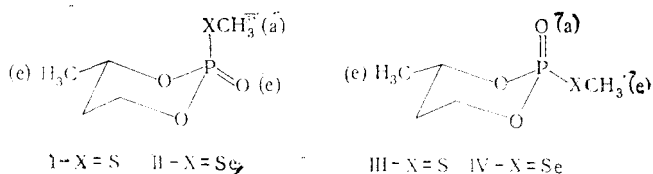


Э. А. ИШМАЕВА, М. МИКОЛАЙЧИК *, А. Б. РЕМИЗОВ,
член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ $P(O)SCH_3$ - И $P(O)SeCH_3$ -ГРУПП В 1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНАНАХ

Пространственная структура 1,3,2-диоксафосфоринанов исследовалась многими авторами. В работах ^(1, 2) показано, что 2-тионо-2-метокси-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринан существует в виде кресла с экваториальной метильной группой в кольце. Авторы предположили, что в изомере с экваториальной метоксильной группой возможно свободное вращение метила вокруг $P-O$ -ординарной связи. Позднее было установлено, что в фосфоринанах такого типа в зависимости от взаимного расположения метила в цикле и фосфорильной или тиофосфорильной групп вращение вокруг экзациклической связи $P-O$ отсутствует или осуществляется динамическое равновесие двух форм с *гош*- или *транс*-расположением $P=O$ - или $P=S$ - и $OSCH_3$ -групп ^(3, 4).

Исследование конформаций $P(O)SCH_3$ - и $P(O)SeCH_3$ -групп в 1,3,2-диоксафосфоринанах ранее не проводилось. Мы имели в своем распоряжении чистые геометрические изомеры 2-оксо-2-метилтио- и 2-оксо-2-метилселено-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринанов, отличающихся взаимным расположением метильной и фосфорильной групп:



Соединения I и II — кристаллические вещества, III и IV — жидкости. Методом я.м.р. спектроскопии было установлено, что во всех соединениях метильная группа в цикле, имеющем форму кресла, занимает экваториальную позицию, $P=O$ в I и II соединениях экваториальна, в III и IV — аксиальна.

Были исследованы и.к. спектры ($400-3600\text{ см}^{-1}$) всех соединений: расплавы I и II, жидкости (соединения III и IV), растворы I-IV в C_6H_6 , CCl_4 , $CHCl_3$, CS_2 и CH_3CN , а также спектры твердых веществ (взвесей и кристаллических пленок). Изучено влияние температуры на спектры в интервале $+22^\circ$ до -170°C . Имеющиеся к настоящему времени данные по вращению вокруг связей $P-X$ ($X=O, N, S$) позволяют предположить, что в спектрах различных поворотных изомеров соединений I-IV будут различаться некоторые частоты колебаний. Поэтому в случае существования смеси поворотных изомеров следует ожидать некоторого усложнения спектров в зависимости от их агрегатного состояния, температуры и полярности среды. Спектры соединений I и II очень похожи (рис. 1а, в). Для обоих соединений не наблюдается зависимости спектров от агрегатного состояния и от полярности среды. Очевидно, эти молекулы находятся преимущественно в одной конформации. Из сравнения спектров жидких изомеров III и IV, рис. 1б, г) со спектрами I и II видно их некоторое усложне-

* ПНР, Лодзь, Институт органической химии Высшей политехнической школы.

ние — появление большого числа полос (особенно в области 900–1000 см^{-1}). Наблюдается зависимость спектров в этой области от полярности среды (сравнение спектров жидкости и растворов в различных растворителях) и от температуры. Это позволяет предположить, что соедине-

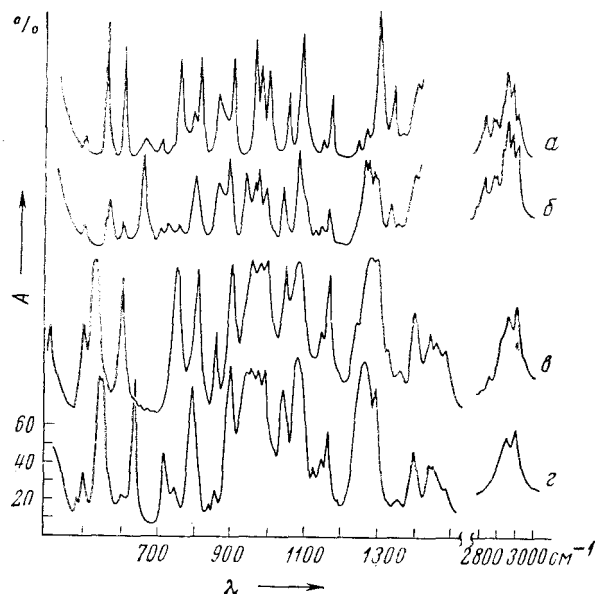


Рис. 1. И.-к. спектры соединений I (раствор в CS_2) (а), II (раствор в CS_2) (б), III (расплав) (в) и IV (пленка) (г)

ния III и IV находятся по крайней мере в двух конформациях. Количественное определение соотношения изомеров затруднено близостью полос различных изомеров. По данным ⁽⁵⁾ $\nu_{\text{P=O(a)}} < \nu_{\text{P=O(в)}}$, в спектрах I и II

Таблица 1

Дипольные моменты
1, 3, 2-диоксафосфоринанов

№	$\mu_{\text{эксп. D}}$	$\mu_{\text{выч. D}}$		
		цис	гош	транс
I	5,63	5,01	5,59	7,05
III	5,06	3,10	3,81	5,42
IV	4,64	3,80	4,43	5,93

$\nu_{\text{P=O}}$ несколько выше, чем в спектрах III и IV (рис. 1). Таким образом, из и.-к. спектров мы нашли, что цис-изомеры 1,3,2-диоксафосфоринанов существуют преимущественно в одной конформации, в транс-изомерах осуществляется конформационное равновесие двух поворотных изомеров.

Для проверки этого предположения были определены аналогично ⁽⁶⁾ экспериментальные дипольные моменты I–IV и вычислены их теорети-

ческие значения (для соединений I и III). Молекулы располагались в системе координат аналогично ⁽⁷⁾. При вращении вокруг P–S-связи возможны следующие устойчивые конформеры: цис- и гош- и транс-. При расчете использовались моменты связей и валентные углы, приведенные в ^(7, 8). Дипольные моменты всех конформеров для обоих соединений приведены в табл. 1, из которой видно, что экспериментальный дипольный момент I практически совпадает с вычисленным для гош-конформера. Конформер с транс-расположением P=O- и S–CH₃-групп менее выгоден из-за стерических затруднений, связанных с взаимодействием CH₃–S-групп с заместителем в 4 положении кольца, а наличие цис-конформера маловероятно вследствие ван-дер-ваальсовского и диполь-дипольного отталкивания. Экспериментальный дипольный момент соединения III, очевидно, соответ-

ствуется смеси гош- и транс-форм с преобладанием последней ($\sim 70-80\%$). Таким образом, картина конформационного равновесия, полученная нами для фосфоринанов с P—S экзоциклической связью, аналогична той, которая получена для фосфоринанов с P—O экзоциклической связью (³, ⁴).

Литературные данные по дипольным моментам и пространственному строению соединений, содержащих ординарную связь P—Se, отсутствуют. Экспериментальный дипольный момент 2-оксо-2-метилселено-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринана (II 5,72D) близок к экспериментальному дипольному моменту (I 5,63D). По данным и.к. спектроскопии II существует преимущественно в одной конформации. Мы предположили, что во II, так же как и в I, осуществляется гош-ориентация P=O- и Se—CH₃-групп и из экспериментального дипольного момента II вычислили момент связи P—Se. Он равен 1,24D * при направлении от атома Se к атому фосфора, т. е. отрицательным концом диполя ординарной связи P—Se является фосфор, как и в случае связей P—O (⁹) и P—S (⁷). Используя это значение момента связи P—Se, мы рассчитали теоретические дипольные моменты конформеров, образующихся при вращении метила вокруг P—Se-связи в соединении IV (см. табл. 1) $m(\text{CH}_3\text{—Se})=1,08\text{D}$ (вычислен из экспериментального дипольного момента диметилселенида (¹⁰)). Валентный угол CH₃—Se принимался равным 96°, значение угла варьировалось. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что экспериментальный дипольный момент соединения IV соответствует дипольному моменту смеси двух форм с гош- и транс-расположением фосфорильной и —Se—CH₃-групп.

Таким образом, вероятно, существуют общие закономерности при вращении вокруг экзоциклических связей фосфора в 1,3,2-диоксафосфоринанах независимо от того, какой из трех атомов (кислород, сера или селен) присоединен к атому фосфора.

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

Поступило
24 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Bodkin, P. Simpson, Chem. Commun., 1969, 829. ² C. Bodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc., B, 1971, 1136. ³ Б. А. Арбузов, П. П. Аршинова и др., ДАН, т. 208, 849 (1973). ⁴ Б. А. Арбузов, П. П. Аршинова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 665. ⁵ М. Kainosho, T. Morofushi, A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 42, 845 (1969). ⁶ Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2695. ⁷ Э. А. Ишмаева, О. А. Раевский и др., ДАН, т. 197, 862 (1971). ⁸ Э. А. Ишмаева, В. В. Овчинников и др., ЖОХ, т. 44, 2625 (1974). ⁹ M. J. Aroney, L. H. L. Chia et al., J. Chem. Soc., 1964, 2948. ¹⁰ А. Н. Верещагин, Г. А. Чмутова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1244.

* Второе значение $m(\text{P} \rightarrow \text{Se})=4,79\text{D}$ не рассматривалось как нереальное.