


Академик Б. А. АРБУЗОВ, Л. К. ЮДАШЕВА, Н. А. ЧАДАЕВА,
Р. П. АРШИНОВА, И. В. АНОНИМОВА, Г. Х. КАМАЙ

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ НЕКОТОРЫХ
МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

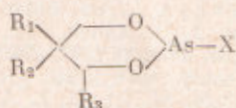
Пространственная структура циклических соединений мышьяка совершенно не изучена. Пользуясь методом дипольных моментов мы изучили конформацию шестичленных циклических соединений мышьяка — 1,3,2-диоксаарсианов. Результаты измерения дипольных моментов (д.м.) в циклогексане при 25° С приведены в табл. 1.

Для соединений I—VII по схеме векторной аддитивности рассчитаны д.м. конформации кресла с аксиальной и экваториальной ориентацией связи As—X и конформации скошенной ванны.

Д.м. связи As—Cl 1,30 D вычислен из д.м. AsCl₃ 1,92 D, измеренного нами в циклогексане. Значение д.м. связи C₆H₅—As 0,95 D определено из д.м. трифенилларсина 1,23 D (1). Д.м. связи As—O 0,82 D найден из д.м. 4-метил-1-арса-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,2]-октана 2,36 D (2). Значение д.м. группы As——NO₂ 3,52 D было вычислено из д.м. нитробензола 3,97 D в циклогексане (3). Таким образом, д.м. неподеленной пары электронов атома мышьяка входит в д.м. связей. Рассчитанные значения д.м. (D) приведены в табл. 2.

Вычисленные значения д.м. для различных конформаций одного и того же соединения существенно различаются, что позволяет сделать определенный вывод в пользу конформации кресла с экваториальным положением связи As—X. Конформационная предпочтительность заместителя в случае 2-хлор-1,3,2-диоксаарсианов (I—III) может быть обусловлена электростатическим взаимодействием диполей. Расчет энергии диполь—дипольного взаимодействия в I показывает, что оно стабилизирует конформацию кресла с экваториальной связью As—Cl примерно на 3 ккал/моль. Предпочтительность экваториального положения связи As—X кажется еще более оправданной, когда заместителями являются такие объемные группы, как фенил и *p*-нитрофенил.

Таблица 1



| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | X | Д. м. (D) | | R ₁ | R ₂ | R ₃ | X | Д. м. (D) |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|---|-----------|------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----------|
| I | H | H | H | Cl | 2,35 | VIII | H | H | H | OCH ₃ | 1,77 |
| II | H | H | CH ₃ | Cl | 2,59 | IX | H | H | CH ₃ | OCH ₃ | 1,81 |
| III | CH ₃ | CH ₃ | H | Cl | 2,44 | X | CH ₃ | CH ₃ | H | OCH ₃ | 1,65 |
| IV | H | H | H | C ₆ H ₅ | 2,33 | XI | H | H | H | OC ₂ H ₅ | 1,62 |
| V | H | H | CH ₃ | C ₆ H ₅ | 2,50 | XII | H | H | CH ₃ | OC ₂ H ₅ | 1,81 |
| VI | CH ₃ | CH ₃ | H | C ₆ H ₅ | 2,29 | XIII | CH ₃ | CH ₃ | H | OC ₂ H ₅ | 1,50 |
| VII | H | H | H | <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | 3,85 | | | | | | |

Изучение структуры аналогичных циклических эфиров фосфористой кислоты привело к неоднозначным результатам в отношении стереохимии у атома фосфора. По данным одних исследований (⁴, ⁵), заместитель у атома фосфора аксиален, неподделенная пара электронов экваториальна, по другим — наоборот (⁶). Причины такого расхождения не ясны. Результаты изучения конформации 1,3,2-диоксафосфоринанов методами д.м. и эффекта Керра указывает также на предпочтительность конформации кресла с экваториальной связью P—X (⁷). Нами синтезирован 2-хлор-4, 4, 6, 6-тетраметил-1, 3-диоксарсинан (XIV), в молекуле которого имеются сильные взаимодействия

Таблица 2

| Конформация | X—Cl | X—C ₆ H ₅ | X— <i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ |
|------------------------------|------|---------------------------------|--|
| Кресло As — X _{акс} | 1,28 | 1,23 | 2,31 |
| Кресло As — X _{эки} | 2,93 | 2,59 | 4,43 |
| Скошенная ванна | 1,68 | 1,45 | 2,98 |
| Д. м. _{эксц} (D) | 2,35 | 2,33 | 3,85 |

син-аксиальных метильных групп. Д.м. XIV 3,29 D сильно отличается от д.м. конформации кресла с аксиальной связью As—Cl (1,28 D) и довольно близок к значению конформера с экваториальной As—Cl (2,93 D). Сравнение д.м. 1,3-диоксана 1,90 D (⁸) и 4,4,6,6-тетраметил-1,3-диоксана (XV) 2,14 D показывает, что изменение д.м. за счет деформации цикла 1,3-диоксана согласно эффекту отражения равно 0,24 D. В молекуле XIV такое изменение д.м. должно быть больше. Расчет энергии взаимодействия несвязанных атомов в двух конформациях кресла с различным расположением связи As—Cl XIV приводит к выводу, что экваториальное положение As—Cl-связи намного выгоднее аксиального. В конформации кресла с экваториальной связью As—Cl, в которой деформированы углы у атомов C₃ и As в соответствии с эффектом отражения, син-аксиальные взаимодействия метильных групп минимальны. Вычисленный для такой конформации д.м. = 3,40 D, что близко к эксперименту (3,29 D). Изучение д.м. соединений VIII — XIII приводит к заключению, что, по-видимому, в растворе существует равновесная смесь конформаций кресла, отличающихся положением связи As—X (X=OCH₃, OC₆H₅).

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

Поступило
5 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 M. I. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, J. Chem. Soc., 1963, 1739.
- 2 I. L. Brown, I. G. Verkade, T. S. Piper, J. Phys. Chem., 65, 205 (1961).
- 3 О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, М., 1965.
- 4 W. G. Bentrude, I. H. Hargis, J. Am. Chem. Soc., 92, 7136 (1970).
- 5 D. W. White, R. D. Bertrand et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 7125 (1970).
- 6 D. Gagnaire, I. B. Robert, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2240; D. Gagnaire, I. B. Robert, I. Verrier, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 2392.
- 7 Б. А. Арбузов, П. П. Аршинова, ДАН, 195, 835 (1970).
- 8 M. M. Otto, J. Am. Chem. Soc., 59, 1590 (1937); Т. Г. Шавша, Уч. зап. Казанск. гос. ун-в., 110, Кн. 9, в. 1 (1950).