

В. А. НАУМОВ, В. Н. СЕМАШКО

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 3-ОКСО-3-ХЛОР-1,3-ТИАФОСФЕТАНА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 25 II 1971)

Из соединений, содержащих четырехчленные циклы с атомом серы и фосфора в кольце, изучены в структурном отношении тиетан, 3-хлортиетан и некоторые производные фосфетана. По данным электронографического исследования, в тиетане кольцо плоское ⁽¹⁾, тогда как в 3-хлортиетане оно изогнутое и двугранный угол составляет 143° ⁽²⁾. Фосфетановое кольцо в 1-оксо-1-хлор-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетане и некоторых других аналогичных соединениях ⁽³⁻⁵⁾ неплоское. Двугранный угол равен 154—160°.

Интересно, какова форма четырехчленного кольца, содержащего одновременно атомы серы и фосфора в 1,3-положении. Каково расположение заместителей у атома фосфора? Удобным объектом для электронографического исследования является 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфе-

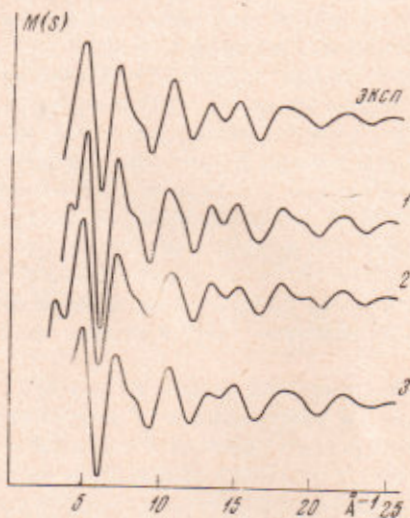


Рис. 1. Сопоставление экспериментальной кривой интенсивности с теоретическими для модели I (1), II (2) и смеси I и II состава 4:1 (3)

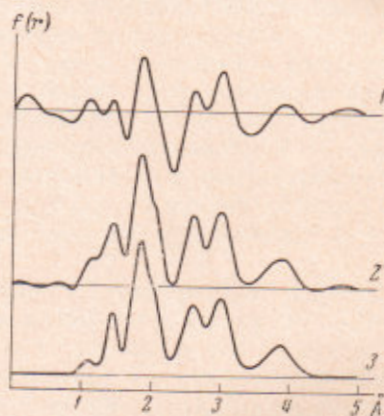


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных кривых радиального распределения (1 и 2) с теоретической для смеси I и II состава 4:1 (3)

тан, впервые синтезированный Ивасюк и Шермергорном ⁽⁶⁾. Ниже излагаются результаты исследования строения этого соединения.

Электронограммы паров этого соединения получены на электронографе ЭГ-100А при двух расстояниях между соплом испарителя и фотопластинкой (~185 и 380 мм) с использованием кубического сектора. На рис. 1 приведена экспериментальная кривая интенсивности 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана, на рис. 2 — экспериментальная кривая радиального распределения.

Пики на экспериментальной кривой $f(r)$ ($s_{\min}$, $s_{\max}$) (рис. 2, 1) были интерпретированы таким образом: 1,1 Å C—H; 1,45 Å P=O; 1,86 Å C—S, P—C и P—Cl; 2,60 Å P...S и C...C; 2,98 Å C...Cl, C...O и O...Cl; 3,90 Å S...Cl и S...O. Принимая расстояния C—H, P=O, P—C, C—S и P—Cl равными соответственно 1,10, 1,44, 1,84, 1,82 и 2,05 Å и учитывая сделанное отнесение пиков кривой $f(r)$ ($s_{\min}$, $s_{\max}$), экспериментальные данные разумно интерпретировать моделью с неплоским циклом и псевдоаксиальным положением фосфорильной группы (рис. 3). Интерпретировать экспериментальные данные моделями с плоским гетероциклом, а также неплоским, но с псевдоэкваториальной связью P=O, затруднительно.

Выбор нулевого приближения модели I проводился поочередным уточнением параметров с переменным шагом (7) по кривым интенсивности. Переменными параметрами являлись расстояния P—C и C—S, а также углы C—P—C, O=P—Cl, C—P—Cl и двугранный угол ϕ между плоскостями CSC и CPC. Хотя экспериментальные данные и трудно интерпретировать моделью II, тем не менее эта процедура была проведена и для этой модели молекулы. При этом получены следующие результаты:

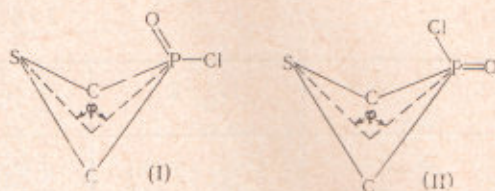


Рис. 3. Возможные неплоские модели молекулы 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана

	Модель I	Модель II
P—C, Å	1,844	1,85
C—S, Å	1,822	1,82
$\angle$ C—P—C, град.	86	81
$\angle$ O=P—Cl, »	108	134
$\angle$ C—P—Cl, »	101	97
ϕ , »	159	139
R_z , %	34,8	56,2

На рис. 1 (кривые 1 и 2) приведены соответствующие теоретические кривые интенсивности. На теоретической кривой для модели I в области 4 Å^{-1} наблюдается максимум, отсутствующий на экспериментальной кривой. Модель II маловероятна, поскольку расстояние Cl—S (2,98 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,60 Å), а угол O=P—Cl очень велик (134°). Тем не менее на основании этих соображений мы не исключили эту модель из дальнейшего рассмотрения.

Различие в кривых интенсивности в области 4 Å^{-1} побудило нас провести расчет теоретических кривых интенсивности с варьированием основных независимых переменных в разумных пределах. С этой целью на независимые параметры, определяющие геометрию молекулы, была наложена «сетка» с определенными границами и шагом для каждого параметра:

Параметр	Нижняя граница	Верхняя граница	Шаг
C—S, Å	1,78	1,90	0,02
P—C, Å	1,78	1,88	0,02
P—Cl, Å	2,02	2,06	0,02
$\angle$ C—P—C, град.	80	96	2
$\angle$ O—P—Cl, »	110	120	3
ϕ , »	135	235	10

Угол C—P—Cl принимался равным 101° . По специально составленной программе в каждом узле сетки рассчитывались все межатомные расстояния и теоретическая кривая интенсивности, которая выводилась в виде графической и числовой информации на АЦПУ ЭВМ «Минск-22».

Анализ теоретических кривых интенсивности привел нас к таким выводам: 1) ни одна из теоретических кривых интенсивности для моделей I и II, а также с плоским циклом полностью не согласуется с экспериментальной кривой; 2) более предпочтительной является модель I; 3) валентные расстояния лежат в пределах 1,82—1,85 Å (P—C), 1,79—1,82 Å (C—S), 2,02—2,05 Å (P—Cl), валентные углы 83—87° (C—P—C), 115—120° (O=P—Cl) и φ 155—170° (модель I) и 140—160° (модель II).

В связи с изложенным логичен общий вывод: пары 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана состоят из молекул разного сорта с неплоским циклом.

Таблица 1

	r_{ij} , Å	l_{ij} , Å
P—C	$1,836 \pm 0,015$	$0,056 \pm 0,015$
C—S	$1,796 \pm 0,015$	$0,067 \pm 0,020$
P—Cl	$2,032 \pm 0,015$	$0,070 \pm 0,015$
P=O	$1,441 \pm 0,010$	$0,030^*$
C—H	$1,10^*$	$0,060^*$
	Модель I (80%)	Модель II (20%)
$\angle$ C—P—C	$86 \pm 2^\circ$	82°
$\angle$ O=P—C	118 ± 3	119
$\angle$ C—P—C	103 ± 3	99
φ	170^{+5}_{-10}	145
$\angle$ H—C—H	110^*	110^*

R_f 14,3%, R_s 28,0%

* Принятые значения.

ным положением связи P=O. Поочередным уточнением параметров с переменным шагом по кривым интенсивности лучшее согласие было получено для смеси I и II состава 4:1. Угловые параметры оказались следующими: C—P—C = 86,5 (81,5), O=P—Cl = 121° (115,5), φ = 167° (147). В скобках приведены параметры для модели II. Что касается межатомных расстояний, то они одинаковые для обеих моделей: 1,84 (P—C), 1,81 (C—S), 1,44 (P=O) и 2,04 Å (P—Cl). Эти данные были использованы для экстраполяции экспериментальной кривой интенсивности и построения окончательной экспериментальной кривой радиального распределения (рис. 2, 2).

Дальнейшее уточнение параметров проводилось методом градиента с ограничениями ⁽⁷⁾ по кривым радиального распределения.

Итак, экспериментальные данные оказались возможным интерпретировать смесью молекул разного сорта с изогнутым циклом. Доля молекул с аксиальной фосфорильной группой (модель I) составляет ~80% и с экваториальной ~20%. В табл. 1 приведены окончательные геометрические параметры 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана.

Погрешности в определении межатомных расстояний с среднеквадратичных амплитуд колебаний оценивались по Бонэму и Бартеллу ⁽⁸⁾ с предварительным разделением сложных пиков, как это предложено в ⁽⁹⁾. Ошибки в определении угловых параметров находились варьированием соответствующих углов.

Гетероцикл в I оказался близким к плоскому. Двугранный угол φ составляет 170^{+5}_{-10} . Можно было бы ожидать, что и в II неплоскость кольца будет незначительной. Однако эксперимент указывает, что в II

Фосфорильная группа может занимать как аксиальное, так и экваториальное положение.

Поэтому был принят расчет теоретических кривых интенсивности для смесей. Допускалось, что расстояния между валентно связанными атомами в моделях I и II одинаковые, а угловые параметры различные. Поскольку предыдущий анализ экспериментальных данных указывает на предпочтительность модели I, то в первую очередь анализировались смеси с большим процентным содержанием молекул с аксиаль-

двугранный угол достигает 145° . При этом расстояние $\text{Cl}\dots\text{S}$ ($3,15 \text{ \AA}$) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора и серы ($3,60 \text{ \AA}$), т. е. молекула напряжена. Эти факты говорят о том, что к результатам уточнения параметров для модели II необходимо относиться осторожно. Это и понятно, поскольку доля молекул типа II в смеси невелика и поэтому ошибки в определении углов для II могут быть значительны.

Таблица 2

Параметры	3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетан	1-оксо-1-хлор-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетан (*)	1-оксо-1-окси-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетан (*)	1-оксо-1-фенил-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетан (*)
$\text{P}-\text{C}, \text{ \AA}$	1,836	1,82—1,83	1,832	1,86—1,91
$\text{P}=\text{O}, \text{ \AA}$	1,441	1,48	1,481	1,48—1,51
$\text{P}-\text{S}, \text{ \AA}$	2,032	2,06	—	—
$\angle \text{C}-\text{P}-\text{C}, \text{ град.}$	86 (82)*	85,9	82,5	81,9
$\angle \text{O}=\text{P}-\text{C}, \text{ »}$	118 (119)	110,1	—	—
$\angle \text{C}-\text{P}-\text{C}, \text{ »}$	103 (99)	107	—	—
$\angle \text{O}=\text{P}-\text{C}, \text{ »}$	121	124—123	120,8	116,3—122,6
$\varphi, \text{ »}$	170 (145)	153,6	160,4	148

* В скобках значения для модели II.

В заключение небезы интересно провести сравнение основных структурных параметров 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана и различных производных фосфетана. В табл. 2 приведены структурные параметры 1-оксо-1-хлор-, 1-оксо-1-фенил- и 1-оксо-1-окси-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетана. Видно, что основные параметры в сравниваемых молекулах довольно близки. Значительное различие наблюдается лишь для угла $\text{O}=\text{P}-\text{Cl}$. Это связано с тем, что расстояние $\text{CH}_3\dots\text{Cl}$ (метильные группы у атомов C_2 и C_4) в 1-оксо-1-хлор-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетане составляет $3,76 \text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов CH_3 и Cl составляет $3,80 \text{ \AA}$) и увеличение угла $\text{O}=\text{P}-\text{Cl}$ в этой молекуле привело бы к стерическим затруднениям. То, что пары 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана состоят из молекул разного сорта, не является удивительным. Если обратиться к 1-оксо-1-фенил-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетану, то в элементарной ячейке этого соединения обнаружены две независимые молекулы, различающиеся лишь способом изгиба четырехчленного кольца.

Исследованное соединение было синтезировано М. М. Гилязовым под руководством И. М. Шермергорна. Авторы выражают им благодарность.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
29 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Goldish, J. Chem. Educ., 36, 408 (1959). ² Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, А. Н. Верещагин, ДАН, 172, 591 (1967). ³ Mazhar-Ul-Haque, J. Chem. Soc. B, 1970, 934. ⁴ D. D. Swank, C. N. Caughlan, Chem. Commun., № 17, 1051 (1968). ⁵ Mazhar-Ul-Haque, J. Chem. Soc. B, 1970, 938. ⁶ Н. В. Ивасюк, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 481. ⁷ В. Н. Семашко, В. А. Наумов, Матер. научн. конфер. ИОФХ им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань, 1970. ⁸ R. A. Bonham, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., 31, 702 (1959). ⁹ Б. А. Арбузов, В. А. Наумов, и др., ДАН, 194, 1333 (1970).