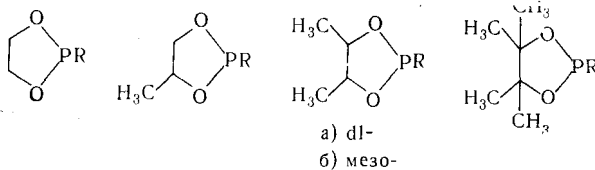


Академик Б. А. АРБУЗОВ, Р. П. АРШИНОВА,
Л. И. ГУРАРИЙ, Э. Т. МУКМЕНЕВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И КОНСТАНТЫ КЕРРА 1,3,2-ДИОКСАФОСФОЛАНОВ

В продолжение работ по исследованию пространственной структуры фосфорсодержащих гетероциклов ⁽¹⁾ нами было предпринято изучение конформаций ряда 1,3,2-диоксафосфоланов с трехкоординированным атомом фосфора. Соединения этого типа (I—IV) были получены по методике Лукаса с сотрудниками ⁽²⁾ взаимодействием этилен-1,2-пропилен-, 2,3-бутилен- и 2,3-диметил-2,3-бутиленгликолей с треххлористым фосфором и алкилдихлорфосфитами.



(R = Cl, OCH₃, OC₂H₅).

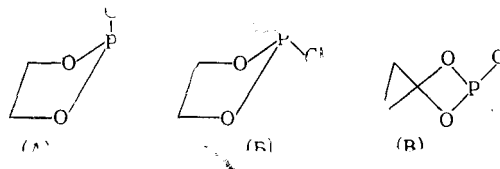
В литературе имеются противоречивые данные о структуре 1,3,2-диоксафосфоланового кольца. Так, методом п.м.р. для 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолана (IV, R = Cl) установлена конформация конверта ⁽³⁾, а методом газовой электронографии ⁽⁴⁾ — конформация полукресла. Аналогично неоднозначные выводы сделаны относительно пространственного строения этиленхлорфосфита (I, R = Cl) ^(4, 5). Поэтому представлялось интересным привлечь другие физические методы для более точного изучения конформации 1,3,2-диоксафосфоланового кольца. В этих целях нами были использованы методы дипольных моментов (д.м.) и констант Керра (*mK*).

Выбранные для исследования объекты обладают высокой реакционной способностью, что обуславливает определенные трудности при измерении экспериментальных величин. Как было недавно отмечено Коксом с сотрудниками ⁽⁶⁾, на результаты эксперимента существенное влияние оказывает степень чистоты образца. Наличие в последнем даже следов влаги может привести к прямо противоположным результатам и неправильным выводам на их основе о структуре исследуемого соединения. Поэтому все измерения д.м. и *mK* изученных нами веществ проводились в атмосфере сухого аргона.

Как показали измерения (табл. 1), д.м. изученных 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов мало (в пределах 0,6 D) меняются при переходе от I к IV (R = Cl). Более значительно изменяется величина константы Керра, причем для I—IIIa (R = Cl) она имеет положительную величину, а для IIIб и IV (R = Cl) — отрицательную. Следует отметить, что отрицательные величины получаются только при очень тщательно проведенном измерении в сухом аргоне. Такое резкое различие в экспериментальных величинах констант Керра может быть свидетельством разной пространственной структуры соединений I—IIIa и IIIб—IV.

Д.м. 2-алкокси-1,3,2-диоксафосфоланов (I—IV, R — OCH₃, EC₂H₅) примерно на 1 D меньше значений д.м. для соответствующих хлорангидридов (I—IV, R = Cl). Как и в случае хлорангидридов, они так же мало изменяются при переходе от незамещенных к замещенным диоксафосфоланам.

Нами был проведен расчет д.м. для трех возможных конформаций — конверта с аксиальной (А) и экваториальной (Б) связью Р—Сl и полукресла (В).



Как показал расчет, д.м. указанных пространственных структур мало различаются (А 2,76 D, Б 3,12 D, В 2,74 D). Поэтому на основании результатов лишь одного этого метода трудно сделать окончательный вывод о конформации изученных веществ, хотя более всего он склоняется в пользу конформации Б.

Применение эффекта Керра при использовании общепринятых значений величин анизотропии поляризуемости связей ⁽¹⁾ показывает, что конформациям конверта с аксиальной связью Р—Сl и полукресла соответствуют отрицательные значения вычисленных констант Керра, а конформации конверта с экваториальной связью Р—Сl — положительные значения. Сравнение вычисленных величин с экспериментальными позволяет

Таблица 1
Значения д.м. и констант Керра (25° С, циклогексан)

Соединение	R = Cl		R = OCH ₃	R = OC ₂ H ₅
	д.м. (D)	mK · 10 ¹²	д.м. (D)	д.м. (D)
I	3,12	85,5	2,63	2,36
II	3,47	102,8	2,50	2,56
IIIa <i>dl</i>	3,84	84,9	—	—
IIIб мезо	3,63	—61,1	—	—
IV	3,38	—53,8	—	2,30

сделать вывод, что соединения I—IIIa (R = Cl) имеют конформацию конверта с экваториальной связью Р—Сl. Пространственное взаимодействие метильных групп, которое имеет место в случае соединений IIIб и IV, вызывает искажение конформации конверта до полукресла.

Следует отметить, что использование в работе *dl*- и мезо-изомеры 2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолана (IIIa и IIIб, R = Cl) были получены фракционированием на колонке (ч.т.т. 32) продукта реакции продажного 2,3-бутиленгликоля с треххлористым фосфором. Чистота разделения контролировалась с помощью газо-жидкостной хроматографии. Выбор структуры был сделан на основе спектров к.р.с. и п.м.р. Т. кип. IIIa 64,5° / 22 мм рт. ст., т. кип. IIIб 73,5° / 22 мм.

Присоединением серы к IIIa и IIIб (в запаянных ампулах, 160—170° С 8 час.) были получены соответствующие изомерные тиохлорфосфаты Va (т. кип. 55° С / 0,05 мм рт. ст., химический сдвиг δP³¹ — 76 м.д.п. относительно внешнего стандарта 85% Н₃РО₄) и Vб (т. кип. 65,5—66° / 0,08 мм рт. ст., химический сдвиг δP³¹ — 78 м.д.п.). Для каждого из изомеров были определены д.м. и константа Керра при 25° С в растворе четыреххлористого углерода: Va 5,48 D и 675, Vб 5,38 D и 676. Сравнение экспериментально найденных и вычисленных значений д.м. и mK показало, что оба изомера имеют либо конформацию конверта с экваториальной

связью $P=S$ либо конформацию полукресла и различаются взаимным расположением вицинальных метильных групп.

Авторы приносят глубокую благодарность А. Н. Верещагину и С. Г. Вульфсону за ценную помощь, оказанную при выполнении данной работы.

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

Поступило
12 I 1972

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова и др., Хим. гетероциклич. соед., **1971**, 1324. ² H. J. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5491 (1950). ³ H. Goldwhite, Chem. and Ind., **1964**, 4494. ⁴ В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, ЖСХ, **11**, 1108 (1970). ⁵ P. Haake, J. P. McNeal, E. J. Goldsmith, J. Am. Chem. Soc., **90**, 715 (1968). ⁶ R. H. Cox, M. G. Newton, B. S. Campbell, I. Am. Chem. Soc., **93**, 528 (1971).