

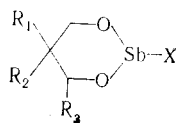
УДК 541.63:538.27:661.718.32

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Ю. Ю. САМИТОВ, Ю. М. МАРЕЕВ

**О КОНФИГУРАЦИИ И КОНФОРМАЦИЯХ ПРОИЗВОДНЫХ
1,3,2-ДИОКСАСТИБИНАНОВ. ДАННЫЕ Я.М.Р. Н¹**

Насколько нам известно, до сих пор не было публикаций о стереохимии шестичленных соединений с эндоциклическим атомом сурьмы. Краткое упоминание о спектре п.м.р. 1,3,2-дигиастибииолана (1) не затрагивает существа проблемы. Более подробно изучена стереохимия соединений с пентавалентной сурьмой (2). Мы синтезировали и методом п.м.р. изучили конфигурацию и конформации 1,3,2-диоксастибианов I—VII (табл. 1).



- | | | |
|-----|----------------------------|---------------|
| I | $R_1=R_2=R_3=H$, | $X=Cl$; |
| II | $R_1=R_2=R_3=H$, | $X=OCH_3$; |
| III | $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$, | $X=Cl$; |
| IV | $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$, | $X=OCH_3$; |
| V | $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$, | $X=Cl$; |
| VI | $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$, | $X=OCH_3$; |
| VII | $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$, | $X=OC_2H_5$. |

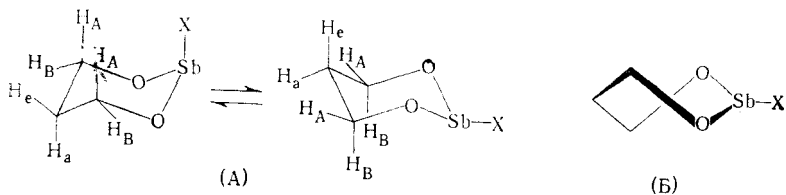
Спектры п.м.р. «незамещенных» стибианов I и II ($X=Cl$ и OCH_3) показывают для метиленовых C^4H_2 и C^6H_2 протонов триплет, а для C^5H_2 — квинтет; в соединениях V и VI с гемдиметильной группировкой у C^5 наблюдаются соответственно две и три синглетные линии (см. табл. 2), причем метильный синглет имеет «аномально» низкое значение химического сдвига ($\delta=0,49$ м.д.). Все эти особенности спектров говорят о наличии быстрой в шкале времени я.м.р. интерконверсии шестичленного цикла, приводящей к усреднению магнитных окружений аксиальных (H_A , H_a) и экваториальных (H_B , H_b) протонов и метилов гемдиметильной группировки. Подобное конформационное состояние молекул, I, II, V и VI отличается от состояния 1,3,2-диоксафосфоринанов (VIII) и 1,3,2-диоксаарсенанов (IX) (3, 4), молекулы которых имеют преимущественную конформацию кресла. Казалось бы, причиной, инициирующей состояние интерконверсии цикла молекул I и V, мог быть межмолекулярный хлорный обмен. Подобный хлорный обмен был ранее обсужден (5, 6) в связи

Т а б л и ц а 1

Соединение	Т. пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			Cl	Sb		Cl	Sb
I	198—200 разл.	78,6	15,32 15,48	52,58 52,45	$C_3H_2O_2SbCl$	15,55	52,64
II	103—104	75,8	—	53,79	$C_4H_3O_3Sb$	—	53,69
III	202—204 разл.	87,3	14,47 14,28	49,69 49,51	$C_4H_2O_2SbCl$	14,47	49,64
IV	94—95	85,3	—	50,50 50,52	$C_5H_{11}O_3Sb$	—	50,57
V	200—204 разл.	81,2	13,60 13,52	46,75 46,80	$C_5H_{10}O_2SbCl$	13,69	46,96
VI	194—195	80,2	—	47,65 47,92	$C_6H_{13}O_3Sb$	—	47,79
VII	93—94	89,6	—	47,61 47,53	$C_6H_{13}O_3Sb$	—	47,79

с характерными особенностями спектров п.м.р. 2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолана и цис- и транс-4,5-диметил-1,3,2-диоксаарсолана. Для проверки этого предположения и были синтезированы соединения II и VI с метоксильной группой у атома Sb, в которых, без сомнения, эта группа прочно связана со Sb. Однако и в II и V, согласно спектрам п.м.р., имеет место конформационная изомеризация.

Без сомнения, в обсуждаемых случаях осуществляется кресло \rightleftharpoons кресло интерконверсия гетероцикла (А), возможно, без инверсии пирамиды связей у сурьмы. Если бы во внутримолекулярную подвижность цикла вносил вклад и последний процесс, то можно было бы говорить и о вкладе твист-конформации (Б). К сожалению, из-за плохой растворимости I, V и VI, включая и II, даже в полярных растворителях, нам не удалось про-



вести изучения динамики процесса (А) при низких температурах.

Говоря о причине высокой (сравнительно с VIII и IX) конформационной лабильности 1,3,2-диоксастибинанов, очевидно, нужно учитывать в первую очередь большую длину связи Sb—O (2,03 Å) в сравнении с P—O (1,567 Å) и As—O (1,78 Å).

Более высокую конформационную стабильность «незамещенных» VIII и IX можно объяснить, как и в случае пропандиол-1,3 сульфитов и селенитов (7), на основе представления о наличии некоторого «связывающего» 1,3-взаимодействия между кислородами S=O- и Se=O-групп и аксиальными водородами метиленовых групп. Из-за существенного удлинения эндциклической связи O—Sb экзоциклические связи Sb—O— и Sb—Cl оказываются более удаленными от аксиальных водородов, что приводит, по-видимому, к снижению вклада обменных взаимодействий в «связывающее» взаимодействие, т. е. в конечном итоге в этом смысле 1,3,2-диоксастибинаны становятся сходными с 1,3-гетероциклами со всеми вытекающими отсюда последствиями в отношении конформационной лабильности.

Преимущественные конформации 4-метил-1,3,2-диоксастибинанов. Если в цикл ввести «конформационно закрепляющий» заместитель, то энергетически более выгодной, как и в случае 1,3-диокса-

Таблица 2

Соединение	Растворитель и концентрация *	Т, °С	Химические сдвиги, δ_{H} , м.д. **						Константы спин-спиновых взаимодействий, гц **						R-фактор	Угол ϕ , град
			H _A	H _B	H _a	H _e	C ⁴ —CH ₃	C ⁵ —CH ₃	OCH ₃	$^3J_{\text{Aa}}$	$^3J_{\text{Ae}}$	$^3J_{\text{Ba}}$	$^3J_{\text{Be}}$	$^2J_{\text{AB}}$		
I	ДМФА, 2	29	(3,94)т***		(1,56)к	—	—	—	(5,15)		(5,15)		—	—	—	—
II	CHCl ₃ , 5	26	(3,22)т		(1,96)к	—	—	3,78	(5,10)		(5,10)		—	—	—	—
III	ДМФА, 3	29	4,55	4,14		(1,13)д	—	—	12,4	2,3	3,25	2,3	12,4	15,0	2,64	61
IV	CHCl ₃ , 5	26	4,30	4,12		(1,25)д	—	—	3,78	9,5	3,3	3,90	3,90	11,0	1,86	56
	XB, 5	26				(1,18)д	—	—	3,69	10,8	2,6	3,90	3,90	10,80	—	—
	C ₆ H ₆ , 5	26				(1,20)д	—	—	3,68	10,5	2,5	3,87	3,87	11,15	13,7	—
	То же	60	4,25	4,05	—	1,45	—	—	3,62	10,5	2,7	3,90	3,90	11,0	13,8	—
V	ДМФА, 3	29	(3,52)с		—	—	—	(0,49)с	—	—	—	—	—	—	—	—
VI	CHCl ₃ , 3	27	(3,81)с		—	—	—	(0,94)с	3,79	—	—	—	—	—	—	—
VII	CHCl ₃ , 5	27	4,40	4,15	—	1,75	(1,13)д	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Концентрации указаны в весовых %; приняты следующие сокращения: ДМФА — диметилформамид, XB — хлорбензол, с — синглет, д — дублет, т — триплет, к — квинтет.

** Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта TMS с точностью 0,005 м.д., константы спин-спиновых взаимодействий определены с точностью $\pm 0,1$ гц.

*** В круглых скобках указаны средние значения соответствующих величин.

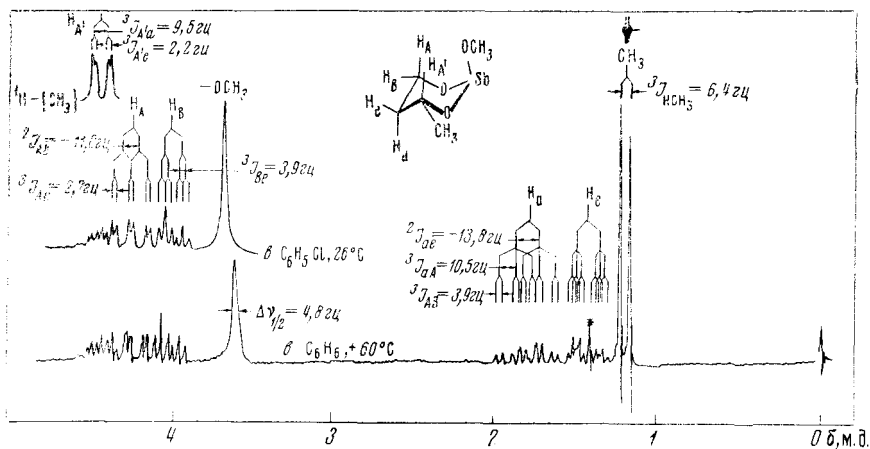


Рис. 1. Спектр я.м.р. H^1 2-метокси-4-метил-1,3,2-диоксастибинана при температурах 26° и $+60^\circ$ С. Основной спектр соответствует 5 вес. % раствору в бензоле, вспомогательный – в хлорбензоле; $\nu_0 = 100$ МГц, частотное сканирование спектра

нов и 1,3-дитианов (8), будет одна из конформаций. Таким заместителем в 1,3-гетероаналогах циклогексана может быть, например, метил у атома C^2 или C^6 (9), причем преимущественной является конформация кресла с экваториальным заместителем (CH_3). Действительно, в случае соединений III, IV и VII спектры п.м.р. показывают отсутствие усредняющего химический сдвиг процесса. В результате четко проявляется различие в химических сдвигах аксиальных и экваториальных протонов.

Рассмотрим более детально этот вопрос на примере 2-метокси-4-метил-1,3,2-диоксастибинана (IV), спектр которого приведен на рис. 1. Из описаний линий видно, что так же как и в случае VIII и IX здесь имеет место обращение констант ядерного магнитного экранирования σ аксиальных и экваториальных протонов, т. е. аксиальные протоны резонируют в меньших полях, нежели соответствующие экваториальные протоны. Одна из возможных причин, обуславливающих подобное явление, была ранее подробно обсуждена в работе (10). Соединение IV изучено нами в трех различных растворителях и, кроме комнатной температуры, еще при 60° С. При всех этих условиях получены практически подобные спектры (табл. 2), указывающие на реализацию преимущественной 2(a), 4(e)-конформации кресла. Об этом говорят типичные численные значения vicинальных констант спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.): $^3J_{Aa} = 10,5$, $^2J_{Ac} = 2,5$, $^3J_{Ba} = 3,87$ и $^3J_{Be} = 3,87$ гц (при 26° в C_6H_6 5%). С повышением температуры до $+60^\circ$ эти значения $^2J_{HH}$ практически сохраняются.

Факт обращения констант σ метиленовых C^2H_2 и метинового C^4H протонов свидетельствует об аксиальной ориентации $\text{Sb}-\text{OCH}_3$ или $\text{Sb}-\text{Cl}$ связей. Следовательно, соединения III, IV и VII в смысле их конфигурации можно отнести к транс-ряду.

«Аномальное» уширение линии OCH_3 . В спектрах п.м.р. подавляющего большинства мономерных соединений протоны метоксильной группы из-за ее высокой внутримолекулярной подвижности показывают наиболее узкие линии. Однако в спектре бензольного раствора IV резонанс протонов OCH_3 -группы происходит в виде аномально широкой линии, причем с повышением температуры ее полуширина увеличивается до 4,5 гц (см. рис. 1), т. е. превышает полуширину линий других протонов более чем в 5 раз. С другой стороны, при растворении IV в хлороформе линия OCH_3 -группы показывает обычную ширину линии. Эти факты можно понять, если допустить возникновение взаимодействия между молекулами IV и бензола посредством орбитали неподеленной пары элект-

ронов сурьмы. По-видимому, это взаимодействие способствует проявлению электрического квадрупольного момента ядер сурьмы. В естественном состоянии в ансамбле атомов сурьмы содержится два изотопа: ^{121}Sb ($i=5/2$) 57,25% и ^{123}Sb ($i=7/2$) 42,75%, ядерные электрические квадрупольные моменты которых, соответственно, равны $-0,53 \cdot 10^{-24}$ и $-0,68 \cdot 10^{-24}$ см². Так как согласно спектрам п.м.р. инверсия пирамды связей у атома Sb отсутствует, то локальное электрическое поле у ядра этого атома при комплексообразовании становится более асимметричным. Поэтому время квадрупольной релаксации изотопов ^{121}Sb и ^{123}Sb должно характеризоваться более коротким временем. Без сомнения существует спин-спиновое взаимодействие между ядерными моментами изотопов Sb и протонами ОСН₃-группы. Следовательно, быстрая квадрупольная релаксация ядер вовлекает в процесс диссипации энергии спины метоксильной группы, что проявляется в уширении ее резонансной линии.

«Фактор-*R*» как критерий искажения формы кресла. Количественной мерой тенденций к деформации и относительной степени искажения «идеальной» конформации кресла в 1,3,2-стибинах в зависимости от вида заместителей у атома Sb и «внешних» условий может служить «*R*-фактор», введенный Буйсом (11) в виде отношения к.с.с.в.:

$$R = ({}^3J_{\text{Aa}} + {}^3J_{\text{Be}}) / ({}^3J_{\text{Ba}} + {}^3J_{\text{Ac}}), \quad \cos^2 \psi = 3 / (2 + 4R),$$

где ${}^3J_{\text{HH}}$ — соответствующие вицинальные к.с.с.в., численные значения которых определяются, согласно карплюсовой корреляции, двугранными углами ϕ ; ψ — циклический торсионный угол, характеризующий искажение конформации кресла (в случае «идеального» кресла $\psi = 60^\circ$, однако даже в циклогексановой структуре $\psi = 53^\circ$).

В табл. 2 приведены величины «*R*-фактора» и угла ψ , из которых видно, что при X=Cl $\psi = 61^\circ$, т. е. углеводородная часть 1,3-гетероцикла более изогнута в сравнении с «идеальной» конформацией кресла, а при X=ОСН₃ угол $\psi = 56^\circ$ в растворе IV в СНСл₃ и $\psi = 58^\circ$ при растворении IV в хлорбензоле. Таким образом, очевидно, можно считать, что результат 1,3-взаимодействия метоксигруппы с син-аксиальными водородами в 1,3,2-диоксастибинах в отношении пространственной формы шестичленного цикла такой же, как и в случае канонической конформации «кресла» циклогексана.

Синтез, очистку и снятие спектров п.м.р. проводили при полном исключении влаги. Особое внимание уделяли осушению растворителей. Получение всех вышеуказанных 1,3,2-диоксастибинах проводили перэтерификацией хлордиэтоксистибина (I, III, V), триметоксистибина (II, IV и VI) и триэтоксистибина (VII) соответствующими гликолями по методике (12). Полученные соединения представляют собой белые кристаллические вещества. Выход и температуры плавления приведены в табл. 1.

Химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
1 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Foster, C. A. Fyfe, Spectrochim. acta, v. 21, 1785 (1965). ² R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Stuttgart, 1973, p. 199. ³ C. L. Bodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc. B, 1971, 1136. ⁴ Ю. Ю. Самитов, Н. К. Тазеева и др., Химия гетероцичл. соед., 457 (1973). ⁵ D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, Bull. Soc. chim. France, 1966, 3719. ⁶ D. W. Aksnes, O. Vikane, Acta chem. scand., v. 26, 835 (1972). ⁷ Л. К. Юлдашева, Р. П. Аршинова, Ю. Ю. Самитов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2461. ⁸ А. В. Богатский, Ю. Ю. Самитов и др., Журн. орг. хим., т. 10, 632, 648 (1974). ⁹ E. L. Eliel, Pure and Appl. Chem., v. 25, 509 (1971). ¹⁰ Ю. Ю. Самитов, ДАН, т. 164, 347 (1965). ¹¹ H. R. Buys, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 88, 1003 (1969); v. 89, 1244, 1253 (1970). ¹² R. C. Mehrotra, D. D. Bhatnagar, Chem. Abstr., v. 63, 7875 (1965).