

УДК 541.6+547.1'118+543.422/424

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Р. ШАГИДУЛЛИН, И. И. ВАНДЮКОВА, И. А. НУРЕТДИНОВ,
Х. Х. ДАВЛЕТШИНА

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРЫ ТРИАЛКИСЕЛЕНОФОСФАТОВ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 8 VII 1975)

В литературе имеются весьма ограниченные сведения о колебательных спектрах и конформациях селенофосфорорганических соединений ⁽¹⁻³⁾. Нами исследованы соединения ряда $(RO)_3PSe$, где $R=CH_3$ (I), C_2H_5 (II), *изо*- C_3H_7 (III), C_3H_7 (IV), C_4H_9 (V), *изо*- C_4H_9 (VI), синтез которых описан ранее ⁽⁴⁾. Получены и.к. и к.р. спектры (I)–(VI) в различных фазовых состояниях, исследованы их зависимости от диэлектрической проницаемости среды (ϵ) и температуры (T), измерены дипольные моменты (μ), проведен расчет колебаний простейшего представителя исследуемого ряда — триметилселенофосфата. Для всех соединений в области ниже 1100 см^{-1}

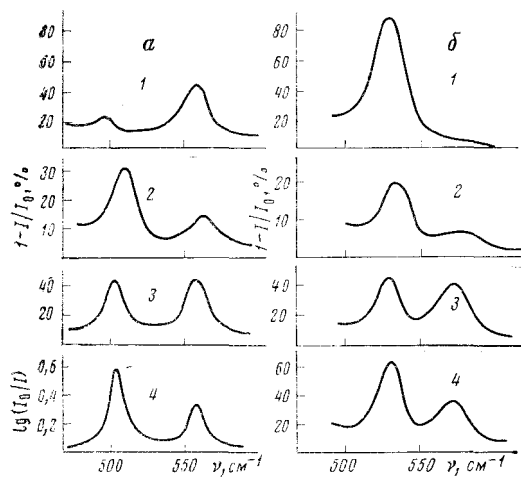


Рис. 1. Полоса поглощения ν_{P-Se} в $(CH_3O)_3PSe$ (а) и в $(C_2H_5O)_3PSe$ (б): 1 — кристаллическая фаза, 2 — газовая фаза, 3 — раствор в CH_3CN , 4 — раствор в C_6H_6 (экспериментальный и контур Лорентца полностью совпадают)

отмечаются пары полос и линий, интенсивности которых перераспределяются с вариацией ϵ и T . При кристаллизации ряд частот в спектрах исчезает. Все это свидетельствует о наличии в исследуемых соединениях термодинамического равновесия, по крайней мере, двух пространственных форм молекул.

Так, например, в спектре соединения (I) наблюдаются два набора частот, для которых интенсивности полос и линий при вариации ϵ и T изменяются в противоположном направлении. Наиболее отчетливо проявляется дублет $503:557\text{ см}^{-1}$. Редукция к идеальному прибору по Релею и анализ формы контуров этих полос в спектре раствора вещества в *n*-гексане показывают, что они довольно хорошо описываются двумя дисперсионными кривыми

(рис. 1а). Поглощения, которое можно было бы приписать третьему изомеру, не наблюдается. На этом основании один набор частот отнесен нами к изомеру а, менее полярному, второй — к изомеру б, более полярному (табл. 1), соответственно росту относительных интенсивностей и.к. полос последнего при увеличении ϵ . По интегральным интенсивностям полос поглощения конформеров определены их относительные количества (табл. 2). В растворе *n*-гексана при $T=298^\circ\text{K}$ изомер а количественно превалирует, однако в жидкости и в растворе ацетонитрила соотношение выравнивается. В газовой фазе также наблюдается преобладание изомера а.

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные частоты молекулы $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PSe}$

Изомер	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$		Расчет			
	жидкость	кристаллы	$\nu_{\text{расч}}$	форма колебаний	тип колебания	симметрия изомера
а	234 сл.		228	$1\varphi_1$	A	C_3
б	270 сл.	270 сл.	269	$1\varphi_1+0,8\delta_1-0,8\delta_2$	A'	C_s
а	405 сл.		430	$1\gamma_1-0,8\varphi_1$	E	C_3
б	450 сл.	457 ср.	446	$1\gamma_1-0,8\varphi_2$	A''	C_s
а	503 ср.		525	$1Q_1+0,7\gamma_1-0,7\delta_1$	A	C_3
б	557 ср.	560 с.	549	$1Q_1-0,9\varphi_1+0,8\gamma_1-0,7\delta_2-0,5\delta_1$	A'	C_s
б	785 с.	780 ср.	759	$1Q_2-0,9Q_3+0,8\varphi_2+0,7\gamma_3-0,6\varphi_1-0,6\delta_1$	A'	C_3
а	795 с.		765	$1Q_2-0,8\varphi_1+0,5\delta_1-0,5\gamma_1$	A	C_s

Примечание. Форма колебаний дана в представителях эквивалентных координат, причем приведены лишь те из них, которые входят с коэффициентом не ниже 0,5.

Таблица 2

Частоты $\nu_{\text{P=Se}}$, соотношение изомеров, ΔH , $\mu_{\text{эксп}}$

Соединение	Изомер	$\nu_{\text{P=Se}}, \text{см}^{-1}$ и-к., жидкость	Соотношение изомеров ($\pm 0,05$)		$\Delta H_{\text{б}} - a$ (± 50), кал/моль в жидкости	$\mu_{\text{эксп}}, \text{D}$ в CCl_4 ($\pm 0,03$)
			в n-гексане	в ацетонитриле		
I	а	503	0,6	0,5	—100	2,75
	б	557	0,4	0,5		
II	а	532	0,65	0,5	150	2,80
	б	576	0,35	0,5		
III	а	538	0,8	0,65	350	2,70
	б	576	0,2	0,35		
IV	а	552	0,7	0,55	350	3,05
	б	585	0,3	0,45		
V	а	552	0,7	0,6	350	3,05
	б	586	0,3	0,4		
VI	а	577	0,75	0,7	350	2,95
	б	613	0,25	0,3		

При кристаллизации (I) в и-к. спектрах остаются лишь полосы изомера б. Определенное по температурной зависимости константы ассоциации значение разности энтальпий изомеров (ΔH) в жидкой фазе (табл. 2) указывает на некоторую предпочтительность в (I) изомера б.

Наличие трех алкоксигрупп в молекулах рассматриваемых соединений обуславливает вероятность большого числа поворотных изомеров. Возможны конформации с цис-, гош- и транс-ориентацией O—R-групп относительно P=Se- и P—O-связей. Однако предшествующие наши результаты ⁽⁴⁾, а также ^(5, 6) показывают, что заслоненные структуры не реализуются. Кроме того, из рассмотрения моделей Стюарта — Бриглеба следует, что одновременная транс-ориентация двух алкоксигрупп уже стерически затруднена. Об этом же, как будет показано ниже, свидетельствуют дипольные моменты. Таким образом, оставляем в рассмотрении три изомера: с транс-гош-гош'-(C_s), транс-гош-гош-(C_1) и гош-гош-гош(C_3) ориентациями O—R-групп относительно связи P—Se.

Вычисленные по векторной схеме дипольные моменты находятся в соотношении $\mu_{C_2} < \mu_{C_3} \approx \mu_{C_1}$. Отсюда следует, что менее полярный изомер — а может быть отождествлен с C_3 . Частоты колебаний C_s и C_1 при идентичных силовых полях будут весьма близки из-за близости коэффициентов кинематического взаимодействия в этих моделях, в отличие от C_3 . Так что и это

обстоятельство, из-за значительной экспериментальной разности частот α и β (табл. 1), свидетельствует в пользу того, что одним из них является C_3 .

Изомеры C_3 и C_1 имеют свои зеркальные антиподы и, следовательно, в этом отношении их энтропия на величину $R \ln 2$ больше, чем у C_s . В то же время энтропия симметрии C_3 на $R \ln 3$ меньше, чем C_1 и C_s . В итоге, в предположении равенства прочих энтропий $\Delta S_{C_s-C_3}$ должны быть порядка 0,5, $\Delta S_{C_1-C_s} \approx 2$. Экспериментальная ΔS_{6-a} оказалась не более 1, что в пределах ошибок ($\pm 0,5$), близко к первому варианту.

Таким образом, можно высказаться в пользу того, что соединение (I) существует в виде конформационного равновесия в основном C_3 - и C_s -форм. Для выбранных изомеров C_s и C_3 был проведен расчет колебаний (7) (табл. 2) в предположении идентичности их силовых полей с параметрами

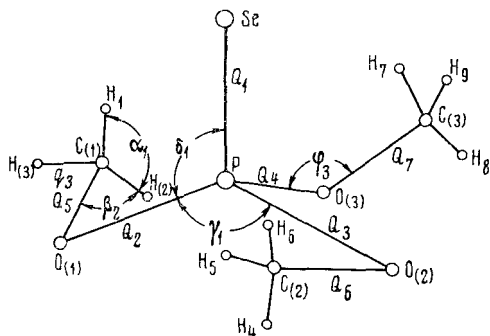


Рис. 2. Естественные колебательные координаты молекулы $(CH_3O)_3PSe$

(^{8, 9}) (координаты на рис. 2). В ходе расчета исходные силовые коэффициенты варьировались до значений: $K_{P=Se}=6,92$; $K_{P-O}=7,8$; $K_{O-C}=7,75$; $K_{H-C-H}=0,6$; $K_{O-C-H}=1,2$; $h_{P-O, P=Se}=1,0$; $a_{P-O, Se=P-O}=0,9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (остальные, как в (⁸)).

Расчет подтверждает отнесение дублета $503 : 557 \text{ см}^{-1}$ к $\nu_{P=Se}$ (³) и показывает, что все колебания по своей форме являются сложными. Согласно расчету, разность частот двух изомеров может достигать существенной величины, так $\Delta \nu_{P=Se}$ изомеров C_s и C_3 составляет 25 см^{-1} .

При переходе от (I) к последующим членам ряда картина спектров и их изменений в зависимости от условий естественно усложняется за счет появления новых возможностей вращения вокруг C—C-связей. Однако во всех случаях в областях колебаний фосфорного остова молекул, как и у (I), наблюдаются варьирующиеся дублеты. В частности, у всех соединений наблюдается дублет $\nu_{P=Se}$, причем согласно поведению в растворах и в этом случае высокочастотная составляющая относится к более полярному изомеру. Рис. 1б иллюстрирует сказанное на примере дублета $\nu_{P=Se}$ для (II). Из этих результатов следует, что наличие термодинамического равновесия конформеров C_s и C_3 характерно для всего ряда. Во всех случаях при переходе от растворов в *n*-гексане к растворам в ацетонитриле количество изомера C_s заметно растет (табл. 2). Вместе с тем, в отличие от (I), остальные соединения кристаллизуются в форме C_3 . Эта форма является энергетически более выгодной в жидкой фазе, преобладая и в газовой. По мере перехода (I) — (VI) изомер C_3 становится не только более выгодным, но и его энергетическая предпочтительность растет. Количество транс-гош-гош'-изомера уменьшается, что особенно заметно на примере соединений с разветвленными радикалами. Существенно растут частоты $\nu_{P=Se}$, причем у C_3 быстрее, чем у C_s , так что разность между ними сокращается.

У (I) экспериментальная разность $\Delta \nu_{P=Se}$ конформеров намного выше расчетной. В литературе встречаются подобные примеры (^{8, 9}). В этих

работах для объяснения заметного различия между расчетной и экспериментальной $\Delta\nu_{P=O}$ и $\Delta\nu_{P=Se}$ в конформерах привлекаются представления о взаимодействии концевых C—H-связей с атомами O и S, ведущему к неэквивалентности силовых полей изомеров. Однако одно лишь подобное взаимодействие, как и индукционное влияние заместителей⁽¹⁰⁾, вело бы к понижению $\nu_{P=Se}$ в ряду (I) — (VI), а не к его повышению, как наблюдается экспериментально. Вероятно, заметную роль играет также электростатическое взаимодействие $P=Se$ и O—C диполей. Будучи противоположно направлены, они увеличат друг друга и ослабят соответствующие связи, что также вызовет понижение $\nu_{P=Se}$, причем у C_3 -изомера в большей степени, чем у C_s . Этот эффект, очевидно, зависит от величины двугранного угла $SePOC$ (θ). Поскольку с увеличением объема заместителя $\nu_{P=Se}$ растут, а разность их приближается к расчетной, можно предположить следующее. У (I) направления $P=Se$ и O—C диполей близки, угол θ меньше расчетного (60°). По мере увеличения R этот угол растет, взаимодействие $P=Se$ и O—R ослабевает, частоты $\nu_{P=Se}$ сближаются. Очевидно, что в этой схеме изменение геометрии молекул также будет способствовать сближению расчетных $\Delta\nu_{P=Se}$ конформеров с экспериментальными.

Эта гипотеза находит подтверждение в дипольных моментах. В табл. 2 приведены $\mu_{\text{экс}}$ для (I) — (VI), полученные аналогично⁽⁴⁾. Если исходить из принятых в этой работе моментов связей $\mu_{P-O} = -0,6$, $\mu_{O-CH_3} = -1,13$ ⁽¹¹⁾ и найденного нами из соединения $EtPSeCl_2$ $\mu_{P=Se} = 3D$, то оказывается, что в целях согласования их векторных сумм в изомерах C_3 и C_s при найденных соотношениях с $\mu_{\text{экс}}$ нужно предположить уменьшение θ при переходе (VI) — (I).

Согласно $\mu_{\text{экс}}$ и векторным суммам, изомеры с более чем одной транс-алкоксигруппой в равновесии участвовать не могут. Строгого параллелизма между изменениями частот и количественным соотношением изомеров в смеси, как видно из данных табл. 2, нет. Из общей закономерности выпадает (III). При минимальном содержании транс-гош-гош'-изомера в нем частоты $\nu_{P=Se}$ и θ имеют промежуточные значения. Эффект вряд ли может быть объяснен изменением форм колебаний $\nu_{P=Se}$, так как согласно расчету для (I) изменения не в ближайшем окружении атома P оказывают малое влияние на соответствующую частоту. Скорее всего, это результат конкуренции различных взаимодействий, о которых говорилось выше.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Нуретдинов, Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2831. ² R. A. Chittenden, L. C. Thomas, Spectrochim. acta, v. 20, 1679 (1964). ³ F. Marsault — Perrat, J. chim. phys., v. 68, 274 (1971). ⁴ Р. Р. Шагидуллин, О. А. Раевский, Н. П. Васькова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 83. ⁵ G. Lepicard, D. de Saint-Giniez-Liebig et al., Acta crystallogr., v. B25, 617 (1969). ⁶ О. Экнер, Л. Амисти, Л. Паскун, Тез. докл. на Всесоюз. конфер. по химии ФОС, М., 1972, стр. 256. ⁷ М. В. Волькенштейн, О. А. Грибов и др., Колебания молекул, М., «Наука», 1972. ⁸ Л. С. Маянц, Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Оптика и спектроскопия, т. 7, 170 (1959). ⁹ А. Ф. Васильев, ЖПС, т. 5, 524 (1966). ¹⁰ J. V. Bell, J. Heisler et al., J. Am. Chem. Soc., v. 76, 5185 (1954). ¹¹ О. А. Раевский, Ф. Г. Халитов, Т. А. Зябликова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 348.