

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И КОНФОРМАЦИИ ФОСФОР- И МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А. Б. Ремизов, Р. Р. Шахидуллин, Д. Ф. Фазлиев и Т. Г. Маннафов

С целью получения данных о строении циклических фосфитов и арсинитов в области $100\div 3600\text{ см}^{-1}$ получены ИК спектры жидких и газообразных триметиленхлорфосфита (I) и триметиленхлорарсинита (II). Показано, что соединения (I) и (II) находятся преимущественно в одной конфигурации. Проведенный расчет частот и форм нормальных колебаний *a*- и *e*-конформаций (I) и сравнение результата расчета с экспериментом позволили установить, что (I) и (II) в газовой фазе находятся в *e*-конформации.

Вопрос о строении шестичленных циклических фосфитов рассматривался в ряде работ [1-9]. Авторы цитируемых работ приходят к единому мнению относительно конформации шестичленного кольца — во всех изученных соединениях реализуется конформация кресла. Однако положение заместителя при атоме фосфора определяется различным образом: в работе [4] (метод ЯМР) и [7, 8] (метод дипольных моментов и эффект

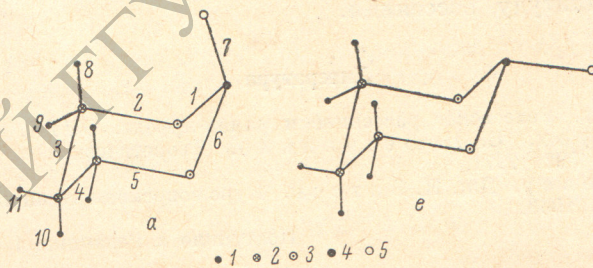


Рис. 1. *a*- и *e*-конформации триметиленхлорфосфита и арсинита.

Обозначения атомов: 1 — H, 2 — C, 3 — O, 4 — P, 5 — Cl.

Керра) принимается экваториальное положение заместителя, а в работах [2, 8] (метод ЯМР) и [9] (электронографическое исследование паров) указывается на аксиальное положение заместителя. С целью получения дополнительных данных о строении циклических фосфитов и арсинитов нами исследованы колебательные спектры триметиленхлорфосфита (I) и триметиленхлорарсинита (II). Строение (I) и (II), основываясь на вышеизложенном, можно представить двумя наиболее вероятными моделями (рис. 1); в обеих моделях кольцо имеет конформацию кресла, а различие *a*- и *e*-конформаций обусловлено различным положением атома Cl относительно цикла. Принципиально возможно наличие конформационного равновесия ($a \rightleftharpoons e$).

Были получены ИК спектры ($100\div 3600\text{ см}^{-1}$) жидких и газообразных I и II, а также спектры растворов в растворителях различной полярности (от CS_2 до CH_3CN). Исследовалось влияние температуры на ИК спектры жидких (I) и (II) в интервале $+20\div -170^\circ\text{C}$ (рис. 2, 3). ИК спектры снимались на спектрометрах UR-20 и FIS-21, спектры RP — на ДФС-12.

Сопоставление ИК спектров (I) и (II) в различных агрегатных состояниях (рис. 2, 3), в растворителях различной полярности, а также сравнение ИК спектров жидкостей при различных температурах позволяет заключить, что соединения (I) и (II) находятся преимущественно в одной конформации. Изменений, которые могут быть объяснены наличием конформационного равновесия, не наблюдается.

Для получения более полной и обоснованной интерпретации экспериментального материала был выполнен расчет частот и форм нормальных колебаний *a*- и *e*-конформаций (I). Расчет проводился по методике [10], использованные геометрические параметры близки к приводимым в [11]. В качестве нулевого приближения силового поля использовались силовые

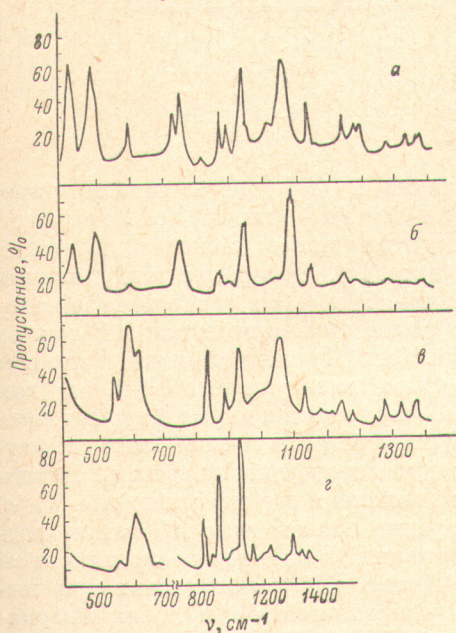


Рис. 2. Инфракрасные спектры триметилхлорфосфина (*a* — жидкость, *б* — газ) и триметилхлорарсинита (*в* — жидкость, *г* — газ).

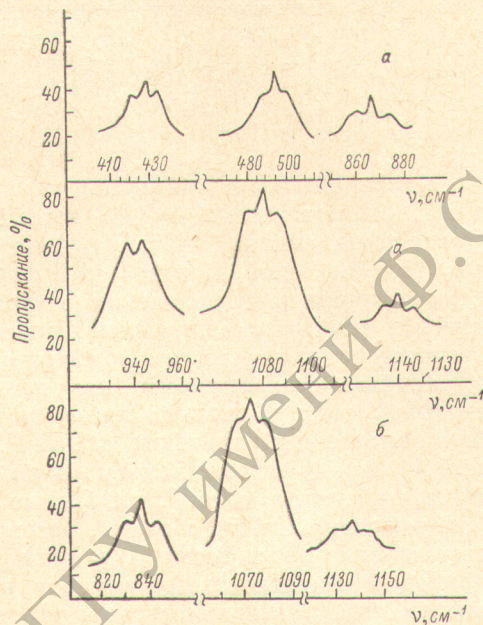


Рис. 3. Контуры ИК поглощения газов. *a* — триметилхлорфосфит, *б* — триметилхлорарсинит.

постоянные триметиленсульфита [12] и POCl_3 [13]. Вековые уравнения решались на ЭВМ. Силовое поле варьировалось с целью улучшения согласия между вычисленными и наблюдаемыми частотами колебаний. Получили следующие значения силовых постоянных: $K_1=K_2=K_3=6.0$; $K_7=3.6$; $K_8=8.34$; $K_{10}=7.84$; $K_{12}=1.1$; $K_{23}=K_{34}=K_{16}=K_{17}=1.0$; $K_{28}=K_{38}=0.8$; $K_{3,10}=0.92$; $K_{89}=0.71$; $H_9=H_8=H_2^2=H_1^3=0.05$; $H_7=0.45$; $H_6=0$; $H_4^3=0.45$; $A_2^{32}=A_3^{32}=A_3^{34}=A_3^{38}=A_1^{16}=A_1^{12}=A_1^{17}=0.43$; $a=0.35$; $A_7^{17}=0.35$; $A_2^{28}=0.50$; $A_2^{21}=0.80$; $I_{28}^{28}=I_{39}^{38}=I_{311}^{311}=0.35$; $I_{17}^{17}=I_{17}^{18}=-0.10$; $I_{17}^{12}=-0.02$ (*a*-форма); $I_{17}^{12}=0.12$ (*e*-форма); $I_{21}^{28}=-0.02$; $I_{21}^{29}=0.12$; $I_{311}^{38}=-0.02$; $I_{310}^{38}=0.12$ (в ед. 10^6 см^{-2} , обозначения по [14], индексы по рис. 1). Этот набор силовых постоянных следует рассматривать как один из возможных, хотя значения отдельных силовых постоянных вполне однозначны, например, K_7 . Используя данные расчетов, а также поляризуемости линий *KP* и вид контуров ИК полос газов, возможно интерпретировать колебательные спектры (I) и (II). Так, происходит «перемешивание» валентных колебаний P—Cl и скелетных колебаний ($400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$), характеристичность так называемых валентных колебаний P—O ($723\text{--}755 \text{ см}^{-1}$) невысока и т. д.

Для определения реализующейся конформации (I) и (II) мы провели анализ контуров ИК полос газов. Экспериментально наблюдаемые контуры полос (рис. 3, спектральная ширина щели 1.5 см^{-1} в области 900 см^{-1}), а именно, величины $\Delta\nu(PR)=\nu_P-\nu_R$, были сопоставлены с вычисленными величинами $\Delta\nu(PR)$. Вычисления проводились по методике работ [15, 16].

Молекулы *a*- и *e*-конформаций (I) и (II) относятся к асимметричным волчкам, вычислялись параметры волчков и ориентации осей инерции относительно молекулы. Для всех моделей оси инерции *A* и *C* лежат в плоскости симметрии молекулы, так что ИК полосы типа симметрии *A'* относятся в общем случае к гибридному типу *AC*, а полосы типа симметрии *A''* относятся к типу *B*. Получили следующие значения параметров волчков и вычисленных величин $\Delta\nu(PR)$ *a*- и *e*-конформаций (I) (II) ($\Delta\nu$ в обратных сантиметрах).

Молекула	α	ρ^*	$\Delta\nu(A)$	$\Delta\alpha(C)$	$\Delta\nu(B)$	$\Delta\nu(P-Cl)$
I (<i>a</i>)	-0.48	0.63	13.6	18.1	15.1	16.4
I (<i>e</i>)	-0.88	2.29	10.3	15.5	8.4	12.7
II (<i>a</i>)	-0.87	0.59	13.2	17.0	17.0	—
II (<i>e</i>)	-0.88	1.59	10.2	15.4	8.0	—

Максимальные и минимальные значения $\Delta\nu(PR)$ полос типа *A'* определяются величинами $\Delta\nu(PR)$ (тип *C*) и $\Delta\nu(PR)$ (тип *A*) (см. таблицу). Экспериментальные значения $\Delta\nu(PR)$ этих полос лежат в пределах $11 \div 13.5$ см^{-1} для (I) и $10 \div 12.5$ см^{-1} для (II). Сравнение этих величин с вычисленными позволяет заключить, что (I) и (II) в газовой фазе находятся в *e*-конформации. Относительно полос типа симметрии *A''* можно заметить следующее: для *a*-конформаций (I) и (II) следует ожидать полосы с четырьмя максимумами (как для триметиленсульфита [17]), а для *e*-конформаций должны наблюдаться полосы только с двумя максимумами (что связано с увеличением ρ^*). В ИК спектре (I) к полосе типа симметрии *A''* можно отнести полосу 942 см^{-1} , для которой наблюдается 2 максимума, причем $\Delta\nu=6$ см^{-1} , что близко к вычисленному значению для (I) (*e*) (см. таблицу). Таким образом, рассмотрение полосы типа *A''* также подтверждает существование (I) в *e*-конформации. Возможен несколько иной подход к теоретическому анализу контуров ИК полос газов: при вычислениях $\Delta\nu(PR)$ попытаться учесть направление $\partial\mu/\partial Q$. Для высокохарактеристичных валентных колебаний $\nu(X-Y)$ можно считать, что направление $\partial\mu/\partial Q$ совпадает с направлением связи $X-Y$ [17, 18]. Следовательно, желательно выбрать в ИК спектрах (I) и (II) такие полосы, которые относились бы к высокохарактеристичным валентным колебаниям и имели бы хорошо выраженный контур в ИК спектре газа. С этой точки зрения, в ИК спектре газа (I) наиболее подходящей является полоса валентных колебаний $P-Cl$ 495 см^{-1} . Хотя, как показывает расчет, характеристичность этого колебания не очень высока, с некоторым приближением можно считать, что направление $\partial\mu/\partial Q$ при этом колебании совпадает с направлением связи $P-Cl$. Зная ориентацию осей инерции относительно молекулы, находим угол между осью *A* (или *C*) и связью $P-Cl$ для *a*- и *e*-конформаций (I). Используя значение этого угла, по [16] возможно определить $\Delta\nu(PR)$ полосы 495 см^{-1} как гибридной полосы типа *AC*, эти значения приведены в таблице. Экспериментально наблюдаемое значение $\Delta\nu(PR)=12$ см^{-1} полосы 495 см^{-1} соответствует *e*-конформации. Следовательно, и при таком подходе к анализу контура полосы мы получили аналогичный с вышеизложенным вывод о конформации (I).

Литература

- [1] А. В. Богатский, Ю. Ю. Самитов, А. А. Колесник. ЖОХ, 37, 960, 1967.
- [2] I. H. Hargis, W. G. Bentrude. Tetrahedron Letters, 5365, 1968.
- [3] D. W. White, G. K. Mc Ewen, I. G. Verkad. Tetrahedron Letters, 5369, 1968.
- [4] D. Gadnaire, I. B. Robert, I. Verrier. Bull. Soc. Chim. France, 2392, 1968.
- [5] I. P. Albrand, D. Gadnaire, I. B. Robert, M. Haemers. Bull. Soc. Chim. France, 3496, 1969.

- [6] Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова. ДАН СССР, 195, 835, 1970.
- [7] Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон. Изв. АН СССР, сер. хим. 1972.
- [8] D. W. White, R. D. Bertrand, G. K. McEwen, I. G. Verkade. J. Am. Chem. Soc., 92, 7125, 1970.
- [9] В. А. Наумов, Н. М. Зарипов. ЖСХ, 13, 1972.
- [10] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Гостехиздат, М.—Л., 1949.
- [11] Н. М. Зарипов. Автореф. канд. дисс., Казань, 1971.
- [12] А. Б. Ремизов. Ж. прикл. спектр., 14, 425, 1971.
- [13] Л. С. Маянц, Е. М. Попов, М. И. Кабачник. Опт. и спектр., 7, 170, 1959.
- [14] Л. А. Грибов. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, 1965.
- [15] W. A. Seth-Paul, G. Dijkstra. Spectrochim. Acta, 23A, 2861, 1967.
- [16] W. A. Seth-Paul, H. De Meuer. J. Molec. Struct., 3, 11, 1969.
- [17] А. Б. Ремизов. ЖСХ, 12, 1101, 1971.
- [18] А. Б. Ремизов, Р. И. Козлова. Матер. XVII Всесоюз. съезда по спектроскопии (молекулярная спектроскопия), Минск, 1971.

Поступило в Редакцию 8 октября 1971 г.