

УДК 541.67+547.87

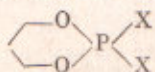
ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Р. П. АРШИНОВА

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ, КОНСТАНТЫ КЕРРА И КОНФОРМАЦИИ НЕКОТОРЫХ 1,3-ДИОКСАФОСФОРИНАНОВ-2

В настоящее время возрос интерес к пространственной структуре фосфорсодержащих гетероциклов, причем для установления таковой применялся в основном метод протонного магнитного резонанса. Две работы посвящены рентгенографическому исследованию геометрии 2-окси-1,3-диоксафосфоринанов-2 (^{1, 2}). Установление точных геометрических параметров 1,3-диоксафосфоринанового-2 цикла открывает возможность изучения конформации и конфигурации соединений с таким кольцом методами дипольных моментов и эффекта Керра.

Именно эти два метода использованы нами при исследовании пространственной структуры соединений общей формулы:



I: X = НЭП*, Y = Cl.

II: X = S, Y = CH₃, Cl.

В первую группу соединений вошли 2-хлор-1,3-диоксафосфоринан-2 (Ia), 5,5-диметил-2-хлор-1,3-диоксафосфоринан-2 (Iб) и 4-метил-2-хлор-1,3-диоксафосфоринан-2 (Iв). Вторую группу соединений составили: 2-метил-2-тионо-1,3-диоксафосфоринан-2 (IIa), 2,4-диметил-2-тионо-1,3-диоксафосфоринан-2 (IIб), 2-хлор-2-тионо-1,3-диоксафосфоринан-2 (IIв) и 2-хлор-2-тионо-4-метил-1,3-диоксафосфоринан-2 (IIг). Дипольные моменты (д.м.) и молярные константы Керра определялись при 25° С в растворах с инертным растворителем (циклогексан для I группы веществ и четыреххлористый углерод для II группы). Экспериментальные значения д.м. и молярных констант Керра (мК) следующие:

Соединение	Ia	Iб	Iв	IIa	IIб	IIв	IIг
Д. м. (D)	3,47	3,60	3,66	3,90	5,37	5,30	5,55
мК · 10 ¹²	164	121	215	436	1175	1356	1195

Известно, что введение метильной группы в углеродную часть молекулы не влияет на ее д.м., поскольку д.м. метильной группы равен д.м. C—H-связи. Поэтому трудно было ожидать изменения экспериментальных д.м. при переходе от соединений Ia к Iб и Iв, а также от соединений IIa к IIб и от IIв к IIг. Для соединений Ia и Iб, Iв и IIв—IIг это предположение подтвердилось. Д.м. же соединения IIa (3,90 D) резко меняется при переходе к IIб (5,37 D). Такое значительное изменение экспериментального момента является ярким доказательством того, что вещества IIa и IIб имеют различную пространственную структуру.

Чтобы установить последнюю, требовалось провести расчет д.м. и молярных констант Керра различных конформаций. Анализ литературных данных по рентгенографии (^{1, 2}) и по спектрам п.м.р. (³⁻⁵) некоторых из рассмотренных соединений или же соединений, аналогичных им, привел нас к выводу, что установленной можно считать только структуру самого кольца — жесткое кресло. Вопрос о расположении X и Y заместителей в этой конформации до настоящего времени является открытым. Поэтому

* Неподделанная электронная пара.

нами были рассмотрены конформации кресла с аксиальной (А) и с экваториальной (Б) связью Р—У (рис. 1).

Для первой группы соединений сравнение экспериментальных и вычисленных д.м. и в особенности молярных констант Керра приводит к однозначному выводу, что соединения Ia—Iв имеют конформацию кресла с экваториальной Р—Сl-связью (вычисленные д.м. и $\text{mK} \cdot 10^{12}$ для структуры Б: Ia—Iв 3,37 D, Ia 144, Iб 199, Iг экваториальный 4-метил 121, Iг аксиальный 4-метил 118, для структуры А д.м. 2,94 D, а все вычисленные константы Керра имеют отрицательные значения). Близкое соответствие экспериментальных и вычисленных констант Керра свидетельствует о жесткости установленной конформации.

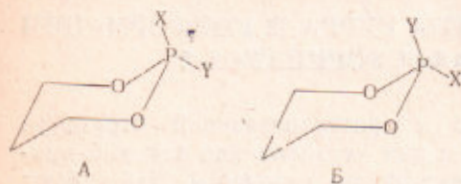


Рис. 1

ных д.м. с вычисленными: д.м._{выч} 5,46 D для А и 4,22 D для Б. Конформация А с аксиальной Р—СН₃-связью характерна для соединения IIб (вычисленные константы Керра для аксиального 4-метила 1273 и для экваториального 4-метила 1168). Соединение IIа по данным использованных методов существует в виде равновесной смеси форм А $\rightleftharpoons$ Б, причем равновесие сильно смещено в сторону Б-формы (примерно на 80%).

Подробно синтез исследованных веществ, способ расчета и методы изменения д.м. и констант Керра будут опубликованы.

Авторы приносят благодарность Н. И. Ризположенскому, О. Н. Нуретдиновой и Р. А. Черкасову за предоставление препаратов.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
6 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. J. Geise, Rec. trav. chim., Pays — Bas, 86, 362 (1967). ² T. A. Beineke, Chem. Commun., № 23, 860 (1966). ³ H. Hargis, W. G. Benrude, Tetrahedron Letters, № 51, 5365 (1968). ⁴ R. S. Edmundson, Tetrahedron Letters, № 24, 1905 (1969). ⁵ K. D. Bartle, R. S. Edmundson, D. W. Jones, Tetrahedron, 23, 1791 (1967).