

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ НОРБОРНЕНОВ**Б.Т.Багманов***Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана*

Проведен сравнительный анализ экспериментальных и квантовохимических данных ангидридов эндо-, экзо- и эндоксибицикло/2.2.1/гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот (БГДК), а также их N-арилимидов, содержащих в о-, м-, п-положениях фенильного кольца заместители различного электронного характера. Показана роль влияния пространственного строения на значение энергетических характеристик органических молекул.

Квантовохимические данные, получаемые решением уравнения Шредингера, позволяют определить геометрические характеристики межатомных расстояний, валентных и двугранных углов и др., характеризующих взаимную ориентацию различных групп атомов в молекуле, а на основе информации о расположении энергетических уровней и распределения электронной плотности в молекуле определяются реакционные центры и механизмы реакций [1-3].

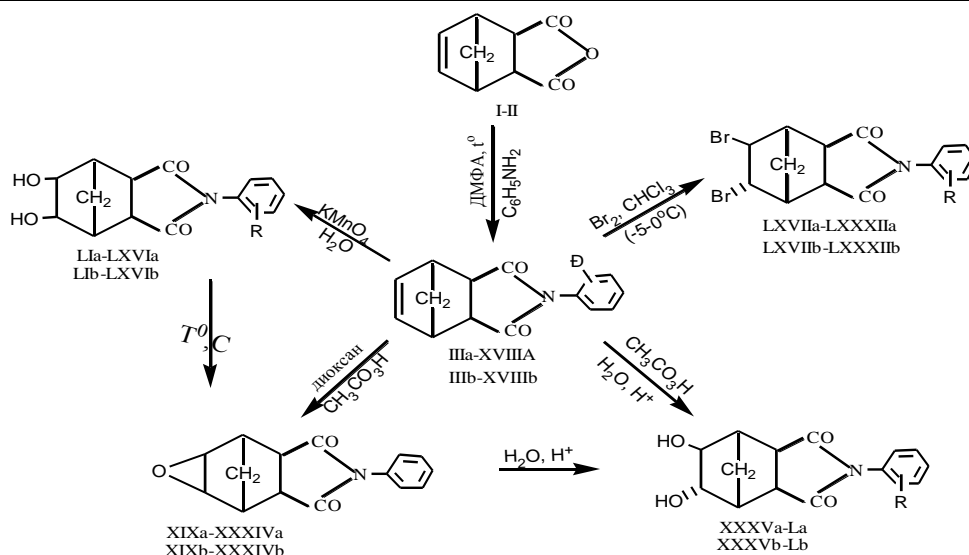
Жесткая структура норборнена и его производных является удобным объектом для нахождения взаимосвязи между экспериментальными данными и квантовохимическими расчетами, что имеет теоретическое и практическое значение с точки зрения визуализации геометрической структуры таких соединений [4,5]. Поэтому было интересно исследовать корреляционную зависимость между отдельными структурными элементами и квантовохимическими данными норборненовых производных.

Известно, что из-за внутреннего напряжения цикленовых соединений реакции их сопровождаются различными комбинациями перегруппировок Вагнера-Меервейна и 1,3-гидридного перемещения [6-8]. Введением электроноакцепторных групп изменяется распределение электронной плотности в молекуле и в результате, например, в случае цикленовых дикарбо-

новых кислот, их ангидридов и амидокислот, предотвращаются все перемещения атомов или атомных групп, но при этом неизбежная лактонизация мешает проведению отдельных реакций [9-10].

Наши исследования по систематическому изучению реакций окисления и бромирования N-арилимидов циклогексен- и норборнендикарбоновых кислот показали, что независимо от различных конформаций циклов и конфигурации имидного фрагмента (эндо- или экзо-), а также электронной природы и положения (о-, м-, п-) заместителей в фенильном кольце, обеспечивается стабильное образование стереоизомерных эндо-экзо-цис-, экзо-экзо-цис-, эндо- и экзо-транс-дигидрокси-, экзо-экзо- и эндо-экзо-эпокси-, а также эндо- и экзо-транс-дибромпроизводных, причем лактонизация и перегруппировка при этом не наблюдается [11-14].

С целью корреляции указанных конфигурационных и структурных особенностей с квантовохимическими результатами нами проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных для эндо-, экзо- и эндоксибицикло/2.2.1/гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот (БГДК), а также N-арилимидов эндо-, экзо-БГДК, содержащих в о-, м-, п- положениях фенильного кольца заместители различного электронного характера.



ангидрид - эндо-БГДК (I), -экзо-БГДК (II)

R=H (IIIa, IIIб, XIXa, XIXб, XXXVa, XXXVб, LIa, LIб, LXVIIa-LXVIIб),

o-, *m*-, *n*-CH₃ (IVa-VIa, IVб-VIб, XXa-XXIIa, XXб-XXIIб, XXXVIa-XXXVIIIa, XXXVIб-XXXVIIIб, LIIa-LIVa, LIIб-LIVб, LXVIIIa-LXXa, LXVIIIб-LXXб),

o-, *m*-, *n*-OCH₃ (VIIa-IXa, VIIб-IXб, XXIIIa-XXVa, XXIIIб-XXVб, XXXIXa-XLIa, XXXIXб-XLIб, LVa-LVIIa, LVб-LVIIб, LXXIa-LXXIIIa, LXXIб-LXXIIIб),

o-, *m*-, *n*-Cl (Xa-XIIa, Xб-XIIб, XXVIIa-XXVIIIa, XXVIб-XXVIIIб, XLIIa-XLIVa, XLIIб-XLIVб, LVIIIa-LXa, LVIIIб-LXб, LXXIVa-LXXVIa, LXXIVб-LXXVIб),

o-, *m*-, *n*-NO₂ (XIIIa-XVa, XIIIб-XVб, XXIXa-XXXIa, XXIXб-XXXIб, XLVa-XLVIIa, XLVб-XLVIIб, LXIa-LXIIIa, LXIб-LXIIIб, LXXVIIa-LXXIXa, LXXVIIб-LXXIXб),

o-, *m*-, *n*-COOH (XVIa-XVIIIa, XVIб-XVIIIб, XXXIIa-XXXIVa, XXXIIб-XXXIVб, XLVIIa-La, XLVIIб-Lб, LXIVa-LXVIa, LXIVб-LXVIб, LXXXa-LXXXIIa, LXXXб-LXXXIIб)

Данные квантовохимических расчетов образования близки по значению, а эндо-(I), экзо-(II) и эндоксо-(III)-ангидридов БГДК, представленные в таблице 1, электронная энергия, энергия взаимодействия атомных остов и теплота образования отличаются минимально.

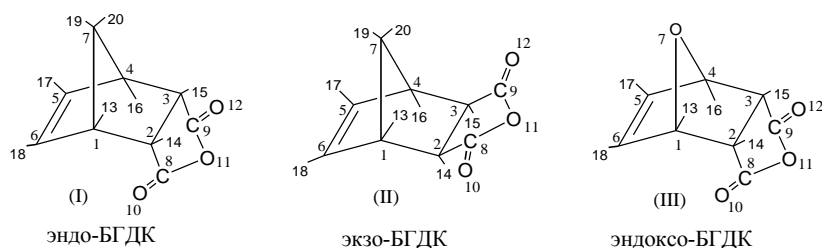


Табл. 1. Геометрическая структура и характеристические данные ангидридов эндо-, экзо- и эндоксо-БГДК

	эндо-БГДК (I)	экзо-БГДК (II)	эндоксо-БГДК (III)
полная энергия, ккал/мол	-50419.8164211	-50418.5222861	-54013.6479053
энергия образования, ккал/мол	-2072.8911411	-20715970061	-1217.234635
суммарная энергия изолированных атомов, ккал/мол	-48346.9252800	-48346.9252800	-52096.4132700
электронная энергия, ккал/мол	-251580.1425760	-249381.1443945	-254457.0516684
энергия взаимодействия атомных остов, ккал/мол	201160.3261549	198962.6221084	200443.4037630
теплота образования ккал/мол	60.6118589	61.9059939	0.7333647
энергия вращения, (ккал/мол/Анг)	72.3111306	72.7682314	76.6294643

При сравнении значений данных ангидридов БГДК и эндоксо-БГДК (III) разница становится существенной; полная энергия, суммарная энергия изолированных атомов, электронная энергия увеличиваются, а теплота и энергия образования уменьшаются. Видимо, это является результатом "p-π" сопряжения электронов двойной связи и свободных p-орбиталей кислорода, находящихся в положении 7 (рис.1). Такая конъюгация орбиталей приводит к дополнительной связанности и изменению степени пирамидизации двойной связи, что отражается в увеличении полной энергии системы [15,16].

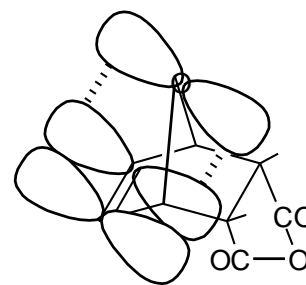


Рис.1

Данные расчета электронной плотности атомов и распределение его в x, y, z направлениях для эндо-, экзо- и эндоксо-БГДК представлены в таблицах 2 и 3.

Табл. 2. Распределение электронной плотности на атомных орбиталях эндо- и экзо- БГДК

АО	эндо	1S C	$\frac{1.254620}{1.254625}$	1P _x C	$\frac{0.994978}{0.995011}$	1P _y C	$\frac{0.889192}{0.889227}$	1P _z C	$\frac{0.915650}{0.915667}$
	экзо	2S C	$\frac{1.254626}{1.254632}$	2P _x C	$\frac{0.992871}{0.992840}$	2P _y C	$\frac{0.877865}{0.877887}$	2P _z C	$\frac{0.929155}{0.929182}$
АО	эндо	3S C	$\frac{1.222691}{1.222695}$	3P _x C	$\frac{0.885570}{0.885514}$	3P _y C	$\frac{0.930322}{0.930313}$	3P _z C	$\frac{0.878730}{0.878721}$
	экзо	4S C	$\frac{1.256230}{1.256228}$	4P _x C	$\frac{0.895067}{0.895077}$	4P _y C	$\frac{0.890391}{0.890419}$	4P _z C	$\frac{0.910763}{0.910766}$
АО	эндо	5S C	$\frac{1.242953}{1.242981}$	5P _x C	$\frac{0.951651}{0.951619}$	5P _y C	$\frac{0.953483}{0.953507}$	5P _z C	$\frac{0.930366}{0.930441}$
	экзо	6S C	$\frac{1.222733}{1.222717}$	6P _x C	$\frac{0.860809}{0.860792}$	6P _y C	$\frac{0.925509}{0.925475}$	6P _z C	$\frac{0.908433}{0.908423}$
АО	эндо	7S C	$\frac{1.242918}{1.242990}$	7P _x C	$\frac{0.966573}{0.966722}$	7P _y C	$\frac{0.928670}{0.928836}$	7P _z C	$\frac{0.939842}{0.939994}$
	экзо	8S C	$\frac{1.360596}{1.360767}$	8P _x C	$\frac{0.634691}{0.634573}$	8P _y C	$\frac{0.661223}{0.661300}$	8P _z C	$\frac{0.664995}{0.664936}$
АО	эндо	9S C	$\frac{1.360392}{1.360768}$	9P _x C	$\frac{0.542550}{0.541523}$	9P _y C	$\frac{0.600052}{0.599356}$	9P _z C	$\frac{0.819028}{0.819933}$
	экзо	10S O	$\frac{1.956957}{1.956966}$	10P _x O	$\frac{1.521680}{1.521534}$	10P _y O	$\frac{1.661592}{1.661908}$	10P _z O	$\frac{1.420261}{1.419909}$
АО	эндо	11S O	$\frac{1.956881}{1.956966}$	11P _x O	$\frac{1.806782}{1.808071}$	11P _y O	$\frac{1.827641}{1.829103}$	11P _z O	$\frac{0.968775}{0.966132}$
	экзо	12S O	$\frac{1.811651}{1.811674}$	12P _x O	$\frac{1.644396}{1.644088}$	12P _y O	$\frac{1.563842}{1.563936}$	12P _z O	$\frac{1.343156}{1.343474}$
АО	эндо	13S H	$\frac{0.953276}{0.953252}$	14S H	$\frac{0.991360}{0.991363}$	15S H	$\frac{0.951622}{0.951566}$	16S H	$\frac{0.991318}{0.991307}$
	экзо	17S H	$\frac{1.005245}{1.005208}$	18S H	$\frac{1.022222}{1.022252}$	19S H	$\frac{0.951788}{0.951620}$	20S H	$\frac{0.953299}{0.953254}$

Табл.3. Распределение электронной плотности на атомных орбиталях эндоксо-БГДК

АО эндоксо-	1S C 1.259223	1P_x C 0.989095	1P_y C 0.908731	1P_z C 0.908998
АО	2S C 1.259278	2P_x C 0.983573	2P_y C 0.881316	2P_z C 0.939682
АО	3S C 1.219970	3P_x C 0.758104	3P_y C 0.822255	3P_z C 0.851881
АО	4S C 1.249313	4P_x C 0.968400	4P_y C 0.944659	4P_z C 0.959826
АО	5S C 1.220058	5P_x C 0.811343	5P_y C 0.872927	5P_z C 0.727910
АО	6S C 1.249311	6P_x C 0.999438	6P_y C 0.955091	6P_z C 0.918265
АО	7S O 1.856924	7P_x O 1.621189	7P_y O 1.718391	7P_z O 1.241022
АО	8S C 1.355088	8P_x C 0.518110	8P_y C 0.709390	8P_z C 0.727608
АО	9S C 1.355089	9P_x C 0.459792	9P_y C 0.807019	9P_z C 0.688346
АО	10S O 1.809266	10P_x O 1.695741	10P_y O 1.500124	10P_z O 1.339181
АО	11S O 1.956946	11P_x O 1.721002	11P_y O 1.653874	11P_z O 1.231337
АО	12S O 1.956946	12P_x O 1.557057	12P_y O 1.953055	12P_z O 1.106143
АО	13S H 0.959680	14S H 1.003615	15S H 0.943667	16S H 0.943571
АО	17S H 0.959536	18S H 1.003675		

На основе полученных квантово-химических расчетов молекул эндо-, экзо- и эндоксоангидридов БГДК построены молекулярные орбитали для этих молекул (рис. 2,3).

Исходя из результатов расчета можно утверждать, что в молекулярной орбитали эндикового ангидрида (I) и его экзо-(III) изомера электронная плотность равномерно распределена в трехмерном пространстве. У C₅ и C₆ углеродов во всех x,y,z направлениях наибольшая (~0.99), а у C₈, C₉ углеродов наименьшая (~0.56) электронная плотность. В углеродах C₁, C₂, C₃, C₄ и C₇ электронные плотности близки по значению и соответствуют (0.90). Такая картина хорошо согласуется с теоретичес-

ким обсуждением распределения электронной плотности в молекуле; из-за отрицательного индуктивного влияния ангидридной группы происходит уменьшение электронной плотности у C₈ и C₉ углеродов, а у других углеродных атомов такие взаимодействия отсутствуют и поэтому электронные плотности сильно отличаются.

Карта распределения электронной плотности у эндоксо-БГДК (III) имеет отличительные моменты, у углеродов C₁, C₂, C₄, C₆ электронная плотность во всех направлениях высокая, а у углеродов C₃, C₅, и C₈, C₉ - низкая, причем у эндоксо-БГДК электронная плотность в трехмерном пространстве распределена неравномерно.

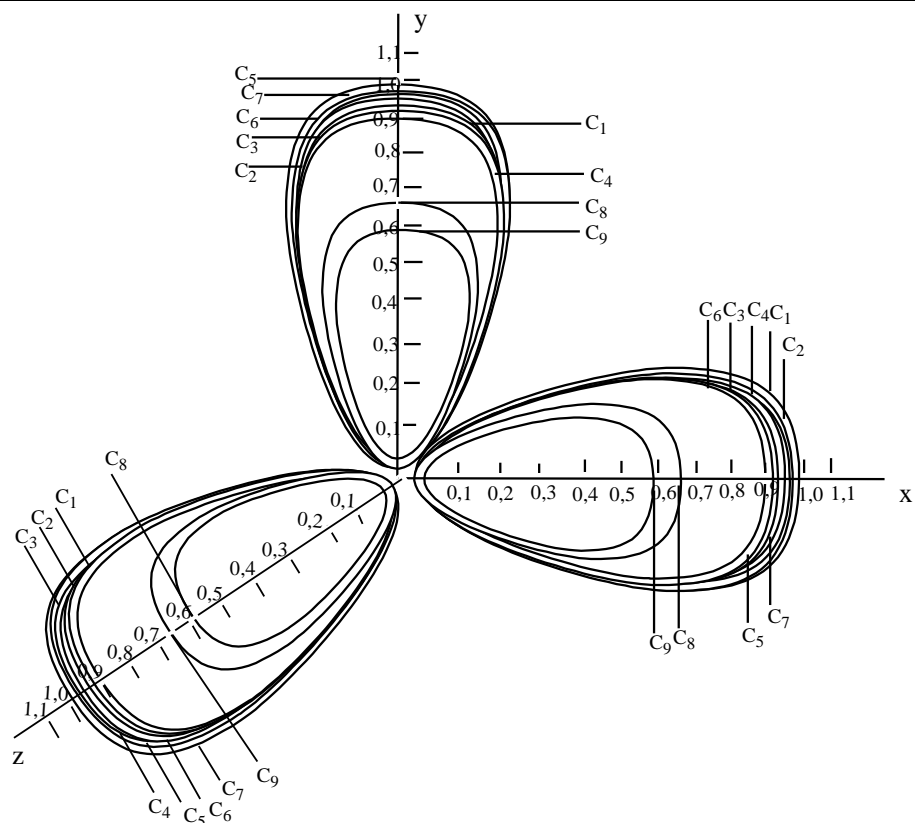


Рис.2. Распределение электронной плотности в молекулярных орбиталях эндо-БГДК (I)

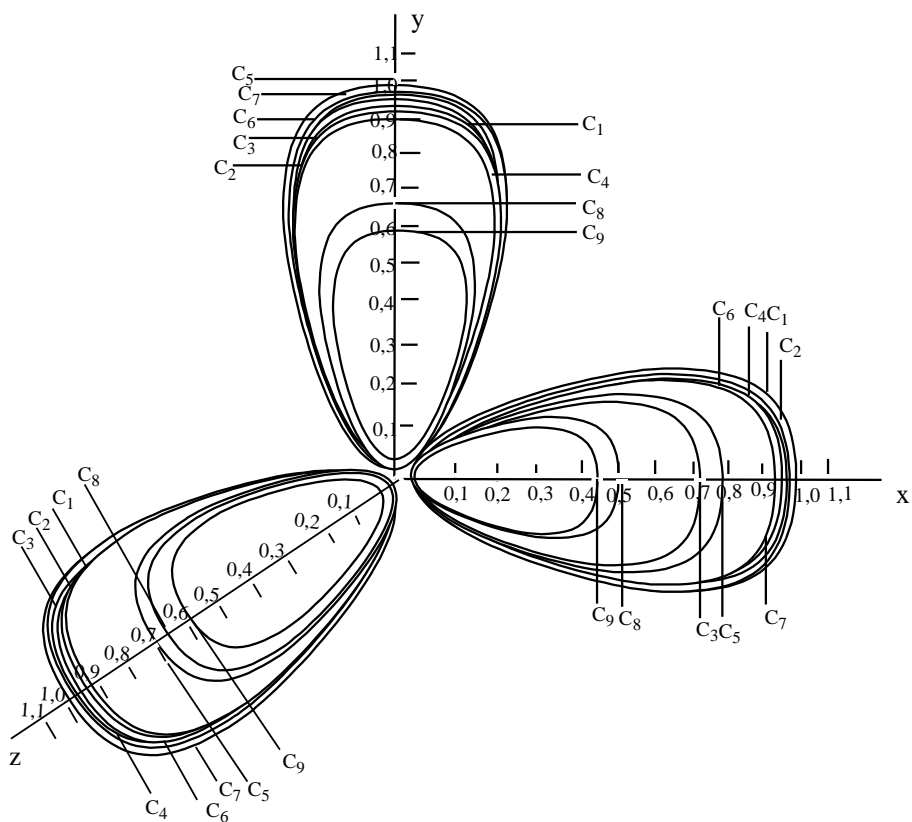


Рис.3. Распределение электронной плотности в молекулярных орбиталях эндоexo-БГДК (III)

Эти эффекты связаны с нахождением атома кислорода во главе мостика, который своей высокой электроотрицательностью и сопряжением свободной электронной пары с π электронами двойной связи изменяет распределение электронной плотности в молекуле.

Известно, что атака и присоединение к двойной связи норборненов осуществляется предпочтительно с экзо-стороны [17,18]. Как видно из рис.2,3, равномерное распределение электронной плотности в норборненах дает возможность утверждать, что экзо-атака не является следствием x, y, z направленности электронного заряда, а связана с пространственным фактором; закрепленная ваннаобразная конформация циклогексенового фрагмента в молекуле норборнена испытывает сильное экранирующее влияние со стороны ангидридного кольца из-за уплощенности шестичленного цикла, в результате чего обеспечивается экзо-присоединение.

Из рисунков 2,3 также видно, что отрицательный индуктивный эффект карбонильных групп приводит к делокализации электронной плотности у атомов C_2, C_3 (соответственно 0.60; 0.65) и в результате затрудняется образование неклассического карбокатиона и перегруппировка Вагнера-Меервейна [19,20].

Квантовохимические расчеты *N*-арилимидов эндо- и экзо-БГДК, представленные в таблице 4, показывают, что значения расчетных данных для этих соединений больше по сравнению с соответствующими данными для ангидридов. Такое закономерное повышение энергетических характеристик является результатом качественного и количественного осложнения структуры *N*-арилимидов эндо- и экзо-БГДК. Изменение энергетических характеристик наблюдается также при переходе от *N*-фенилимидов к *N*-(*o*-, *m*-, *n*-замещенным) фенилимидам с различными заместителями электродонорного (CH_3 -, OCH_3 -, Cl -) и электроноакцепторного (NO_2 -, $COOH$ -) характера. Электронный и функциональный характер, а также расположение радикалов в *o*-, *m*-, *n*-положениях фенильного кольца проявляет

себя во всех энергетических характеристиках.

При переходе от *N*-фенилимидов к таковым с заместителями первого и второго рода полная, изолированная атомная и электронная энергия, а также энергия и теплота образования закономерно повышаются. Это показывает, что в целом качественное осложнение молекулы отражается в повышении энергии системы, где роль электронодонорных заместителей количественно меньше, чем электроноакцепторных. Следовательно, радикалы, обогащающие электронную плотность бензольного кольца, приводят к термодинамически более устойчивой системе с низшей энергией, а электроноакцепторные заместители увеличивают напряжение и энергетические характеристики молекулярных систем.

Исключение из этих правил наблюдается в теплотах образования ($Q_{обр}$). В *N*-фенилимидах $Q_{обр}$ выше, чем таковые с электронодонорными заместителями в мета- и пара-положениях, а в *o*-замещенных *N*-арилимидах БГДК с заместителями первого рода $Q_{обр}$ необычайно высоки, что объяснено нами как результат апро-изомерии [21]. Это факт подтвержден наличием двух неравноценных сигналов в ПМР спектрах для OCH_3 группы в 5,6-дигидрокси-*N*-арилимидах (XXXIXа, XXXIXб) в области 3.75 и 3.80 м.д., свидетельствующие о неравноценности положений присоединения метоксильного фрагмента (рис.4).

Большой барьер вращения вокруг *N*-*C* связи в *o*-изомерах *N*-замещенных арилимидов возникает из-за стерического препятствия заместителей с карбонильными группами имидного кольца. Это приводит к нарушению плоского строения *N*-арилимидного фрагмента – повороту бензольного кольца относительно плоскости пятичленного гетероцикла, где выгодна реализация лишь анти-изомеров (β и γ), и удлинению связи *N*-*C* по сравнению со средним значением. В результате увеличивается внутримолекулярное взаимодействие, приводящее к более напряженной системе и большому $Q_{обр}$ для этих молекул.

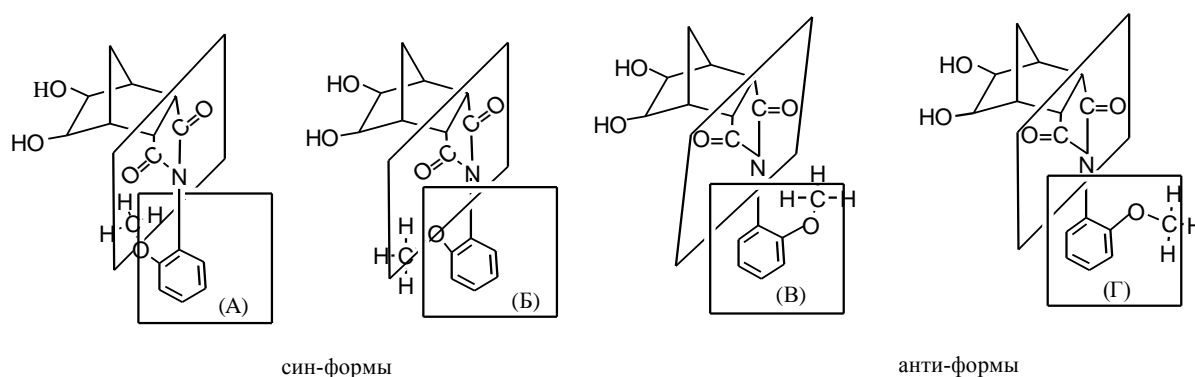


Рис.4. Изомерные формы молекул (XXXIXa)

Теплота образования в N-(замещенных) фенилимидах с заместителями второго рода согласуется с другими энергетическими характеристиками и имеет сравнительно большое значение. Но наблюдается сильное отклонение в значениях $Q_{обр}$ для N-(*o*-, *m*-, *n*-карбоксифенил) имидов (XVIa-XVIIIa, XVIб-XVIIIб). Теплота образования для этих соединений сильно понижена, чем в соединениях с другими заместителями электронодонорного и электроакцепторного характера, независимо от расположения заместителя в фенильной части и эндо- и экзо-конфигурации имидного фрагмента. Причем, значение $Q_{обр}$ для соответствующих эндо-карбоксифенилимидов, как правило, выше чем для экзо-изомеров и разница между параметрами в ряду *o*-, *m*-, *n*-изомеров увеличивается.

Большая разница $Q_{обр}$ в N-(карбоксифенил)имидах является результатом отрицательного индуктивного влияния этой группы и образования водородной связи при участии карбоксильной группы: если

карбоксильная группа находится в *o*-положении, тогда создается возможность образования внутримолекулярной водородной связи между водородом карбоксильной группы и кислородом карбонильных групп. В других изомерах этой серии (*m*- и *n*-) преобладает межмолекулярная водородная связь, что подтверждается ИК-спектроскопией [12].

При расположении имидной группировки в эндо-положении кроме взаимодействия через остов молекулы создается возможность взаимодействия и через пространство, что отражается на большом значении $Q_{обр}$ по сравнению с экзо-изомером.

Квантовохимические расчеты подтверждают, что значение энергетических характеристик молекулярных систем в целом зависит от качественного и количественного состава структуры, а также от различного рода внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, которые усиливают или уменьшают напряженность и тем самым энергетические характеристики системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записывали на приборе Tesla BS-487 с частотой 80МГц в $CDCl_3$. Внутренний стандарт – ГМДС [22].

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области $400-3800\text{ см}^{-1}$ в виде суспензии в вазелиновом масле [23], УФ-спектры сняты на спектрофотометре Sperscord M-40.

Чистоту соединений контролировали методом ТСХ (сорбент - силикагель марки Л 5/40μ [24]), проявление пятен - УФ облучением.

N-Арилимиды эндо- и экзо-бицикло [2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот (IIIa-XVIIIa, IIIб-XVIIIб) получали по методике [25].

N-Арилимиды транс-5,6-дигидрокси-эндо- и экзо-бицикло [2,2,1]-гептан-2,3-дикарбоновых кислот (XXXVa-La, XXXVб-Lб).

а) 0.01 моль N-арилимида (I-XX) растворяли в 30 мл уксусной кислоты, добавляли 1-2 капли конц. H_2SO_4 и при постоянном перемешивании к раствору прибавляли смесь 10 мл 30%-ной H_2O_2 в 10 мл уксусной кислоты. Смесь нагревали 2ч при $70^\circ C$. Затем в реакционную смесь добавляли 15 мл воды и продолжали нагревать еще 1ч. По окончании реакции образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Характеристика транс-имидодиолов приведена в таблице 5.

б) 0.01 моль N-арилимида-5,6-экзо-эпокси-эндо- (XIXa-XXXIVa) или экзо- (XIXб-XXXIVб) бицикло[2,2,1]-гептан-2,3-дикарбоновой кислоты в 30 мл 5%-ной H_2SO_4 нагревали при $60^\circ C$ в течение 4ч. Продукт реакции отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили. Выход транс-имидодиолов (XXI-XL) 78-90%.

N-арилимиды 5,6-экзо-эпокси-эндо- и экзо-бицикло[2,2,1]-гептан-2,3-дикарбоновых кислот (XIXa-XXXIVa, XIXб-XXXIVб).

0.01 моль N-арилимида (IIIa-XVIIIa, IIIб-XVIIIб) растворяли в 15 мл диоксана и при $8-10^\circ C$ добавляли 10 мл безводного диоксанового раствора надуксусной кислоты при постоянном охлаждении ($10^\circ C$). После полного расхода надуксусной кислоты (3.5-4ч) остаток кислоты отгоняли в вакууме водоструйного насоса и полученный продукт реакции перекристаллизовывали из безводного бензола. Характеристика соединений приведена в табл. 5.

N-арилимиды цис-5,6-дигидрокси-эндо-[2,2,1]-гептан-2,3-дикарбоновой кислоты (LIa-LXVIa, LIб-LXVIб).

К раствору 0.01 моль N-арилимида (IIIa-XVIIIa, IIIб-XVIIIб) в 100 мл ацетона при комнатной температуре и интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор 1.6 г перманганата калия в 250 мл дистиллированной воды. После полного

расхода перманганата калия (исчезновение розового цвета) выпал темно-коричневый осадок, который после обработки слабой соляной кислотой обесцвечивался. Реакционную смесь оставили на 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола. Характеристика цис-имидодиолов приведена в табл. 6.

N-Арилимиды транс-4,5-дибромциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (LXVIIa-LXXXIIa, LXVIIб-LXXXIIб)

получали двумя путями: прямым и окислительным бромированием.

а) Прямое бромирование. К раствору 0.03 г-моль N-арилимида (IIIa-XVIIIa, IIIб-XVIIIб) в 30 мл сухого хлороформа при температуре $(-5)-(-6)^\circ C$ и интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 0.03 г-моль брома, растворенного в 10-15 мл хлороформа. Полученный после отгонки хлороформа продукт (IX) перекристаллизовывали из смеси бензол:циклогексан (1:3-5) по объему.

б) Окислительное бромирование. К смеси 0.01 г-моль соответствующего N-арилимида (IIIa-XVIIIa, IIIб-XVIIIб) и 0.022 г-моль 23%-ной бромистоводородной кислоты при интенсивном перемешивании прибавляли в течение 25-30 минут по каплям 0.01 г-моль раствор 29%-ного пергидроля и продолжали перемешивание еще 1.5-2ч. Реакцию проводили при комнатной температуре ($20-25^\circ C$). По истечении указанного времени осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой от следов HBr и сушили (LXVIIa-LXXXIIa, LXVIIб-LXXXIIб).

в) В колбу помещали 10 г (0.041 моль) соответствующего N-арилимида (IIIa-XVIIIa, IIIб-XVIIIб), 49.3г. (0.09 моль) 15%-ной бромистоводородной кислоты и при интенсивном перемешивании в течение 1ч. по каплям прибавляли 52.6 г. (0.04 моль) 6%-ного раствора гипохлорита натрия. По окончании реакции смесь перемешивали еще 1ч. Реакцию проводили при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили. Характеристика (LXVIIa-LXXXIIa, LXVIIб-LXXXIIб) приведена в таблице 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Csizmadia I. Theory and practice of MO calculation of organic molecules. Amsterdam. Elsevier. 1976. 378p.
2. Pople J., Beveridge D. Approximate molecular orbital theory. New York: McGraw-Hill. 1970. 214p.
3. Schaller H., The electronic structure of atoms and molecules. Massachusetts; Addison-Wesley publ. 1972. 435p.
4. Werstrick N., Muchall M. // J. Phys.Chem. A. 2000. 104. P. 2054-2060.
5. Williams R.V., Margetic D. // J. Org. Chem. 2004. 69. 21. P. 7134-7142.
6. Walborsky H.M., Loncrini O.F. // J.Chem. Soc. 1947. P.818.
7. Perkin Scarborough. // J.Amer.Chem.Soc. 1921. 119. P.1453.
8. Brown H.C., Chanpek F.I., Rei M.H. // J.Amer.Chem.Soc. 1964. 86. P.1247.
9. Салахов М.С., Багманова М.И. // ЖОрХ. 2002. 38. 2. С.265.
10. Касьян Л.И., Крищик О.В., Тарабара И.Н. и др. // ЖОрХ. 2006. 42. P.519.
11. Багманов Б.Т., Багманова М.И., Умаева В.С. // Тез.докл.конф. «Тонкий органический синтез и катализ». Баку. 1999. С.213.
12. Багманов Б.Т. // ЖОрХ. 2007. 43. 11. 1640.
13. Багманов Б.Т., Салахов М.С., Багманова М.И., Мустафаев М.М. // Матер.конф., посвящ. 90-летию акад. Б.Зейналова. Баку. 2007. С.30.
14. Багманов Б.Т. // Азерб.Хим.журнал. 2010. №1. С.62.
15. Watson W. Stereochemistry and reactivity of systems containing pi electrons. Florida: Verlag Chemie International, Deerfield Beach. 1983. 347p.
16. Vazques S., Camps P. // Tetrahidron. 2005. V.61. №22. P.5197-5208.
17. Can H., Zahn D., Balçi M., et.al. // J.Org.Chem., 2003. №6. P. 1111-1117.
18. Hopf H. Classics in Hydrocarbons Chemistry, Weinheim;Wiley – VCH, 2000. 320p.
19. Scebach D., Maetzke T., Klötter B. et.al. // J.Amer.Chem.Soc., 1991. v.113. №6. P.1781-1786.
20. Barkhash V. // Nonclassical carbocations. Top.Cur.Chem. 1984. v.116/117. P.1-265.
21. Багманов Б.Т. //Химические проблемы. 2008. №4. С.41-46.
22. Бхакка Н., Уильямс Д. Применение ЯМР в органической химии. М.: Мир. 1966. 207с.
23. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии. Изд. МГУ. 1978. 175с.
24. Ахрем Л.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. М.: Наука. 1965. 175с.
25. Салахов М.С., Умаева В.С., Багманова М.И., Багманов Б.Т. // ЖОрХ. 2007. 5. С.684.

**NORBORNENLƏRİN FƏZA QURULUŞUNUN KVANT-KİMYƏVİ ÜSULLA
VİZUALLAŞDIRILMASI**

B.T.Bağmanov

Endo-, ekzo- və endokso-Bitsiklo/2.2.1/hept-5-en-2,3-dikarbon turşusu (BHDT) anhidridləri, eləcə də onların fenil həlqəsinin o-, m-, p-vəziyyətlərində müxtəlif elektron təbiətli əvəzləyiciləri olan N-arilimidlərinin təcrübi və kvant-kimyəvi göstəricilərinin müqayisəli təhlili verilmişdir. Üzvi maddələrin fəza quruluşunun enerji hesablamalarına nəticələrinə təsiri göstərilmişdir.

**THE QUANTUM-CHEMICAL METHOD OF VISUALIZATION OF SPATIAL STRUCTURE OF
NORBORNENES**

B.N.Bagmanov

The comparative analysis of experimental and quantum-chemical data of anhydrides of endo-, exo- and endoxo-bicyclo/2.2.1/hept-5-en-2,3-dicarboxylic acids (BHDA) as well as their N-arylimide containing substituents of various electron nature in o-, m-, p-positions of phenyl ring has been carried out. The role of influence of spatial structure on the value of energetic characteristics of organic molecules has been shown.