

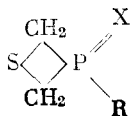
И. Х. ШАКИРОВ, Р. Р. ШАГИДУЛЛИН

**ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ  
ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 17 VII 1974)

В настоящее время отсутствуют детальные данные по колебательным спектрам четырехчленных фосфорорганических циклов. В то же время сочетание колебательной спектроскопии с расчетными методами позволяет получить ценную информацию относительно интерпретации спектров, строения молекул и природы химических связей.

Нами был изучен методами к.р. и и.к. спектроскопии ряд производных 1,3-тиафосфетанов:



1. X=O; R= а) Cl; б) OCH<sub>3</sub>.

2. X=S; R= а) Cl; б) F; в) OCH<sub>3</sub>; г) OCD<sub>3</sub>; д) OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Для проведения более полной и обоснованной интерпретации полученных спектров был выполнен расчет частот и форм нормальных колебаний молекул 1а и 2а для плоских моделей цикла. Геометрические параметры взяты в основном из (1). В качестве нулевого приближения для молекулы 2а использовались силовые постоянные метилмеркаптана (2), PSCl<sub>3</sub> (3) и (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)Cl (4). В табл. 1 на основе данного расчета приводятся отнесение наиболее характерных частот, наблюдаемых для всего ряда изученных соединений и, следовательно, специфичных для тиафосфетанового цикла, а также  $\nu_{P=X}$  и  $\nu_{P-S}$ .

Наиболее примечательным спектральным признаком тиафосфетанового цикла является наличие в к.р. спектрах интенсивной резко поляризованной линии в области 690–780 см<sup>-1</sup>, сопоставляемой нами с «пульсационным» колебанием кольца ( $\nu_{\text{в}}(\Pi)$  в табл. 1), а также интенсивных пиков поглощения в и.к. спектрах около 800 и 860 см<sup>-1</sup>. Как видно из данных табл. 1, частоты «пульсационных» колебаний соединений, содержащих тиафосфорильную серу, лежат значительно ниже, чем для циклов с P=O-группировкой. Причины такого понижения могут быть связаны с различным участием валентных координат P=S и P=O в «пульсационном» колебании, а также, возможно, с изменением конформации при переходе от 1 к 2. В связи с этим был произведен дополнительный расчет неплоских моделей молекул 1а и 2а с диэдрическим углом между плоскостями CPC и CSC, равным 148° (4) для аксиального и экваториального положения P—Cl. Матрица силовых коэффициентов для этих случаев составлялась одинаковым образом, за исключением  $K_{P=X}$ . Вычисленные и экспериментальные значения частот основных колебаний кольца, а также колебаний, связанных с P—Cl и P=X, приведены в табл. 2, из данных которой видно, что расчетные изменения частоты «пульсационных» колебаний являются недостаточными, чтобы объяснить их экспериментальное различие для 1а и 2а, несмотря на то что доля участия связей P=X в «пульсационных» колебаниях этих молекул неодинакова. При дальнейшем расчете частот и форм нормальных колебаний молекулы 1а первона-

Частоты, характеризующие цикл, а также  $\nu_{P-X}$  и  $\nu_{P-Cl}$  изученных соединений

Номер соединения														Отнесение *
1а		1б		2а		2б		2в		2г		2д		
и.-к.	к.р.	и.-к.	к.р.	и.-к.	к.р.	и.-к.	к.р.	и.-к.	к.р.	и.-к.	к.р.	и.-к.	к.р.	
870	865 сл р	865	865 с р	860	861 с р	875	877 с р	865	865 с р	858	850 с р	850	850 с р	$\nu_{SC}^s + \nu_{PC}^s + \delta_{PCS}$
797	—	800	800 с р	786	790 с р	793	—	800	800 с р	800	795 с р	795	794 с р	$\nu_{SC}^{as} + \nu_{PC}^{as} + \delta_{PCS}$
780	772	735	735 о.с р	712	713 с р	710	709 с р	695	695 о.с р	690	690 с р	685	694 о.с р	$\nu_{PC}^s + \nu_{SC}^s + (\nu_{P=S})^{**}$
655	667	665	667 с р	675	673 с р	670	668 с р	675	673 с р	670	670 с р	—	670 с р	$\nu_{PC}^{as} + \nu_{SC}^{as}$
—	427	408	408 сл р	—	373 с р	407	404 с р	445	443 с р	435	431 с р	—	390 с р	$\delta_{PCS} + \delta_{CPC} + \delta_{CSC}$
1265	1265 с р	1250	1250 о.с р	633	630 с р	623	623 с р	615	615 с р	612	610 с р	620	620 с р	$\nu_{P=O} (\nu_{P=S} + \delta_{CSC})$
505	500 с р	485	485 с р	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\nu_{P-Cl} + \delta_{X=PCl} + \delta_{CPCl}$

Примечание. Под цифрами приведены интенсивности и поляризации полос; о.с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая; р — поляризованная и др — деполаризованная относительно плоскости симметрии  $C_s$ .

\* В скобках указано отнесение для 2а.

\*\* «Пульсационные» колебания кольца  $\nu_K$  (II).

Таблица 2

Частоты, рассчитанные для различных конформаций молекул 1а и 2а

$SC_2H_4P(S)Cl$					$SC_2H_4P(O)Cl$					Отнесение
эксперимент		плоская модель	неплоская модель		эксперимент		плоская модель	P-Cl акс.	P-Cl экватор.	
симметрия	$\nu$ (см <sup>-1</sup> )		P-Cl акс.	P-Cl экватор.	симметрия	$\nu$ (см <sup>-1</sup> )				
A'	373	379	376	368	A'	427	411	412	389	$\delta_{PCS} + \delta_{CSC}$
A''	673	669	660	654	A''	667	667	658	654	$\nu_{PC}^{as} + \nu_{SC}^{as}$
A'	713	729	733	722	A'	772	727	730	720	$\nu_{PC}^s + \nu_{SC}^s$
A''	786	777	770	765	A''	797	780	775	766	$\nu_{SC}^{as} + \nu_{PC}^{as} + \delta_{PCS}$
A'	860	858	862	862	A'	865	858	863	802	$\nu_{SC}^s + \nu_{PC}^s + \delta_{PCS}$
A'	633	643	651	628	A'	1256	1260	1258	1266	$\nu_{P=X}$
A'	485	491	482	515	A'	505	521	517	518	$\nu_{P-Cl}$
A''	268	268	267	243	A''	348	364	337	365	$\delta_{CP=X}$
A''	198	200	201	185	A''	228	200	200	186	$\delta_{CPCl}$

Колебания  
кольца

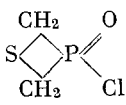
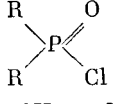
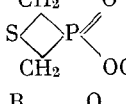
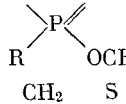
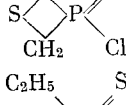
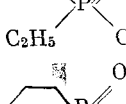
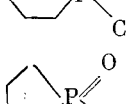
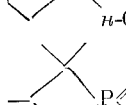
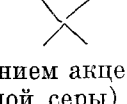
чально взятое из молекулы 2а силовое поле, с целью согласования экспериментальных и рассчитанных частот, несколько варьировалось, причем силовые константы связей, непосредственно примыкающих к атому фосфора, пришлось повысить в среднем на 10%. Поэтому основной причиной вышеотмеченного различия в  $\nu_{\text{P=O}}$  для 1 и 2 следует полагать отличие силовых полей рассматриваемых молекул.

Важно было выяснить наличие в данных соединениях конформационного равновесия, связанного с инверсией атома фосфора. Для этого были получены спектры веществ в широком интервале температур для разных агрегатных состояний. Соединение 1а было исследовано в кристаллическом состоянии при температуре +20° С и в расплавленном при +120°, к.р. и и.к. спектры 2а получали при +50° и -173° для жидкого и кристаллического состояний соответственно. В спектрах этих соединений не было замечено никаких признаков, говорящих о наличии в смеси поворотных изомеров. В работе (1) соединение 1а в газовой фазе было обнаружено в виде двух конформеров, которые отличаются различным положением связи P—Cl. Однако, как показывает наш расчет, частоты, связанные с экзоциклическими связями и их углами, довольно чувствительны к смене конформации (табл. 2). Такая разница могла бы быть обнаружена в нашем случае экспериментально и отразилась бы в спектрах набором «лишних» частот и перераспределением интенсивностей с температурой, чего, как уже отмечалось, не наблюдалось.

Исследование разбавленных растворов соединений 1а, б; 2а, в в  $\text{CCl}_4$  с добавками фенола показало, что в области  $\nu_{\text{OH}}$  наблюдается сдвинутое по отношению к свободному фенольному гидроксилу поглощение, свидетельствующее об образовании ассоциатов с водородной связью (5). Сравнение величин сдвигов  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  циклических с аналогичными по ближайшему окружению атома фосфора нециклическими системами (табл. 3) свидетельствует о том, что природа экзоциклической связи P=X при наличии напряжения в цикле несколько изменена по сравнению с обычной, не входящей в цикл. При этом наряду с падением акценторной способности фосфорильного кислорода (тиофосфорильной серы) наблюдается также рост частоты  $\nu_{\text{P=O}}$  (5). Это увеличение может быть связано с изменением как кинематических взаимодействий, вследствие различных углов при атоме фосфора для циклических и ациклических соединений, так и с изменением природы P=O-связи. Известно, что увеличение карбонильной частоты  $\nu_{\text{C=O}}$  при переходе от шестичленных циклов к циклам меньших размеров может быть объяснено увеличением воздействия связей C—C на C—O-ко-

Таблица 3

Значения  $\nu_{\text{P=O}}$  и  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  для некоторых циклических и ациклических соединений

Соединение	$\nu_{\text{P=O}}$	$\Delta\nu_{\text{OH}}$ фенола в тройной смеси в $\text{CCl}_4$
	1256	201
	1215	300 (7)
	1250	
	1220	(6)
		131
		211
	1201	450 (7)
	1204	450 (7)
	1238	310 (7)

Частоты, полученные при расчете соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{POCl}$  для различных углов  $\text{CPC}$ 

Эксперимент (14)		Расчет				
$\nu$ (см <sup>-1</sup> )	поляризация	$\angle \text{CPC} = 90^\circ$	$\angle \text{CPC} = 101^\circ$ *	$\angle \text{CPC} = 110^\circ$	симметрия	отнесение
234	dp	241	245	247	A'	$\delta_{\text{CPCl}}$
297	p	290	284	278	A'	$\delta_{\text{CPCl}} + \delta_{\text{CPC}}$
335	p	327	338	346	A'	$\delta_{\text{CPCl}} + \delta_{\text{O=PCl}}$
379	dp	369	361	358	A'	$\delta_{\text{O=PCl}} + \delta_{\text{O=P-C}}$
		380	386	389	A''	$\delta_{\text{O=P-C}}$
488	p	499	492	486	A'	$\nu_{\text{P-Cl}} + \delta_{\text{O=P-C}} + \delta_{\text{CPCl}}$
700	p	726	707	693	A'	$\nu_{\text{PC}}^s$
760	dp	717	740	752	A''	$\nu_{\text{PC}}^{as}$
1243	p	1242	1239	1236	A'	$\nu_{\text{P=O}}$

\* Для данного угла рассчитанные частоты согласовывались с экспериментальными.

левание без какого-либо изменения силовой постоянной  $\text{C}=\text{O}$  (8). Для фосфорсодержащих циклов такие данные отсутствуют, хотя в литературе упоминается, что переход от шести- к пятичленным циклическим системам не влечет изменения частоты  $\nu_{\text{P=O}}$ , что связывают с барьерным эффектом более тяжелого, чем углерод, атома фосфора (8). Однако структурные данные по пяти- и шестичленным циклам свидетельствуют о небольшом различии в их напряжениях (9, 10). Более напряженные фосфорные циклы в поднятом аспекте не рассматривались.

Чтобы проследить, как изменение кинематических взаимодействий сказывается на  $\nu_{\text{P=O}}$ , нами выполнен расчет соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{POCl}$  при различных углах  $\text{CPC}$ . Были взяты углы  $90^\circ$ ,  $101^\circ$ ,  $110^\circ$ . При этом другие углы молекулы также были подвержены изменению, и их значения брались на основе анализа электронографических и рентгеновских данных для четырех- и пятичленных циклов (11-13). Группы  $\text{CH}_3$  при расчете были заменены точечными массами. Экспериментальные и вычисленные частоты представлены в табл. 4, из данных которой видно, что изменение угла  $\text{CPC}$  на  $20^\circ$  практически не повлияло на значение частоты  $\nu_{\text{P=O}}$ . Отсюда следует, что в данных системах рост эвасциклической  $\nu_{\text{P=O}}$  не может быть объяснен одними кинематическими факторами, а связан с некоторым изменением природы  $\text{P}=\text{C}$ -связи. Отмеченное различие между карбонильной и фосфорильной группировками, очевидно, связано с различной гибридизацией атомов  $\text{C}$  и  $\text{P}$ , входящих в них.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору В. Т. Александяну за обсуждение данной работы и ценные замечания, а также И. М. Шермергорну и Э. Х. Мухаметзяновой за предоставленные образцы.

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

Получено  
17 VII 1974

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ДАН, т. 200, 882 (1971). 2 С. И. Рыскина, ИФХ, т. 22, 420 (1948). 3 Л. С. Малиц, Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Оптика и спектроскопия, т. 6, 589 (1959). 4 А. Ф. Васильев, Журн. прикл. спектроскоп., т. 5, 524 (1936). 5 Р. Р. Шагидуллин, И. Х. Шакиров, Э. А. Тукаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 458. 6 I. C. Thomas, R. A. Chittenden, Spectrochim. acta, v. 20, 467 (1954). 7 С. Alvarez, P. Albritsen, Acta chem. scand., v. 22, 1866 (1968). 8 Л. Беллами, Новые данные по и.к. спектрам сложных молекул, М., 1971. 9 В. А. Наумов, В. Н. Семашко и др., ЖСХ, № 5, 787 (1973). 10 Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Усп. хим., № 12, 524 (1972). 11 M. Ul-Haque, J. Chem. Soc. B, 1970, 934. 12 F. Alver, H. M. Kjøge, Acta chem. scand., v. 23, 1101 (1969). 13 В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ЖСХ, т. 11, 979 (1970). 14 J. R. Durig, D. W. Wertz, B. R. Mitchell, J. Phys. Chem., v. 12, 3815 (1967).