

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Р. П. АРШИНОВА, В. М. ЗОРОАСТРОВА

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ 2-ОКСА-ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНАНОВ

Пространственная структура шестичленных гетероциклов, содержащих атом фосфора в кольце, привлекает в настоящее время большое внимание исследователей. Для производных с тетраординированным атомом фосфора, а именно 2-Х-2-окса-1,3,2-диоксафосфоринана проведено несколько исследований при помощи рентгенографии (X = OPh<sup>(1)</sup>, Br<sup>(2)</sup>, OH и OH<sub>2</sub><sup>(3)</sup>). Точное установление геометрии этих циклов открыло путь для изучения строения указанных и аналогичных им соединений другими менее трудоемкими методами: спектроскопией п.м.р. (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>), дипольными моментами (д.м.) (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) и эффектом Керра (<sup>7</sup>), которые к тому же могут дать ценные заключения о строении изучаемых молекул в растворах неполярных растворителей. В перечисленных работах показано, что если для твердой фазы наиболее характерна конформация кресла с экваториальной фосфорильной группой, то при переходе к растворам устанавливается равновесие, в котором участвуют две возможные формы кресла. Так, методом п.м.р. было показано, что если атом фосфора связан с первичной алкильной группой, то в равной мере присутствуют и экваториальный, и аксиальный конформер; вторичная или третичная алкильная группа сдвигает равновесие в сторону конформации кресла с аксиальной P = O-связью (<sup>5</sup>). По данным французских исследователей (<sup>6</sup>), которые также использовали я.м.р. спектроскопию для хлорангидридов и O-алкильных производных 2-окса-1,3,2-диоксафосфоринана, преобладающим является конформер с экваториальной связью P = O.

2-Х-2-окса-1,3,2-диоксафосфоринаны методом д.м. и эффекта Керра систематически не исследовались, несмотря на то, что применение их может дать весьма ценную информацию. Нами были измерены д.м. и константы Керра этих соединений, причем рассматривались производные триметиленгликоля (ряд I) и бутиленгликоля (ряд II):



I: а) X = CH<sub>3</sub>, б) X = CPh<sub>3</sub>; в) X = Cl;  
II: а) X = CH<sub>3</sub>, б) X = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, в) X = H.

Измерения проводили в разбавленных растворах CCl<sub>4</sub>, и результаты их были следующие:

Соединение	Ia	Iб	Iв	IIa	IIб	IIв
Д. м., D	4,24	4,38	5,89	4,34	4,00	5,8
mK <sup>2</sup> ·10 <sup>12</sup>	63	534	556	2,1	32,4	

Поскольку существование данных соединений в форме кресла можно считать строго доказанным, то расчет д.м. и мольных констант Керра проводился для двух возможных форм кресла: с аксиальной (форма А) и экваториальной (форма Б) фосфорильной группой (рис. 1). Расчет д.м. для 2-алкильных производных (Ia, IIa, б) показал, что экспериментальные моменты в каждом случае соответствуют смеси двух рассмотренных форм. Так, для соединения Ia по данным метода д.м. в равновесии участвует 20—30% формы Б (вычисленные д.м. для формы А 3,54D и для формы Б 6,06D). Опытная константа Керра свидетельствует об еще большем участии экваториального конформера в равновесии (до 40% формы Б с  $\mu_K$  222 и 60% формы А с  $\mu_K$  66·10<sup>12</sup>). Дополнительные стерические взаимодействия, появляющиеся из-за введения в кольцо метильной группы в положение 4 (соединения IIa), еще больше сдвигают равновесие в пользу формы кресла с аксиальной фосфорильной группой. Если проводить одновременно сравнение вычисленных и экспериментальных значений д.м. и констант Керра для этого соединения (д.м. остаются прежними, а константы Керра для цис-расположения 4-метильной группы и фосфорильного кислорода в форме А — 66 в форме Б — 205 и для трансoidalной конфигурации в форме А — 56 и в форме Б — 190), то трудно сделать заключение о том, какой из изомеров получен нами, но можно утверждать, что соединение IIa существует как смесь двух конформеров с аксиальной и экваториальной Р = О-связью, где преобладающей на 60—80% является форма А. Если размер заместителя при атоме фосфора увеличивается, как в IIб и в особенности Ib, то равновесие еще больше смещается в сторону формы А.

В противоположность этому уменьшение заместителя при атоме фосфора (соединение IIб) приводит к стабилизации другой конформации, где фосфорильная группа занимает экваториальное положение. Доказательством этого служат вычисленные д.м.: 3,72 D для формы А и 5,93 D для формы Б. По своим стерическим требованиям атом хлора ненамного меньше метильной группы (ван-дер-ваальсовский радиус метильной группы 2,0 Å, атома хлора 1,80 Å), поэтому для 2-хлор-2-окса-1,3,2-диоксафосфоринана можно ожидать то же расположение атомов в пространстве, что и для 2-метильных производных. Однако, как и в случае тиофосфорильных производных<sup>(8)</sup>, сравнение опытных и вычисленных значений д.м. и мольных констант Керра для хлорангидрида Ib показало, что равновесие в значительной мере сдвинуто в сторону конформации кресла с экваториальной фосфорильной группой: д. м. и  $\mu_K$ , вычисленные для формы Б, 5,77 D и 753, а для формы А только 3,81 D и 123 соответственно.

Таким образом, исследование пространственной структуры 2-окса-производных 1,3,2-диоксафосфоринанов показало, что по стерическим требованиям заместителя при атоме фосфора в 1,3,2-диоксафосфоринановом кольце располагаются в следующий ряд:



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

Поступило  
1 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. J. Geise, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 86, 362 (1967). <sup>2</sup> T. A. Beineke, Chem. Commun., 860 (1966). <sup>3</sup> Mazhar-ul-Haque, C. N. Caughlan et al., J. Chem. Soc., A, 1970, 1786. <sup>4</sup> A. R. Katritzky, M. R. Nesbit et al., J. Chem. Soc. B, 1970, 140. <sup>5</sup> J. P. Majoral, J. Navech, Bull. Soc. chim. France, 1971, 95. <sup>6</sup> Э. Е. Нифантьев, А. А. Борисенко и др., ДАН, 196, 121 (1971). <sup>7</sup> Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, ДАН, 195, 835 (1970).