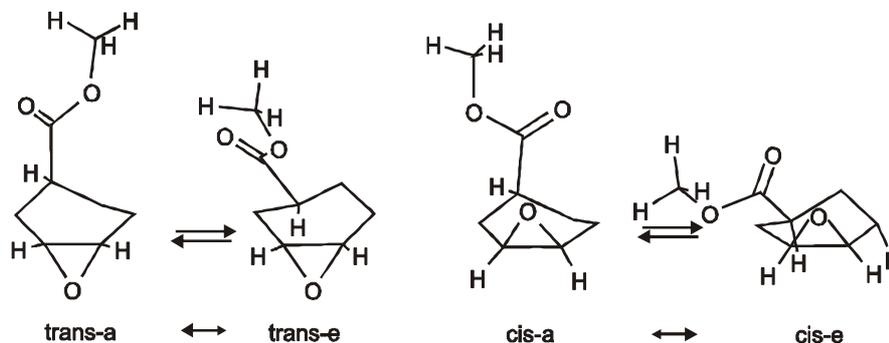


Рис. 3. Оптимизированные структуры изомеров и конформеров 1-метоксикарбонил-3,4-эпоксикicloгексана

Различие между расчетной теплотой образования *транс*- и *цис*-изомеров этого соединения составляет 0,35 ккал/моль для экваториальных и 0,82 ккал/моль — для аксиальных конформеров (табл. 2).

Таблица 2. Величина стандартной теплоты образования (H_{298}^0) и дипольных моментов изомеров и конформеров 1-метоксикарбонил-3,4-эпоксикicloгексана

Изомер	Конформер	$-H_{298}^0$, ккал/моль	H_e-H_a , ккал/моль	Кол-во, мол.д. (расчет / эксп. ¹⁾		μ , D	$\mu_{\text{изом.}}$, D (расчет / эксп. ¹⁾	$\mu_{\text{общ.}}$, D (расчет / эксп. ¹⁾
				конформеров	изомеров			
<i>транс</i>	<i>е</i>	110,45	1,64	0,504	0,60 /	1,571	1,60 /	2,26 /
	<i>а</i>	108,81		0,098	0,63	1,740	1,83	
<i>цис</i>	<i>е</i>	110,10	2,11	0,355	0,40 /	3,003	2,98 /	2,24
	<i>а</i>	107,99		0,043	0,37	2,825	2,79	

¹⁾Данные [10, 11].

Это сопоставимо с величиной $\Delta G = 0,7$ ккал/моль, которая была найдена для аксиальных форм *цис*-изомеров 1-R-3,4-эпоксикicloгексанов с R = SO₂Ph, NO₂, CN [2, 3] и подтверждает наименьшую выгодность *цис-а*-формы для соединений рассматриваемого типа с полярными заместителями. Различие величин теплоты образования *а*- и *е*-конформеров составляет 1,64 для *транс*- и 2,11 ккал/моль для *цис*-изомеров 1-метоксикарбонил-3,4-эпоксикicloгексана (табл. 2), т.е. близко к данным для *а*- и *е*-метилциклогексана (1,8 ккал/моль [12]).

По данным стандартной теплоты образования (H_{298}^0) и с использованием уравнения (1) рассчитали количественное соотношение *транс*- и *цис*-изомеров (табл. 2), которое составило 0,60:0,40, что хорошо соответствует найденному ранее [10, 11] по данным ИК спектроскопии 0,63:0,37. С учетом вклада каждого изомера и конформера по уравнению (2) рассчитали величины дипольных моментов (табл. 2), равные 1,60 D (*транс*) и 2,98 D (*цис*). Эти величины также близки к экспериментальным данным работ [10, 11], которые составляют 1,86 D (*транс*) и 2,79 D (*цис*). Более того, расчетная и экспериментальная величина общего дипольного момента практически совпадают: 2,26 и 2,24 D (табл. 2).

Таким образом, можно считать, что геометрические параметры, величины теплоты образования и дипольных моментов изомеров и конформеров

1-метоксикарбонил-3,4-эпоксициклогексана, рассчитанные методом AM1, достаточно хорошо описывают устойчивые конфигурации этого соединения.

Поскольку заместитель в гексановом цикле 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексана (соединение 2) содержит четыре оси внутреннего вращения:

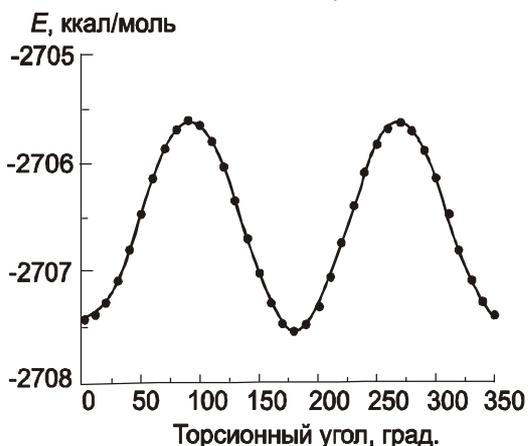


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии от величины торсионного угла $C(=O)-C-C=C$ для *цис-ε*-1-метоксикарбонил-3,4-эпоксициклогексана

$C(1)-C(H_2)$, $C(H_2)-O$, $O-C(=O)$ и $C(=O)-C(=C)$, то за счет поворотной изомерии для него количество изомерных форм должно возрасти. Заметим, что торсионный угол $C(H_2)-O-C(=O)-C(=C)$ для всех изомеров соединения 2 остается неизменно равным $\sim 180^\circ$, т.е. фрагмент $-C(H_2)-O-C(=O)-CH=CH_2$ является стабильно планарным. Это не исключает возможности вращения вокруг связи $C(=O)-C(=C)$, расчет для которого дает два минимума с величиной барьера 2,2 и 1,5 ккал/моль и торсионного угла $O=C-C=C$ 0 и 180° (рис. 4). Это означает, что в указанной группе возможно свободное вращение

вокруг простой $C-C$ связи, а при понижении температуры могут существовать две формы *син-пери*-планарного (*sp*-) и *анти-пери*-планарного (*ap*-) конформеров с небольшим преобладанием первого ($\angle O=C-C=C = 0^\circ$). Действительно, сравнение расчетных значений теплоты образования *sp*- и *ap*-показывает выигрыш в $\sim 0,4$ ккал/моль для *sp*-формы (табл. 3). Найденные закономерности находятся в хорошем соответствии с опубликованными данными для изомерии других соединений с группой $O=C-C=C$ [3], согласно которым вращение вокруг этой связи не затруднено и разность энергий конформеров составляет от 0,2 до 0,8 ккал/моль с незначительным превалированием *sp*-конфигурации.

Изучение вращения вокруг связи, характеризующей углерод в положении 1 гексанового цикла ($C(1)$) и $C(H_2)$ присоединяемого заместителя, показало, что для изомеров с его аксиальным положением барьер очень большой и составляет ~ 179 и ~ 203 ккал/моль (*цис-а*, рис. 5, кривая 1) или ~ 169 ккал/моль (*транс-а*, рис. 5, кривая 2). При экваториальном расположении заместителя вращение вокруг связи $C(1)-C(H_2)$ имеет три барьера, практически равнозначных для *цис*- и *транс*-изомеров (рис. 5, кривые 3, 4), причем их величина не превышает 4 ккал/моль. Таким образом, в зависимости от температуры возможно наличие трех заторможенных *цис-ε* и *транс-ε*-форм или свободное вращение вокруг этой связи.

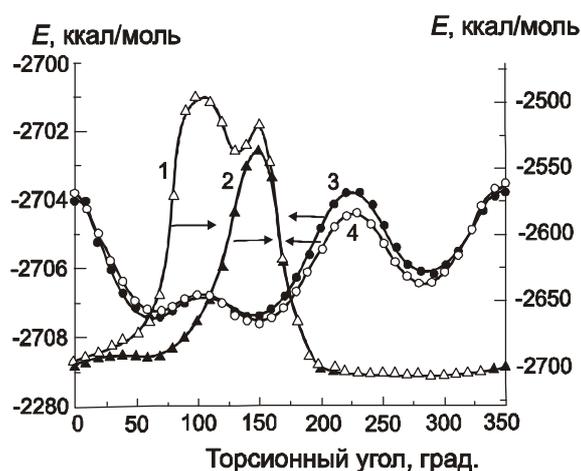


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии от величины торсионного угла $C(2)-C(1)-CH_2-O-$ для *цис-а* (1) и *транс-а* (2), *цис-ε* (3) и *транс-ε* (4) изомеров 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксициклогексана

Осуществление вращения вокруг связей C(H₂)-O и O-C(=O) по данным расчета полностью заторможено, т.к. высота энергетического барьера для различных изомеров превышает 50 ккал/моль. Это несколько неожиданно, поскольку первый углеродный атом заместителя имеет sp³-гибридизацию, т.е. связи C-O и C-H при нем могли бы с равной вероятностью располагаться по трем имеющимся вакантным направлениям, которым соответствует величина торсионного угла C(1)-C(H₂)-O-C(=O) 99, 180 и 275°. Действительно, структуры подобных конформеров удалось рассчитать и оптимизировать. Оказалось, что теплота их образования, рассчитанная для *цис-е*-изомера, отличается крайне незначительно (табл. 3), менее, чем на 0,1 ккал/моль.

Таблица 3. Термодинамические параметры и дипольные моменты изомеров и конформеров 1-акрилоилоксиметил -3,4-эпоксциклогексана

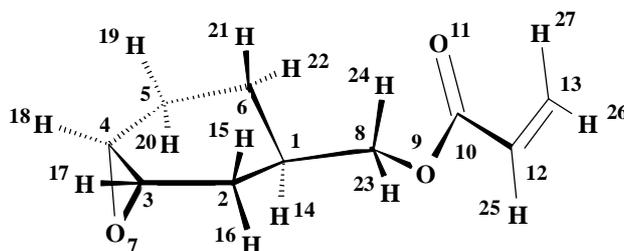
Конформация ¹⁾	$-H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , ккал/моль·К	μ , D	ΔH , ккал/ моль	Количество конформеров, мол. долей
<i>цис-е1-sp</i>	90,97	93,2	1,229	0,38	0,35
<i>цис-е1-ap</i>	90,59	89,9	1,093		
<i>цис-е2-sp</i>	91,04	94,3	1,787		
<i>цис-е2-ap</i>	90,62	94,4	2,031		
<i>цис-е3-sp</i>	91,03	93,4	2,887		
<i>цис-е3-ap</i>	90,54	89,9	3,768		
<i>транс-е1-sp</i>	90,86	83,2	3,379	0,44	0,31
<i>транс-е1-ap</i>	90,42	89,8	3,876		
<i>цис-а1-sp</i>	90,34	92,9	1,541	0,37	0,19
<i>цис-а1-ap</i>	89,97	92,9	1,635		
<i>транс-а1-sp</i>	90,10	89,8	2,715	0,46	0,15
<i>транс-а1-ap</i>	89,63	89,8	3,014		
$\Delta H_{e-a} = 0,66$ (<i>цис-</i>); $0,67$ (<i>транс-</i>)					
¹⁾ указано расположение эпоксидной группы; заместителя (<i>е</i> — экваториальное, <i>а</i> — аксиальное), связей C=C и C=O (<i>sp</i> - <i>син-пери</i> -планарное, <i>ар</i> - <i>анти-пери</i> -планарное); цифры 1, 2 и 3 относятся к величине угла C(1)-CH ₂ -O-C(=O), равной ~100, 180 и 275° соответственно					

В то же время дипольный момент этих конформеров изменяется от 1,1 до 3,8 D при увеличении угла C(1)-C(H₂)-O-C(=O) от 99° до 275°. Видимо, указанные конфигурации могут быть заторможены за счет взаимодействия эфирного и карбонильного атомов кислорода с протонами гексанового цикла и метиленовой группы заместителя, что одновременно влияет и на полярность структуры. Например, эфирный атом кислорода O(9) при указанном изменении торсионного угла удаляется от протона при C(1) с 2,48 до 2,64 Å и приближается к протону при C(6) с 2,92 до 2,58 Å (табл. 4).

Найденные в оптимизированных изомерных структурах величины расстояния между атомами кислорода и водорода в молекулах изомеров соединения 2 (табл. 4) указывают на возможность существования системы внутримолекулярных водородных связей, затрудняющих вращение и стабилизирующих определенные поворотные изомеры. Так, в *цис-а*-изомере возможно двойное взаимодействие такого рода между бициклической системой и заместителем, так как расстояние от карбонильного атома O(11) до экваториального протона при C(1) составляет 2,39 Å, а от эпоксидного атома O(7) до одного из протонов группы CH₂ заместителя 2,38 Å, что меньше суммы атомных радиусов. В *транс-а*-изомере возможно осуществление только первого из указанных взаимодействий, т.к. оксирановый цикл удален от заместителя, однако карбонильный атом кислорода и протон при C(1) находятся на расстоянии 2,38 Å.

При повышенных температурах молекула 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексана может существовать в виде смеси четырех изомеров, из которых наиболее энергетически выгодным является *цис-е*-изомер. В таких условиях в молекуле этого соединения возможно свободное вращение вокруг связи C(=O)-C(=C), а для изомеров с аксиальным положением заместителя — также вокруг связи C(1)-C(H₂). При понижении температуры возможно появление в смеси устойчивых конформеров, соответствующих заторможенным формам, рассмотренным выше, — по три с различной величиной угла C(1)-C(H₂)-O-C(=O) для *цис-е*- и *транс-е*-изомеров и по две (*sp*- и *ар*-) для каждого из изомеров и конформеров, т.е. не менее 14 форм для соединения 2 (рис. 6).

Таблица 4. Расчетные данные взаимодействия O...H в молекуле 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексана (*sp*-конформеры)



Атом		Расстояния O...H (Å) в изомерах ¹⁾					
кислорода	водорода	<i>цис-е</i>			<i>цис-а</i>	<i>транс-е</i>	<i>транс-а</i>
		1	2	3			
O(7)	H(14)	2,738	2,755	2,773	-	-	-
	H(15)	2,864	2,864	2,860	2,831	-	-
	H(16)	2,611	2,609	2,606	2,592	2,600	2,617
	H(20)	-	-	-	-	2,861	2,871
	H(21)	-	-	-	-	2,786	2,764
	H(23)	-	-	-	2,382	-	-
O(9)	H(14)	2,475	2,493	2,634	2,580	2,447	-
	H(15)	-	-	-	-	-	2,551
	H(22)	2,915	2,617	2,579	-	2,992	-
	H(25)	2,475	2,483	2,479	2,479	2,475	2,480
O(11)	H(14)	-	-	2,700	2,583	-	2,603
	H(22)	2,437	-	-	-	2,419	-
	H(23)	-	-	2,351	-	-	-
	H(24)	2,283	2,560	-	2,392	2,291	2,379
	H(25)	-	-	-	-	-	-
	H(27)	2,715	2,723	2,719	2,716	2,715	2,718

¹⁾см. примечание к табл. 3

Рассчитанные при оптимизации геометрии четырех основных изомеров энергетические параметры (табл. 3) свидетельствуют о том, что величина теплоты их образования различается незначительно, то есть соединение существует в виде смеси изомеров, количество которых составляет *цис-е:транс-е:цис-а:транс-а* = 0,35:0,31:0,19:0,15. Как видим, доля *цис*-изомера незначительно больше, чем *транс*-изомера (0,54 : 0,46), но количество изомеров с экваториальной ориентацией заместителя примерно вдвое больше, чем с аксиальной (0,66 : 0,34).

Наличие изомеров подтверждено результатами ¹³C ЯМР спектра, при анализе которого обнаружено (табл. 5) по 2 сигнала атомов C(3) и C(4) оксиранового цикла (соединение 2), соответствующих *цис*- и *транс*-формам.

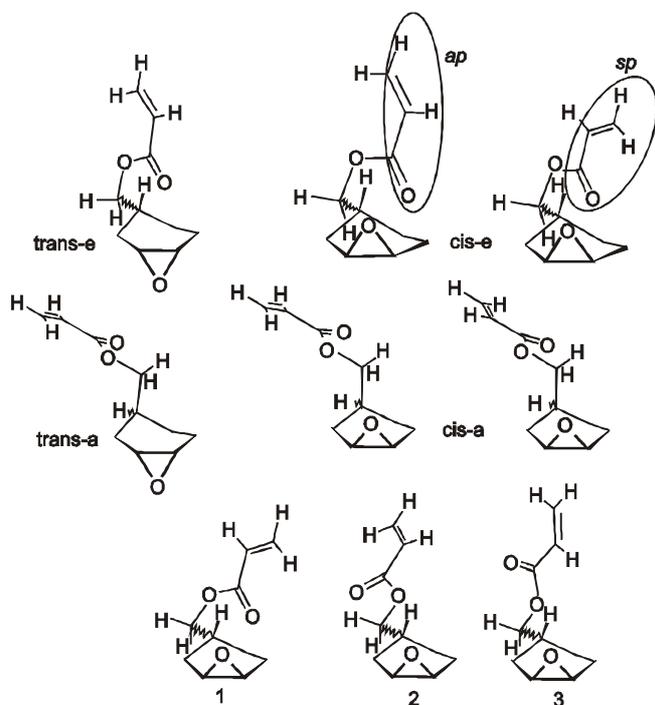


Рис. 6. Оптимизированные структуры изомеров и конформеров 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексана

Характерно, что практически равная высота этих сигналов близка к рассчитанному количеству *цис*- и *транс*-изомеров (0,54:0,46). Остальным четырем атомам гексанового цикла соответствуют 8 сигналов одинаковой интенсивности в диапазоне 32,9–21,7 м.д. т. е. доля их форм примерно равна.

Если рассматривать заместитель, то удвоение сигналов отмечается для углерода метиленовой группы, что скорее всего обусловлено наличием *a*- и *e*-положения заместителя. Другие атомы углерода его проявляются одиночными сигналами, что может быть следствием свободного вращения вокруг связи, в частности для атомов группы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$. Обнару-

женное удвоение сигналов углеродного спектра согласуется с данными ^1H ЯМР. Так, протоны групп $-\text{CH}_2-\text{O}-$ и эпоксидной представляют собой наложение нескольких мультиплетных сигналов: четырех дублетов в первом случае и двух дублетов во втором, что соответствует названным выше различным изомерным и конформерным структурам соединения 2.

Таблица 5. Данные ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексана

Протоны	Хим. сдвиг ^1H ЯМР		Углероды	Хим. сдвиг ^{13}C ЯМР	
	экспер.	расчет		экспер.	расчет
$=\text{CH}_2$	6,40–6,30	6,40–6,30	$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	166,19	165,66
	5,92–5,85	5,92–5,85		130,91	129,58
$=\text{CH}-$	6,22–6,07	6,22–6,07	$=\text{CH}-$	129,26	128,70
	3,94–3,91	3,75–3,71		68,90	67,36
CH_2-O	4,06–3,90	3,07–3,02	$\text{O}-\text{CH}_2-$	68,78	67,36
	3,16–3,02	2,99–2,94		52,48	52,83
$\text{C}(4)\underline{\text{H}}$	3,16–3,02	2,15–2,10	$\text{C}(4)$	52,26	52,83
	2,15–2,05	2,09–2,07		51,50	51,61
$\text{C}(3)\underline{\text{H}}$	2,15–2,05	1,90–1,60	$\text{C}(3)$	51,01	51,61
	1,90–1,60	1,84–1,81		32,91	35,78
$\text{C}(2)\underline{\text{H}}_2$	1,90–1,60	1,81–1,75	$\text{C}(2)$	30,33	35,78
	1,60–1,25	1,65–1,60		28,76	32,7
$\text{C}(5)\underline{\text{H}}_2$	1,60–1,25	1,65–1,60	$\text{C}(1)$	27,70	32,7
	1,25–0,95	1,65–1,60		25,12	25,55
$\text{C}(6)\underline{\text{H}}_2$	1,25–0,95	1,65–1,60	$\text{C}(5)$	24,24	25,55
	1,25–0,95	1,65–1,60		23,58	24,75
			$\text{C}(6)$	21,72	24,75

Таким образом, анализ результатов расчета и ЯМР спектроскопии показал наличие для изученных соединений двух изомеров и их *a*- и *e*-конформеров. Наиболее энергетически выгодными являются экваториальные формы *цис*- и *транс*-изомеров, количество которых примерно равно, и эти структуры будут рассмотрены при изучении комплексообразования и в реакции сополимеризации, особенно 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксциклогексана с акцепторными мономерами.

Литература

1. Зефилов Н.С., Палулин В.А., Касьян Л.И., Брускин А.Б. Конформационные исследования в ряду замещенных 7-оксабицикло[4.1.0]гептанов // Журн. орган. химии, 1980. — Т. 16. — Вып. 1. — С. 224–226.
2. Верещагин А.Н. Конформации шестичленных углеродных циклов с планарными группировками. // Усп. химии, 1983. — Т. 52. — Вып. 11. — С. 1879–1900.
3. Конформационный анализ углеводов и их производных / А.Н. Верещагин, В.Е. Катаев, А.А. Бредихин, А.П. Тимошева, Г.И. Ковыляева, Э.Х. Казакова. — М.: Наука, 1990. — 296 с.
4. Батог А.Е., Зайцев С.Ю., Кирюшина Н.П., Зайцева В.В. Синтез и строение 1-акрилоилоксиметил- и 1-ацетоксиметил-3,4-эпоксциклогексанов // Журн. орган. химии, 1982. — Т. 18. — Вып. 1. — С. 90–94.
5. Зайцев С.Ю., Батог А.Е., Бондаренко А.В., Зайцева В.В. Сополимеризация 3,4-эпоксигексагидробензилакрилата с виниловыми мономерами. // Высокомолекул. соедин., 1982. — Т. 24 А. — № 4. — С. 778–782.
6. Зайцева В.В., Нарижная О.Н. Взаимодействие 1-метоксикарбонил-3-циклогексена и 1-метоксикарбонил-3,4-эпоксциклогексена с третбутоксирадикалом // Журн. орган. химии, 1996. — Т. 32. — № 4. — С. 503–508.
7. Нарижная О.Н. Изучение изомерного и конформерного равновесия некоторых замещенных циклогексана: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04-физическая химия. Защищена 06.01.87.- Утв. 03.06.87, ХМ № 017179. — Донецк, 1987. — 141 с.
8. Stewart J.J.P. Molecular orbital program WinMOPAC. User manual. 1998. FUJITSU Ltd. <http://www.fujitsu.co.jp/hypertext/>.
9. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. — М.: Мир, 1962. — С. 34.
10. Наумов В.А., Беззубов В.М. Электронографическое исследование строения молекул циклогексена и окиси циклогексана // Журн. структур. химии, 1967. — Т. 8. — № 3. — С. 530–532.
11. Ikeda T., Kowley R., Curl R.F. Microwave spectra of cyclohexane oxide // J. Mol. Spectr., 1972. — Vol. 44. — № 3. — P. 459.
12. Жижин Г.Н., Стерин Х.Е. Спектроскопическое исследование конформационного равновесия метилциклогексана. // Журн. прикл. спектроскопии, 1966. — Т. 5. — Вып. 4. — С. 506–513.

О Тюрина Т.Г., 2008

УДК 579.841.222

Єрохін В.А., Покинсьброда Т.Я., Карпенко О.В. (Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України)

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ ПРЕПАРАТИ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ БІОСИНТЕЗУ ШТАМУ *PSEUDOMONAS SP. PS-17*

Досліджено поверхнево-активні сполуки, синтезовані бактеріальним штамом Pseudomonas sp. PS-17. Доведено їх високу поверхневу активність, стабільність і можливість застосування як ефективних та екологічно безпечних замінників синтетичних ПАВ. Розроблено методики одержання