

А. Б. РЕМИЗОВ, И. Я. КУРАМШИН, А. В. АГАНОВ, Г. Г. БУТЕНКО

**ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ И ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ
ВОКРУГ СВЯЗИ $P-O$, $P-S$ И $P-C$ В $CH_3XP(=Y)(CH_3)_2$
И $CH_3SP(=Y)(C_2H_5)_2$ ($X, Y = O, S$)**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 28 VI 1972)

Изучение закономерностей внутримолекулярного вращения и конформационной изомерии становится в последнее время одной из центральных проблем теории химического строения. Однако единственной реальной возможностью подхода к этой проблеме пока является накопление и анализ экспериментального материала (¹). Из колебательных спектров соединений $CH_3XP(=Y)Cl_2$ ($X, Y = O, S$) следует, что в парах, жидкости и растворах присутствует по крайней мере 2 конформера (¹), обусловленных внутренним вращением относительно связи $P-X$. С целью изучения влияния природы заместителя при атоме P на характер внутреннего вращения относительно связи $P-X$, мы исследовали и.к. спектры, спектры п.м.р. и дипольные моменты (д.м.) O -метилдиметилфосфината (I), его тионного (II) и тиольного (III) аналогов $[CH_3XP(=Y)(CH_3)_2, X, Y = O, S]$ и S -метилдиэтилтио-(IV)- и дитио-(V)-фосфинатов $[CH_3SP(=Y)(C_2H_5)_2, Y = O, S]$.

И.к. спектры снимались на спектрометре UR-20 ($400-3600\text{ см}^{-1}$), получены спектры соединений I-V в газообразном, жидком и твердом состоянии, а также в растворах в растворителях различной полярности (рис. 1, 2). Изучалось влияние температуры на и.к. спектры жидкостей и растворов. Сопоставление спектров (рис. 1) позволяет заключить, что признаков присутствия более чем одной конформации соединений I-III нет: спектры относительно просты, те полосы, которые имели дублетный характер в случае $CH_3XP(=Y)Cl_2$, в спектрах соединений I-III одиночные и симметричные, при переходе жидкость - поликристаллическая фаза не происходит «вымораживания» полос, вид и.к. спектров растворов не зависит от полярности растворителя. Контуры полос и.к. спектров газообразного состояния соединений I и II (рис. 1, I, II) просты и симметричны, различаются ветви P, Q, R . Можно заключить, что соединения I-III находятся преимущественно в одной конформации. Этот вывод подтверждается исследованием температурной зависимости спектров п.м.р. соединений II и III. Спектры п.м.р. получены на спектрометре «Varian» HA-100D в растворе в CCl_4 с добавлением C_6H_{12} для контроля температурной зависимости стандартов. Стабилизация осуществлялась по линии TMS или CH_2Cl_2 (поочередно). В спектре п.м.р. соединения II $\delta_{PCH_3} = 1,78\text{ м.д.}$, $^3J_{PCH_3} = 13,2\text{ гц}$, $\delta_{POCH_3} = 3,62\text{ м.д.}$, $^3J_{POCH_3} = 13,9\text{ гц}$, в спектре п.м.р. соединения III $\delta_{PCH_3} = 1,73\text{ м.д.}$, $^3J_{PCH_3} = 13,1\text{ гц}$, $\delta_{PSCH_3} = 2,30\text{ м.д.}$, $^3J_{PSCH_3} = 11,0\text{ гц}$. В интервале температур $-20 \div +80^\circ\text{C}$ не наблюдается такой зависимости спектров п.м.р. от температуры, которая говорила бы о заметном присутствии второй конформации.

Дипольный момент соединения II в разбавленном растворе в CCl_4 $\mu = 3,7\text{ D}$, соединения I имеет значение $3,19\text{ D}$ (²). Используя данные работ (^{1, 3, 4}), по аддитивной векторной схеме рассчитаны д.м. цис (1)-, гош (2)- и транс (3)-конформаций соединения I ($3,34; 3,97$ и $5,12\text{ D}$ соот-

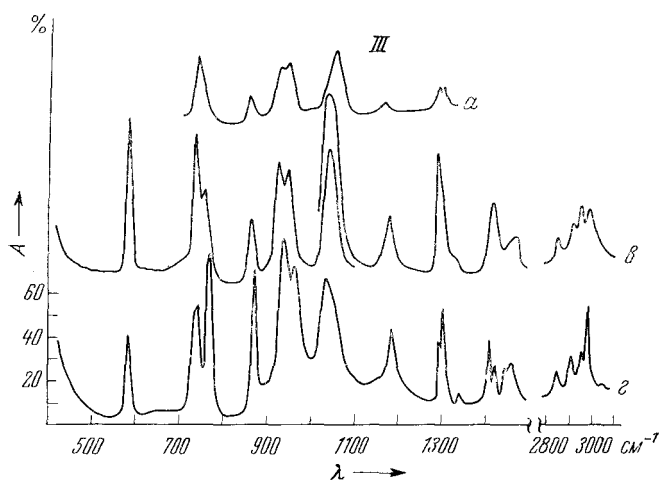
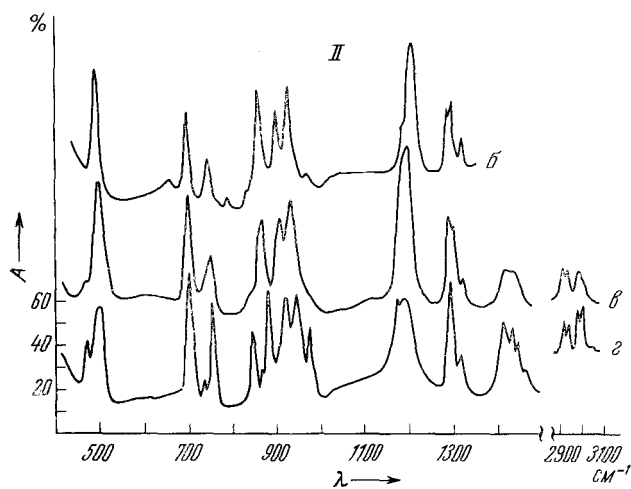
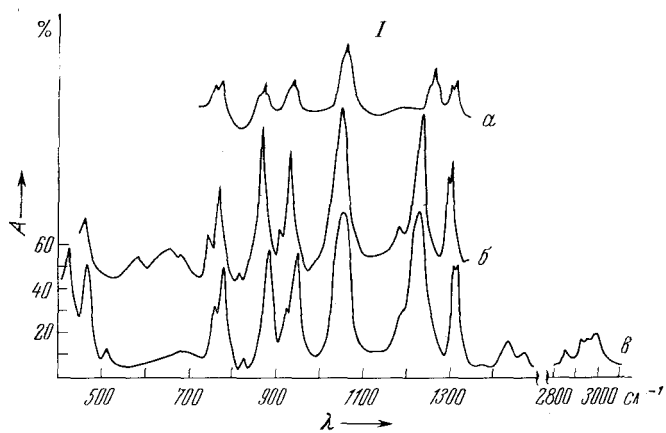
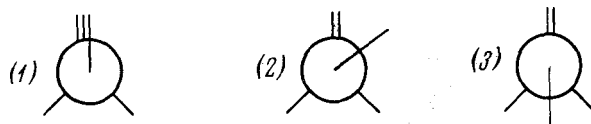


Рис. 1. И.-к. спектры $\text{CH}_3\text{OP}(=\text{O})(\text{CH}_3)_2$ (I), $\text{CH}_3\text{OP}(=\text{S}) \cdot (\text{CH}_3)_2$ (II), $\text{CH}_3\text{SP}(=\text{O})(\text{CH}_3)_2$ (III). *a* — газ, *б* — раствор в CS_2 , *ε* — жидкость, *з* — твердое

ветственно) и соединения II (3,16; 3,80 и 4,85 D соответственно)



Сравнение вычисленных и наблюдаемых д.м. дает возможность предположить, что соединение I находится в дис-, а соединение II в гош-конформации.

Стабилизация одной конформации при переходе от $\text{CH}_3\text{XP}(=\text{Y})\text{Cl}_2$ к соединениям I–III вызвана, по-видимому, преимущественно эффектами

перераспределения электронной плотности при замене хлора на метильную группу. Некоторое различие конформаций I (дис) и II (гош) может быть связано с большим размером атома серы (по сравнению с атомом кислорода). Если это действительно так, то конформация соединений I–III определяется преимущественно взаимодействием метоксильной и фосфорильной (тиофосфорильной) групп.

В и.-к. спектре соединений IV и V наблюдается «вымораживание» ряда полос при кристаллизации (рис. 2, отмечено звездочкой). Мы считаем, что это связано с наличием в жидкой фазе указанных со-

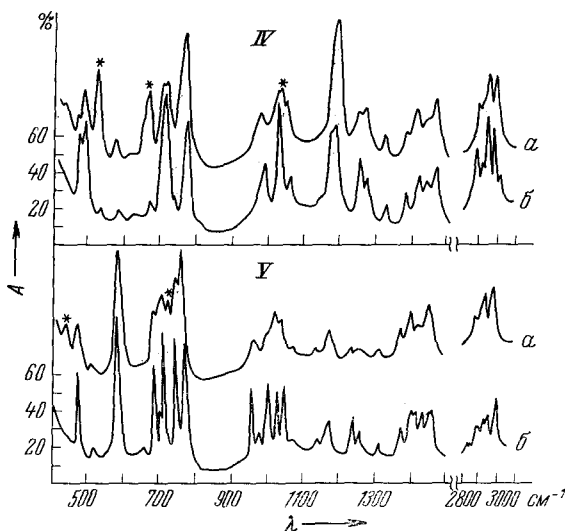


Рис. 2. И.-к. спектры $\text{CH}_3\text{SP}(=\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV) и $\text{CH}_3\text{SP}(=\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (V); а — жидкость, б — твердое

единений по крайней мере двух конформеров, обусловленных вращением относительно связи Р—С. И.-к. спектр раствора соединения IV в CHCl_3 практически не меняется при охлаждении до -60° , что говорит о примерно равном соотношении конформеров⁽⁵⁾. Следует отметить, что вращение вокруг связи Р—С сохраняется в весьма широком ряду соединений⁽¹⁾.

Исследованные соединения имели следующие константы: I — т. кип. $78^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4232; II — т. кип. $62^\circ/7$ мм, n_D^{20} 1,5062, d_4^{20} 1,0867; III — т. кип. $106^\circ/12$ мм, т. пл. 40° ; IV — т. кип. $93^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5024, d_4^{20} 1,0766; V — т. кип. $71^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5669, d_4^{20} 1,0816.

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

Поступило
16 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Усп. хим., 40, 2174 (1971). ² О. А. Раевский, Р. Р. Шагидуллин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1725. ³ Т. L. Brown, J. Y. Verkade, T. S. Piper, J. Phys. Chem., 65, 2051 (1961). ⁴ Э. А. Ишмаева, М. А. Пудовик и др., ДАН, 196, 630 (1971). ⁵ Н. Шепард, в сборн. Успехи спектроскопии, ИЛ, 1963.