

Э. А. ИШМАЕВА, Ф. М. ХАРРАСОВА, А. Б. РЕМИЗОВ,  
член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК

### КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ О,О-ДИАЛКИЛТРИХЛОРМЕТИЛФОСФОНАТОВ

Конформационная изомерия О,О-диалкилалкилфосфонатов с использованием дипольных моментов и и.-к. спектроскопии исследовалась в работах (<sup>1, 2</sup>). Представляет интерес изучение влияния на структуру молекул такого типа соединений изменение объема и полярности заместителей у атома фосфора. Необходимо также заметить, что, хотя в работах (<sup>1, 2</sup>) сделаны в принципе близкие выводы, полностью они не согласуются. Можно было надеяться, что изменение направления диполя заместителя у фосфора сделает возможным получение однозначных выводов при сравнении экспериментальных дипольных моментов с вычисленными для различных возможных конформеров.

Мы исследовали конформационное строение ряда О,О-диалкилтрихлорметилфосфонатов (синтез их будет описан в специальной статье). В ряде работ (<sup>3, 4</sup>) показано, что при вращении вокруг связей фосфора энергетически выгодными являются шахматные конформации, т. е. в данном случае гош- ( $g_1, g_2$ ) и транс- ( $t$ ) ориентации фосфорильной и алкоксильной групп (см. рис. 1). Для молекулы с двумя геминальными нерегулярными заместителями возможны следующие пространственные структуры:  $g_1g_1, g_1g_2, tg_1, tg_2, tt$  и  $g_2g_2$ ; две последние структуры дестабилизируются 1,3-параллельным взаимодействием (<sup>5</sup>) и должны быть исключены из рассмотрения. Были изучены и.-к. спектры диметилового эфира трихлорметилфосфоновой кислоты (I) в жидком состоянии и в растворах  $CCl_4$  и ацетонитрила (область  $400-3600\text{ см}^{-1}$ , спектрометр UR-20). Исследовалось влияние температуры на спектры жидкости в интервале температур  $22-170^\circ\text{ C}$ . В спектре жидкости можно выделить следующие пары полос, относительные интенсивности которых зависят от температуры и полярности среды:  $475\text{ сл.}-495\text{ ср.}, 540\text{ с.}-560\text{ с.}, 850\text{ ср.}-908\text{ ср.}$ . С понижением температуры в спектре жидкости убывают интенсивности полос  $475, 540$  и  $850\text{ см}^{-1}$ . При переходе от раствора в  $CCl_4$  к раствору в  $CH_3CN$  интенсивности полос  $475, 540$  и  $850\text{ см}^{-1}$  незначительно возрастают. Эти данные позволяют сделать вывод, что в жидкости и растворах I имеет место динамическое равновесие двух поворотных изомеров, причем различие полярностей этих изомеров мало. К менее полярному изомеру относятся полосы  $495, 560$  и  $908\text{ см}^{-1}$ , к более полярному  $475, 540$  и  $850\text{ см}^{-1}$ . Температурная зависимость спектров показывает, что в жидкости и растворе  $CCl_4$  более стабилен менее полярный изомер. Вид зависимости относительной интенсивности указанных полос от температуры соответствует величине  $\Delta H$  порядка  $0,7\text{ ккал/мол}$  (<sup>6</sup>). Поскольку при такой величине  $\Delta H$  интенсивности полос обоих изомеров отличаются незначительно, можно предположить, что эти изомеры имеют различные статистические веса, т. е. различную симметрию. Таким образом, полагая величины  $\Delta H \approx 0,7\text{ ккал/мол}$  и отношение статистических весов равным 2, можно оценить содержание поворотных изомеров как  $60:40$  (<sup>7</sup>).

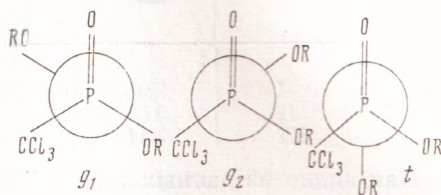


Рис. 1

Для идентификации поворотных изомеров мы определили дипольные моменты соединения I, а также O,O-диэтил- (II) и O,O-дипропил- (III) трихлорметилфосфонатов в  $CCl_4$  при  $25^\circ$  аналогично (8) и сравнили их с рассчитанными по аддитивной схеме для возможных конформаций. При расчете использовались валентные углы и моменты связей P—O и P=O, приведенные в работе (8). Групповой момент  $CN_3-O$  приведен в работе (9), групповой момент  $C_2H_5-O$  (1,04D) вычислен из экспериментального дипольного момента диэтилового эфира (10), групповой момент  $C_3H_7-O$  (0,96D) вычислен из экспериментального дипольного момента дипропилового эфира (10). Групповой момент  $C-Cl_3$  (1,26D) вычислен из экспериментально дипольного момента 1,1,1-трихлорэтана (среднее значение 1,54D (10)), момент  $C_{sp^3}-P$ -связи равен 0,81D. В табл. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные дипольные моменты O,O-диалкилтрихлорметилфосфонатов.

Таблица 1

Соединение	$\mu_{\text{эксп}}, D$	$\mu_{\text{выч}}, D$			
		$g_1g_1$	$g_1g_2$	$tg_1$	$tg_2$
I	2,94	2,64	3,35	4,13	4,57
II	3,03	2,68	3,33	4,08	4,50
III	3,11	2,72	3,31	4,01	4,40

Как видно из данных табл. 1, экспериментальные дипольные моменты исследованных соединений однозначно указывают на участие в равновесии  $g_1g_1$ -формы и в принципе могут соответствовать смеси ее и  $g_1g_2$ -формы с содержанием первой для I 60%, для II 50%, для III 40% или одного из  $tg$ -конформеров [ $tg_1$  I 17%, II 20%, III 26%;  $tg_2$  I 12%, II 15%, III 20%]. Имея в виду закономерности вращения вокруг связи P—O (3, 4), следует предположить, что, вероятно всего, в равновесии находятся формы с гош-ориентированными алкоксильными группами. Сравнение данных и.к. спектров и дипольных моментов I позволяет сделать выбор в пользу равновесия  $g_1g_1 \rightleftharpoons g_1g_2$ : содержание  $g_1g_1$ -формы в обоих случаях совпадает, тогда как для  $g_1g_1 \rightleftharpoons tg$  из данных по дипольным моментам оно достигало бы 83–88%. Различие дипольных моментов  $g_1g_1$ - и  $g_1g_2$ -форм мало и симметрия этих конформеров различна, что соответствует выводу из и.к. спектров. Близость дипольных моментов всех исследованных фосфонатов указывает на то, что и для соединений II и III должно быть принято конформационное равновесие того же типа. Положение его незначительно зависит от величины радикала. Таким образом, O,O-диалкилтрихлорметилфосфонаты существуют в виде смеси двух конформеров с гош<sub>1</sub>-гош<sub>1</sub> и гош<sub>1</sub>-гош<sub>2</sub> расположенными алкилоксильными и фосфорильной группой. Интересно отметить, что изменение полярности заместителя у атома фосфора, как мы и предполагали, позволило однозначно установить положение конформационного равновесия в исследованных соединениях.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина  
Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
22 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 О. А. Раевский, Ф. Г. Халилов, Т. А. Зябликова, Изв. АН СССР, сер. хим., т. 1972, 348. 2 В. И. Каголиченко, Ю. П. Егоров и др., ЖОХ, т. 43, 2490 (1973). 3 О. Eхner, L. Almasi, L. Paskucz, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 38, 677 (1973). 4 Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1964. 5 А. В. Детрстер, К. Price, N. Sheppard, Spectrochim. acta, v. 25A, 1381 (1969). 6 Н. Шеннаод, В сборн. Успехи спектроскопии, ИЛ, 1963. 7 Э. Илиел, Н. Аллинджер и др., М., 1969. 8 Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2695. 9 Э. А. Ишмаева, М. А. Пудовик и др., ДАН, т. 196, 630 (1971). 10 О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, М., 1971.