

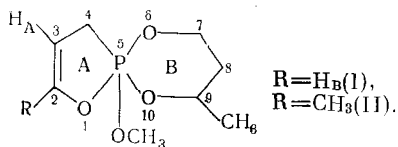
УДК 541.63:538.27:661.718.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Ю. Ю. САМИТОВ, Ю. М. МАРЕЕВ,
В. С. ВИНОГРАДОВА

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ И ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ В НЕКОТОРЫХ СПИРОФОСФОРАНАХ

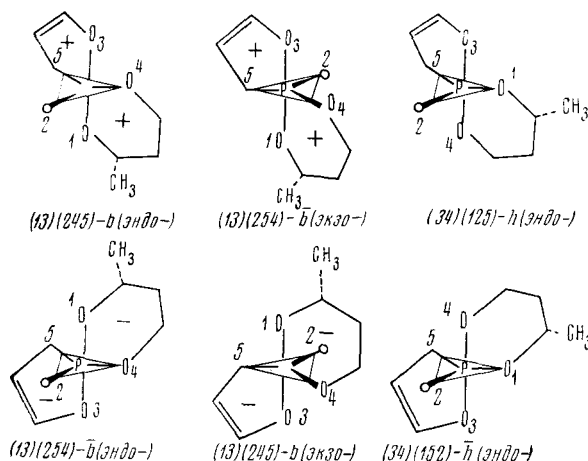
В последнее время в области химии органических производных пента-ковалентного фосфора наблюдается повышенный интерес к динамической стереохимии спирофосфорановых систем (¹⁻³). Для стереохимических исследований особый интерес могут представить спирофосфораны, содержащие один или несколько хиральных центров, что значительно обогащает явление полиэдрической стереоизомерии таких соединений. Продолжая наши исследования в этом направлении мы синтезировали (⁴) и методами я.м.р. H^1 и я.м.д.р. $H^1 - P^{31}$ изучили стереохимию спирофосфоранов I и II:



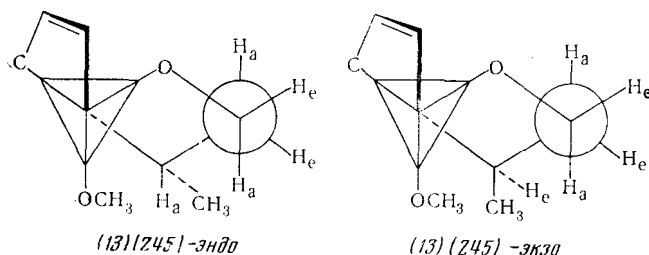
Если проводить исследование I и II в ахиральных растворителях, т. е. не принимать во внимание энантиомерные пары (например, на схеме 1 энантиомеры b и $\bar{b}$ эндо-изомера), то из детального рассмотрения структурной формулы спирофосфоранов I и II можно ожидать, что при температурах ниже температуры начала псевдовращения возможно существование по крайней мере 20 спектрально различимых стереоизомеров. Однако многие из них по правилу электроотрицательности (э.о.) Муттерти (⁵) и принципу напряжения (²) могут быть исключены из рассмотрения.

Для выбора реально существующих конфигураций нужно учесть, что длины связей $P-O$ (2,02 Å) и $P-C$ (2,13 Å) значительно превышают размеры связей $C-O$ и $C-C$, поэтому углы $\angle OPC$ в цикле А и $\angle OPO$ в цикле В становятся меньшими 110° и стремятся к 90° . Между тем диэкваториальное расположение α -атомов одного из циклов в тригональной бипирамиде потребовало бы для этих углов значения 120° . Поэтому в рассматриваемых спирофосфоранах более вероятны аксиальноэкваториальные $(++)$ и $(--)$ конфигурации α -атомов циклов А и В, когда α -углерод и $OSCH_3$ -группа лежат в основании бипирамиды (схема 1). Новая нумерация атомов, необходимая для описания конфигурации тригональной бипирамиды, приведена на схеме 1 в порядке уменьшения э.о. атомов, окружающих фосфор. В соединениях I и II фосфор окружен четырьмя кислородами и одним углеродом. Атомы кислорода можно различить по э.о., если их рассматривать в составе структурных фрагментов. В литературе отсутствуют данные об э.о. фрагментов $-OSCH(CH_3)CH_2-$, $-OSCH_2CH_2-$ и $-O-CH=$, поэтому мы использовали эффективные э.о. сходных атомных группировок, оцененных в работе (⁶) из вицинальных констант спин-спинового взаимодействия вида $^3J_{HH}^{транс}$ олефинов. Фрагменту $-OSCH(CH_3)CH_2-$ можно сопоставить группу *изо*- PrO , для которой $X = 3,70$; фрагменту $-O(CH_2)_2$

сопоставляем группу OC_2H_5 ($X = 3,34$), фрагменту $-\text{OCH}=\text{}$ — группу OPh ($X = 3,40$) *, а э.о. группы OCH_3 полагаем равной $X = 3,50$.



Из схемы 1 видно, что из-за асимметричности атома углерода 9 — С каждой возможной конфигурации бипирамиды соответствуют эндо- и экзо-изомеры, в которых химическое окружение и, следовательно, эффективное магнитное поле на протонах не идентично. Это можно легко понять, рассматривая, например, для конфигурации (13) (245) проекции Ньюмена эндо- и экзо-изомеров:



Однако из-за 1,3-взаимодействия $9-\text{CH}_3$ -группы с $7-\text{H}_a$ и группой OCH_3 стереоизомер (13) (245) — b(экзо-) менее вероятен, нежели изомер (13) (245) — b(эндо-). Очевидно, энантиомерные пары (13) (245) — b(эндо-) и (13) (254) — $\bar{b}$ (эндо-) в ахиральном растворителе методом я.м.р. неразличимы, но стереоизомерные пары (13) (245) — b(эндо-): (13) (254) — $\bar{b}$ (экзо-) и (13) (254) — $\bar{b}$ (эндо-): (13) (245) — b(экзо-) должны спектрально различаться как в хиральных, так и ахиральных растворителях.

Действительно, обращаясь к спектру я.м.р. H^1 (рис. 1а), видим, что вместо одного дублета дублетов группы $9-\text{CH}_3$, обусловленного спиновым взаимодействием с метиновым протоном и ядром P^{31} , имеем два дублета дублетов. Удвоение линий свидетельствует о наличии двух стереоизомеров. Двойной тотальный я.м.д.р. эксперимент вида $\text{H}^1 - \{\text{P}^{31}\}$ подтверждает природу дополнительной дублетности (рис. 1, з, t + 23° C). После спиновой развязки от ядра P^{31} спектр п.м.р. действительно показывает два дублета разной интенсивности, что позволяет оценить соотношение изоме-

* Сопоставление фрагмента $-\text{OCH}=\text{}$ группе $-\text{OPh}$ является грубым приближением, однако в работе (6) и других литературных источниках данные о $J_{\text{HH}}^{\text{транс}}$ во фрагменте $\text{OCH}=\text{CH}-\text{R}$ отсутствуют.

ров (56: 44%). Аналогичное удвоение линий происходит и для OCH_3 -группы (в спектре п.м.р. соединения II, $\delta_{\text{R}=\text{CH}_3} = 1,74$ м.д.) (4).

Дальние константы $^4J_{\text{РОССН}_3}$ в обоих изомерах не одинаковы (1,3 и 2,5 гц). Так как константа $^4J_{\text{РН}}$ стереоспецифична (7), то наблюдаемое большое различие в дальних константах указывает на то, что либо конформация CH_3 -группы в обоих изомерах подобна, тогда разница констант обусловлена различной конфигурацией тригональной бипирамиды, либо различие изомеров обусловлено разным положением (экваториальным или

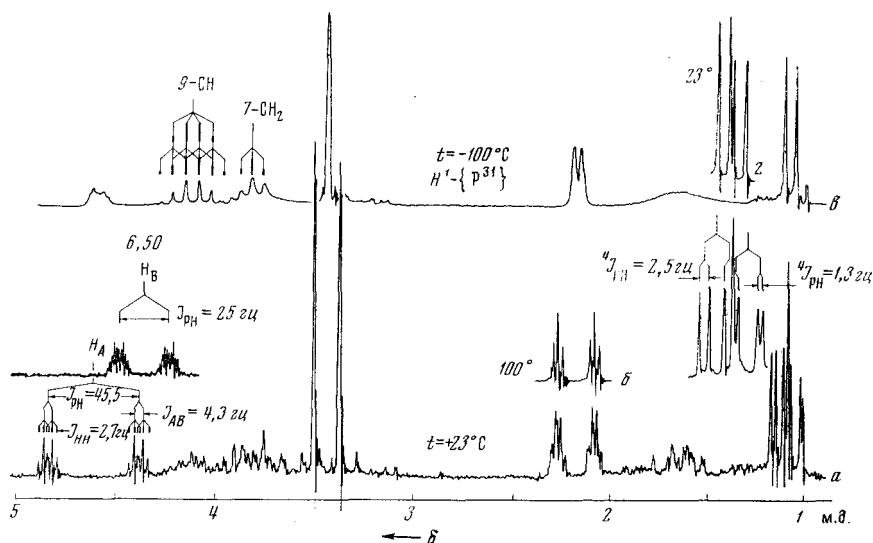


Рис. 1. Спектры я.м.р. и я.м.д.р. $\text{H}^1 - \{\text{P}^{31}\}$ 1,6,10-триокса-9-метил-[(5-метокси)-5-фосфоспиро-(4,5)]-децена-2 (I) при частоте протонного резонанса $\nu_0 = 100$ Мгц. Все спектры записаны при частотном сканировании. Линия тетраметилсилана — внутреннего стандарта служила для стабилизации резонансных условий

аксиальным) CH_3 -группы в шестичленном цикле, находящемся в преимущественной конформации кресла. Мы считаем, что вторая альтернатива по обсужденной выше причине менее вероятна. Так как э.о. атомов кислорода 6—O и 10—O сильно различаются, то возможные конфигурации (34) (125) — h(эндо-) и (34) (152) — h̄(экзо-) также менее вероятны по праву Муттерти.

Таким образом, при комнатной температуре в рассматриваемом образце, по-видимому, присутствуют стереоизомеры типа b(эндо-) и b̄(экзо-) (см. схему 1) с экваториальной конформацией метила при кресловидной конформации цикла В и конформации конверта цикла А. Следовательно, если вызвать быстрое (в шкале времени я.м.р.) псевдовращение при умеренно высоких температурах, то оно будет соответствовать конфигурационной изомеризации без разрыва связей обоих циклов. В результате этой изомеризации удвоение линий должно исчезнуть. Действительно, при температуре $+100^\circ$ происходит упрощение спектра, которое наглядно проявляется в дополнительных условиях двойного тотального резонанса $\text{H}^1 - \{\text{P}^{31}\}$ (рис. 1б). Резонанс метинового протона 9— CH -группы проявляется теперь как секстет, что возможно, учитывая строгую стереоспецифичность вицинальной константы $^3J_{\text{НН}^*}$, при одновременной конверсии циклов А и В.

О возникновении при $+100^\circ \text{C}$ быстрой инверсии пятичленного цикла говорит вид линии монорезонанса метиленовых протонов при углероде

4—С, которые проявляются теперь в виде двух триплетов (рис. 16). Такая же картина резонанса подобных протонов была нами наблюдаена ранее в 2,2,2-триметокси-Δ⁴-оксафосфолене (⁸), где уже при комнатной температуре происходит быстрое псевдовращение.

Химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
28 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Ramirez, *Colloque sur la Chimie Organique du Phosphore*, Pariz, 1969, p. 62.
² D. Houalla, M. Sanchez et al., *Organic magnetic Resonance*, **3**, 45 (1971).
³ А. Х. Вознесенская, Н. А. Разумова, А. А. Петров, *ЖОХ*, **39**, 1033 (1969).
⁴ Б. А. Арбузов, Ю. М. Мареев и др., 205, № 4 (1972). ⁵ E. H. Muetterties, R. A. Schunn, *Quart. Rev.*, **200**, 245 (1966). ⁶ С. В. Ялымова, Ю. Ю. Самитов, *Жур. орг. хим.*, **6**, 1945 (1970). ⁷ H. R. Buys, *Rec. trav. chim., Pays — Bas*, **89**, 1244 (1970). ⁸ Б. А. Арбузов, О. Д. Золова и др., *ДАН*, **173**, 335 (1967).