

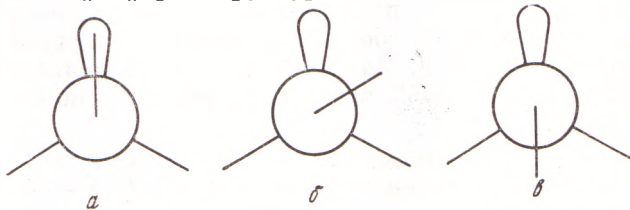
И. Я. КУРАМШИН, Э. А. ИШМАЕВА, А. А. МУРАТОВА,
член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ ТИОЭФИРОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

Недавно были изучены поворотная изомерия и внутреннее вращение вокруг связей Р—О, Р—S и Р—С в тиоэфирах с четырехкоординированным атомом фосфора (¹). Аналогичные данные для тиоэфиров трехвалентного фосфора в литературе отсутствуют. В работе (²) приведены и.к. спектры и спектры к.р. жидкого S-метилдиметилтиофосфинита, по конформационная изомерия не рассматривалась.

С целью изучения возможного вращения относительно связей Р—S и Р—С в тиоэфирах трехвалентного фосфора мы исследовали и.к. спектры S-алкилдиэтилтиофосфинитов, где алкил=CH₃ (I), C₂H₅ (II), *n*-C₃H₇ (III), S-метилдиизопропилтиофосфинита (IV), S,S-ди-*n*-пропилдитиофосфонита (V) и S-*n*-пропилхлорэтилтиофосфонита (VI) в жидком состоянии и в растворах растворителей различной полярности (область 400—3400 см⁻¹, спектрометр UR-20). Изучено влияние температуры на и.к. спектры в интервале температур 22—140°С. И.к. спектры растворов соединений I—VI подобны спектрам жидкостей и не зависят от полярности растворителя. Для соединений I—III, V, VI наблюдаются изменения относительных интенсивностей полос и.к. спектров в зависимости от агрегатного состояния и температуры (наиболее заметны они в области 450—950 см⁻¹). Так, в и.к. спектрах соединения I наблюдается «вымораживание» ряда полос при кристаллизации (рис. 1, а, б). Мы считаем, что такие изменения в спектрах соединений I—III, V, VI с изменением температуры связаны с наличием поворотной изомерии, обусловленной вращением относительно связи Р—С (как и в случае хлорфосфинов (³)). Для соединений I—III в пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в и.к. спектрах и спектрах к.р. S-метилдиметилтиофосфинита все полосы одиночны и симметричны (²). В соединении IV конформационная изомерия отсутствует (рис. 1, в, г). В этом отношении S-метилдиизопропилтиофосфинит подобен своим фосфорильным и тиофосфорильным аналогам (⁴).

Об отсутствии конформационной изомерии за счет вращения вокруг Р—S-связи в соединениях III и V свидетельствуют также данные, полученные нами методом дипольных моментов. Мы определили в CCl₄ при 25°, аналогично (⁵), дипольные моменты S-*n*-пропилдиэтилтиофосфинита (III 1,65 D), S,S-ди-*n*-пропилдитиофосфонита (V 1,67 D), S-*n*-пропилхлорэтилтиофосфонита (VI 2,06 D) и рассчитали дипольные моменты наиболее вероятных конформаций, в которых пропильные группы расположены цис- (III 1,14 D; VI 2,04 D), гош- (III 1,47 D; VI гош₁ 1,58 D, гош₂ 2,30 D) или транс- (III 2,64 D; VI 2,32 D) по отношению к неподеленной электронной паре (н.э.п.) атома фосфора (структуры а, б, в соответственно).



Дипольные моменты конформаций гош₁-гош₁, гош₁-гош₂, гош₁-транс, гош₂-транс и цис-цис S,S-ди-*n*-проилдитиофосфонита равны соответственно: 1,06; 1,64; 2,56; 2,64 и 0,82 D. Из сопоставления экспериментальных дипольных моментов исследованных соединений с теоретически рассчитанными следует, что в соединениях III и V осуществляется гош-ориентация н.э.п. и *n*-пропильных радикалов, в соединении VI экспериментальный дипольный момент соответствует вычисленному для их цис-ориентации. Известно, что при вращении вокруг Р-О-связи в эфирах трехвалентного

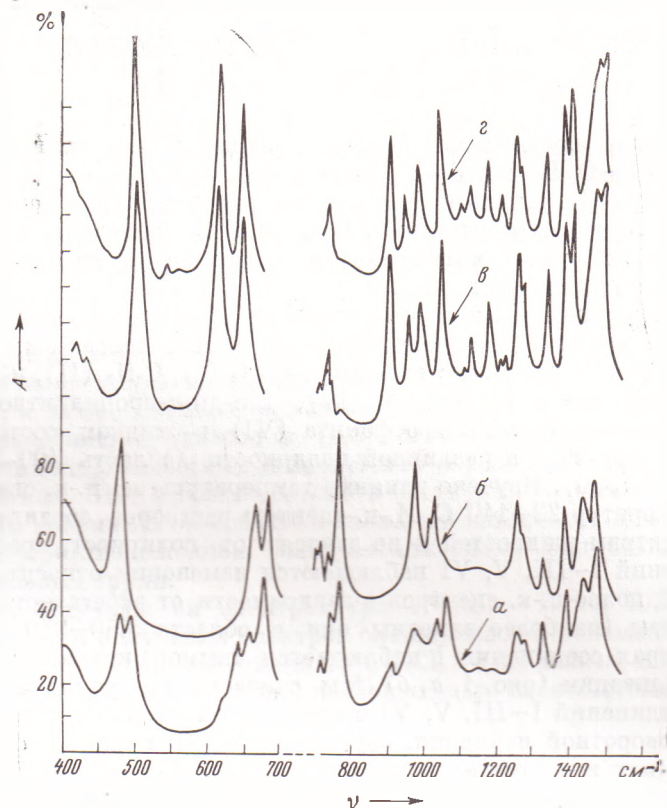


Рис. 1. И.-к. спектры $(C_2H_5)_2PSCCH_3$ (а — жидкость, б — твердое вещество) и $(iso-C_3H_7)_2PSCCH_3$ (с — жидкость, 22°, д — то же, -140°)

фосфора устойчивой является цис-ориентация н.э.п. и алкильных радикалов⁽⁶⁾.

При расчете дипольных моментов по аддитивной схеме использовались дипольные моменты связей и групповые моменты, включающие в себя в неявном виде момент н.э.п., приведенные в работах^(5, 7, 8). Валентный угол S—P—S принят 96,5° аналогично углу O—P—O в триалкилфосфитах⁽⁹⁾, угол C—S—P принят равным 120° (значение угла варьировалось) аналогично углу C—O—P⁽⁹⁾, угол C—P—S принят равным 99° аналогично углу C—P—C в триметилфосфине⁽⁹⁾. В соединении VI все валентные углы приняты равными 97°.

Соединения II, III, V, VI получены по методам, описанным в работе⁽¹⁰⁾, IV, V — восстановлением соответствующих дитиоэфиров трибутилфосфином в трубках (160—180°, 14—18 час). S-Метилдиэтилтиофосфинит — т. кип. 52° (22 мм), n_D^{20} 1,5055, d_4^{20} 0,9226; MR_D найдено 43,75; вычислено 43,67; δ^*P^{31} 40 м.д.

Найдено %: С 43,82; Н 9,56; S 22,87
C₆H₁₃PS. Вычислено %: С 44,12; Н 9,56; S 23,52

S-Метилдиизопропилтиофосфинит — т. кип. 82° (22 мм), n_D^{20} 1,5029, d_4^{20} 0,9131, MR_D найдено 53,14; вычислено 53,05; δP^{31} 62 м.д.

Найдено %: С 51,46; Н 10,86; S 19,52
C₇H₁₇PS. Вычислено %: С 51,22; Н 10,37; S 19,51

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
25 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Б. Ремизов, И. Я. Курамшин и др., ДАН, 208, 1118 (1973). ² F. Seel, K. D. Velleman, Chem. Ber., 105, 406 (1972). ³ А. Б. Ремизов, И. Я. Курамшин, А. И. Фишман, ЖОХ, 43, 1431 (1973). ⁴ И. Я. Курамшин, А. А. Муратова и др., ЖОХ, 43, 1456 (1973). ⁵ Э. А. Ишмаева, Р. Д. Гареев и др., ЖОХ, 42, 73 (1972). ⁶ M. J. Aroney, L. H. L. Chia et al., J. Chem. Soc., 1964, 2948. ⁷ Э. А. Ишмаева, О. А. Раевский и др., ДАН, 197, 862 (1971). ⁸ Э. А. Ишмаева, Ф. М. Харрасова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 619. ⁹ Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Усп. хим., 40, 2174 (1971). ¹⁰ В. Д. Акамсин, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 493; 1967, 1976.