

Э. Е. НИФАНТЬЕВ, А. А. БОРИСЕНКО, Н. М. СЕРГЕЕВ

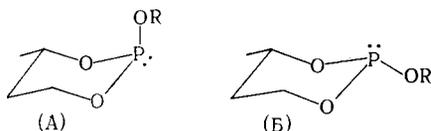
СПЕКТРЫ Я. М. Р. УГЛЕРОДА-13 И КОНФИГУРАЦИЯ У ФОСФОРА В 1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНАНАХ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 16 VI 1972)

Изучение спектров я.м.р. углерода-13 фосфорорганических соединений представляет особый интерес, так как позволяет наряду с химическими сдвигами C^{13} получать константы спин-спинового взаимодействия $C^{13} - P^{31}$, которые являются важным источником информации и могут быть использованы в структурном и конформационном анализе соединений.

Продолжая исследование стереохимии 1,3,2-диоксафосфоринанов, мы изучили спектры я.м.р. C^{13} ряда трехкоординационных производных 1,3-пропилен- и 1,3-бутиленфосфористых кислот (табл. 1). Соединения 1а-1б, 2а-2б, 3а-3б представляют собой пары геометрических изомеров, отличающихся ориентацией заместителя у фосфора ($^{1-3}$). Изучение конформации и конфигурации соединений показало, что они находятся в основном в форме кресла, причем термодинамически более устойчивыми являются для фосфитов транс-изомеры (соединения 1а, 2а) с $-OR$ -группой преимущественно в аксиальном положении ($^4, ^5$). В 2-хлор производных атому хлора в одних работах приписывается экваториальная ($^6, ^7$), в других — аксиальная ориентация ($^8, ^9$).

Анализ данных табл. 1 показывает, что геометрические изомеры соединений 1-3 различаются по химическим сдвигам C^{13} и константам спин-спинового взаимодействия $C^{13} - P^{31}$. Наиболее существенные и закономерные различия имеет вицинальная константа связи фосфора с углеродом в положении 5, величина которой для цис-изомеров превышает величину для транс-изомеров на 4,1-6,6 гц. Аналогичное стереохимическое поведение константы $^3J(P-C_5)$ было обнаружено нами при изучении спектров я.м.р. C^{13} геометрических изомеров 4-метил- и 4,6,6-триметил-1,3,2-диоксафосфоринан-2-онов (10), в которых константа $^3J(P-C_5)$ для изомеров с экваториальной $P=O$ -группой имеет величину 5,9-6,1 гц, а для изомеров с аксиальной $P=O$ -группой — величину 9,9-11,0 гц. По нашему мнению, такие различия в величине $^3J(P-C_5)$ связаны с разным взаимным расположением атома C_5 и неподеленной электронной пары фосфора или фосфорильного кислорода. Данные табл. 1, а также результаты предыдущей работы (10) позволяют сделать вывод, что для рассмотренных классов соединений в случае цис-расположения атома C_5 и неподеленной электронной пары фосфора или фосфорильного кислорода константа $^3J(P-C_5)$ имеет величину порядка 4,5-5,8 гц (структура А), а в случае транс-расположения имеет величину порядка 9,9-11,2 гц (структура Б).



Мы полагаем, что отмеченные стереохимические особенности константы $^3J(P-C_5)$ могут быть использованы для установления конфигурации

Таблица 1

Химические сдвиги C^{13} (м.д.) и константы $C^{13} - P^{31}$ (Гц)

№ соединения	Соединение	C_4	C_5	C_6	$4-C_{H_3}$	C_7	C_8	$P - C_1$	$P - C_2$	$P - C_3$	$P - C_4$	$P - C_5$	$P - C_6$	$P - C_7$	$P - C_8$
1а транс 1б цис		66,0 69,8	56,5 34,0	60,0 59,0	23,4 23,5	49,8 49,2		2,0 3,6	4,7 10,8	2,5 1,8	3,2 1,6	18,0 14,7	8,5 9,1		
2а транс 2б цис		65,0 69,5	36,7 33,6	59,3 57,5	23,7 24,0	75,6 75,7	31,5 31,7	1,5 5,0	4,6 11,2	2,1 2,3	3,2 1,4	8,1 8,7			
3а транс 3б цис		69,9 71,2	36,1 36,1	60,4 63,9	23,5 23,8	38,4 35,2		3,0 6,2	5,8 9,9	2,0 6,2	3,4 5,8	18,9 21,6			
4		69,8	35,8	63,0	23,0			3,0	4,5	3,7	2,9				
5		68,2	36,0	61,9	23,2	170,5	22,2	1,6	4,7	2,2	3,2	4,5	2,9		
6		59,5	29,4	59,5		49,8		1,6	5,5	1,6		17,8			
7		59,0	29,6	59,0		75,8	31,5	1,2	5,1	1,2		8,0	8,4		
8		65,0	29,3	65,0		35,8		5,7	11,7	5,7		21,2			
9		62,7	28,9	62,7				2,7	5,3	2,7					
10		71,8	33,7	71,8		23,3*	23,2*	2,8	4,7	2,8		0,9*	1,6**		

* Для аксиальной метильной группы. ** Для экваториальной метильной группы.

у фосфора и в конформационном анализе различных 1,3,2-диоксафосфоринанов. На основании предлагаемого нами правила в амидах термодинамически более устойчивым является цис-изомер 3б (табл. 1) с $-NR_2$ -группой преимущественно в экваториальном положении, в соединениях №№ 4, 9, 10 (табл. 1) атом хлора занимает аксиальное положение, что согласуется с выводами работ (8, 9). В соединении № 5, являющемся термодинамически более устойчивым изомером, ацетильная группа, как и в других фосфитах, занимает аксиальное положение. В соединениях №№ 6 и 7 $-OR$ -группа расположена аксиально, в соединении № 8 $-NR_2$ -группа расположена экваториально, что соответствует расположению аналогичных заместителей в термодинамически более устойчивых изомерах соединений №№ 1-3.

В предыдущем сообщении (10) на примере 5,5-диметил-1,3,2-диоксафос-

форинан-2-она нами было показано, что константы спин-спинового взаимодействия углеродных атомов 5-метильных групп с фосфором через 4 связи подчиняются стереохимическому правилу зигзага, известному для констант $^4J(\text{H}-\text{H})$. В соединении № 10 для 5-метильных групп также наблюдаются дальние константы $\text{C}^{13}-\text{P}^{31}$, причем величина константы для экваториальной метильной группы больше, чем для аксиальной метильной группы. Следовательно, стереохимическое правило зигзага выполняется для констант $^4J(\text{P}-\text{C})$ также в соединениях трехкоординационного фосфора.

Спектры я.м.р. C^{13} были получены на спектрометре Varian XL-100-15 в условиях полной развязки от протонов. Отнесение сигналов в спектрах было сделано на основании общих закономерностей в химических сдвигах C^{13} ⁽¹¹⁾ и экспериментов по неполному двойному резонансу. Отнесение метильных сигналов в соединении № 10 сделано методом селективного двойного резонанса на основании отнесения метильных сигналов в спектре п.м.р. ⁽⁶⁾. Вещества исследованы в виде чистых жидкостей. Контроль изомерного состава соединений 1-3 проводился по спектрам я.м.р. P^{31} . Химические сдвиги C^{13} измерены относительно внешнего эталона бензола ($\delta = 128,5$ м.д.) и приведены в табл. 1 в слабое поле относительно тетраметилсилана. Точность измерения химических сдвигов $\text{C}^{13} \pm 0,1$ м.д. констант $\text{C}^{13}-\text{P}^{31} \pm 0,1$ гц.

Авторы выражают благодарность Н. Л. Ивановой за синтез соединений, исследованных в настоящей работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Z. Denney, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., 88, № 8, 1830 (1966).
- ² А. В. Богатский, Ю. Ю. Самитов, А. А. Колесник, ЖОХ, 37, № 4, 960 (1967).
- ³ Э. Е. Нифантьев, Н. Л. Иванова, А. А. Борисенко, ЖОХ, 40, № 6, 1920 (1970).
- ⁴ C. Bodkin, P. Simpson, Chem. Commun., № 14, 829 (1969).
- ⁵ W. G. Bentrude, J. H. Hargis, J. Am. Chem. Soc., 92, № 24, 7136 (1970).
- ⁶ D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, Bull. Soc. chim. France, 1968, 2392.
- ⁷ Б. А. Арбузов, Р. И. Аршинова, ДАН, 195, № 4, 835 (1970).
- ⁸ D. W. White, R. D. Bertrand et al., J. Am. Chem. Soc., 92, № 24, 7125 (1970).
- ⁹ Б. А. Арбузов, Н. М. Зарипов, В. А. Наумов, Матер. III Всесоюзн. конфер. по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 202.
- ¹⁰ A. A. Borisenko, N. M. Sergeev et al., Chem. Commun., № 7, 406 (1972).
- ¹¹ E. F. Mooney, P. H. Winson, Ann. Rev. N.M.R. Spectroscopy, 2, 153 (1969).