

УДК 544.122.4:547.1'118:547.892:547.895

**КОНФОРМАЦИИ ФОСФЕПИНОВ И ФОСФОЦИНОВ  
В РАСТВОРЕ. ВЛИЯНИЕ ЭКЗО- И ЭНДОЦИКЛИЧЕСКИХ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АТОМОВ ТРЕХ-  
И ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА**

*С.Г. Гневашев*

**Аннотация**

Выявлены особенности конформационного поведения ряда семи- и восьмичленных фосфорсодержащих гетероциклов в растворах комплексом физических методов (динамическая спектроскопия ЯМР, ИК- и КРС-спектроскопия, дипольные моменты, эффект Керра, рентгеноструктурный анализ) и теоретическим рассмотрением. Показано, что пространственная структура конформеров и количество форм в равновесной смеси определяются планарным фрагментом, координацией атома фосфора, природой экзо- и эндоциклических заместителей у атома фосфора и их положением.

**Ключевые слова:** конформационный анализ, семичленные гетероциклы, восьмичленные гетероциклы, фосфепины, фосфоцины.

**Введение**

Средние циклы занимают особое место в стереохимии. Это связано с тем, что по сравнению с ациклическими соединениями замыкание цепочки атомов в цикл приводит к уменьшению числа степеней свободы внутреннего вращения. В результате циклические молекулы в растворе имеют ограниченный набор конформеров, облегчая теоретический и экспериментальный конформационный анализ. В свою очередь, для малых циклов набор конформеров слишком ограничен, и, как правило, формы являются жесткими, что делает эти объекты малоинтересными для динамической стереохимии. Большие циклы по количеству степеней свободы приближаются к ациклам, количество канонических форм велико, а энергетические барьеры, разделяющие их, невысоки. Поэтому исследование их пространственной структуры крайне затруднительно.

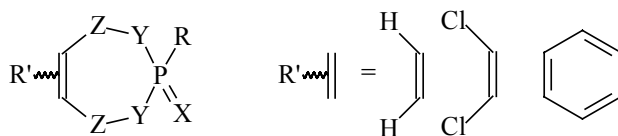
Ограниченный набор форм и возможность их сосуществования в растворах делают именно средние циклы чрезвычайно удобными моделями для стереохимических исследований как для выявления стерических и электронных факторов, определяющих стереодинамику, так и для оценки реакционной способности конформеров.

Наиболее подробно конформационные исследования семи- и восьмичленных циклов описаны только для карбоциклических соединений [1]. Для гетероциклических систем объем стереохимической информации существенно меньше. В то же время шестичленные карбо- и гетероциклические соединения

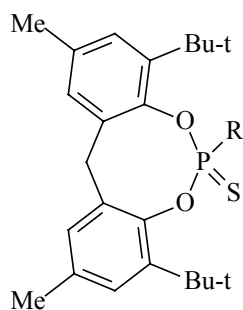
изучены достаточно подробно. Результаты исследования указывают на существенное влияние введения гетероатомов в цикл на конформационное поведение.

Настоящая статья посвящена конформационному анализу ряда семи- и восьмичленных фосфорсодержащих гетероциклов, содержащих различные планарные фрагменты, различные экзо- и эндоциклические заместители у атомов фосфора разной координации в разных положениях цикла. Исследование конформационного поведения в растворах проведено с применением спектральных (ЯМР, ИК, КРС), электрических (измерение дипольных моментов) и электрооптических (эффект Керра) методов. Геометрические параметры циклов определены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллов и описаны с привлечением расчетных методов.

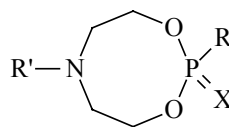
Для облегчения структурных исследований в цикл были введены планарные фрагменты (двойная связь или аннелированное бензольное кольцо) с одновременным уменьшением подвижности цикла и числа возможных конформеров. Были изучены следующие соединения, принадлежащие к рядам семичленных 1,3,2-диоксафосфепинов (**1**), 1,3,2-дитиафосфепинов (**2**), 1,5,3-диоксафосфепинов (**3**) и восьмичленных 4,5;7,8-добензо-1,3,2-диоксафосфепинов (**4**) и насыщенных 1,3,6,2-диоксазафосфоцинов (**5**).



**1, 2, 3** R = Cl, OH, OMe, OEt, OPh, NEt<sub>2</sub>, Ph, Me, t-Bu;  
X = НЭП, O,S; Y = CH<sub>2</sub>,O, S; Z = O, CH<sub>2</sub>



**4** R = Cl, OEt, NEt<sub>2</sub>



**5** R, R' = Me, Ph

### Результаты и их обсуждение

Синтез рассмотренных соединений и их конформационный анализ подробно описаны в следующих работах: ряд **1** [2–8], ряд **2** [8–10], ряд **3** [11], ряд **4** [12].

Для качественного описания и идентификации конформеров цикла мы применили два подхода. В рамках первого конформации *N*-членного цикла характеризуются набором *N*–3 параметров складчатости Кремера – Попла  $q_m$  и  $\varphi_m$ , рассчитанных из расположения атомов относительно средней плоскости цикла. Второй подход основан на анализе знаков внутрициклических торсион-

ных углов набора канонических форм и вычислении их относительных энергий [13, 14]. Первое описание мы использовали для систем с планарным фрагментом **1–4**, второе – для насыщенных систем **5**.

**Конформации семичленных соединений.** С использованием описанного выше подхода был определен набор следующих четырех канонических конформаций: кресло (К), ванна (В), твист (Т) и твист-ванна (ТВ) (рис. 1).

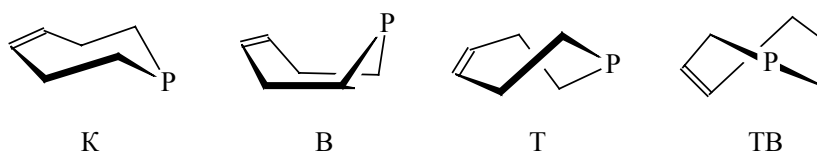


Рис. 1. Канонические формы семичленного цикла

Число возможных форм удваивается за счет возможности аксиального (*a*) или экваториального (*e*) расположения заместителей у атома фосфора (*a*-К и *e*-К).

Для определения конформационной ситуации в растворах использованы динамическая спектроскопия ЯМР, колебательная (ИК, КР) спектроскопия в различных агрегатных состояниях и растворах разной полярности, дипольные моменты, эффект Керра, данные РСА и проведено сопоставление экспериментальных параметров с теоретически рассчитанными для канонических конформаций.

Для 5.6-бензо-1,3,2-диоксафосфеинов ряда **1** данные могут быть интерпретированы равновесием  $a\text{-K} \rightleftharpoons [\text{T}] \rightleftharpoons e\text{-K}$ , а для соединений этого ряда с бутеновым и дихлорбутеновым планарными фрагментами равновесие ананкоммерно сдвинуто в сторону формы [Т] (здесь [Т] обозначает гибкие формы симметричного твиста или скошенной твист-ванны, поскольку различить их в растворе затруднительно). Это хорошо согласуется с известной тенденцией в ряду 1,3-диоксациклогепт-5-енов [15–18] и их аналогов с гетероатомом (S, As, Sb, P) в положении 2 [19–24] к стабилизации гибкой формы в ряду орто-ксилиленовый – цис-бутеновый – цис-дихлорбутеновый планарный фрагмент. Такое явление обусловлено напряжением кресловидной конформации вследствие заслонения экзоциклических  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  (Cl) и экваториальных связей  $\text{C}^{4(7)}\text{-H}$ .

Относительная заселенность форм в трехкомпонентном равновесии бензпроизводных ряда **1** определяется стерическими и электронными характеристиками заместителей у атома фосфора.

Для алкокси- и ароксизаместителей характерно трехкомпонентное равновесие с предпочтительностью аксиальной ориентации, при переходе к производным со связью P–C наблюдается некоторая стабилизация кресловидных форм со стабилизацией экваториальной позиции. Предпочтительность аксиальной и экваториальной ориентации хорошо описывается в рамках обобщенного аномального эффекта [25].

В кристаллическом состоянии 2-фенил-2-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфеинов впервые для соединений бензо-ряда обнаружена гибкая форма – *e*-ТВ. Это позволило использовать в расчетах канонических гибких форм реальные геометрические параметры.

Поскольку изученные заместители у атома фосфора не создают серьезных стерических затруднений, были синтезированы и исследованы диоксафосфефины ряда **1** с классической «якорной» группой – *трет*-бутильной, которая должна заметно дестабилизировать гибкие формы и сделать невозможной реализацию конформации *a*-К. В кристалле впервые наблюдалась реализация соединения с двойной связью в форме кресла с экваториальной *трет*-бутильной группой. Интересно, что в растворах, по данным спектроскопии ПМР, стабилизируется, тем не менее, гибкая форма. Бензо-производное в растворах существует в равновесии кресловидной и гибкой форм.

При сопоставлении полученных результатов с данными по шестичленным 1,3,2-диоксафосфоринанам с аналогичными заместителями выявлено некоторое снижение предпочтительности *a*-ориентации для OAlk, OAg и *e*-ориентации для Alk, Ag, что может свидетельствовать об уменьшении роли обобщенного аномерного эффекта в стабилизации ориентации экзоциклического заместителя у фосфора в семичленных производных.

Замена эндоциклических атомов кислорода на атомы серы позволила перейти к изучению конформаций нового класса семичленных циклов. Были разработаны синтетические подходы. Наиболее эффективным методом синтеза 1,3,2-дитиафосфепинов оказалось взаимодействие соответствующего дитиола с дихлорангидридами кислот фосфора в условиях межфазного катализа.

Для бесфосфорных аналогов этих соединений обнаружено нетрадиционное трехкомпонентное равновесие форм кресло, ванна и твист-ванна [26].

Соединение трехкоординированного фосфора ряда **2** с R = Cl, Ph выделить в чистом виде не удалось, поэтому о пространственной структуре можно сделать только предварительные выводы. На основании сходства спектральных параметров ЯМР  $^1\text{H}$  этих соединений и соответствующих 1,3,2-дитиафосфоринанов можно предположить, что, как и последние, они реализуются в конформации кресла с аксиальным положением заместителя, так как константы спин-спинового взаимодействия (KCCB)  $^3J(\text{P}^{\text{III}}\text{SCH})$  сильно зависят от ориентации заместителя. РСА 2-фенил-2-тионо-1,3,2-дитиафосфепина показал, что, вопреки общепринятому мнению о «жесткости» валентных углов атома серы, они подвержены значительному влиянию заместителя у фосфора. Так, в изученной молекуле и известном в литературе 2-(*p*-хлорфенил)-производном [27] эндоциклические валентные углы серы отличаются на  $4^\circ$ . Геометрия гетероциклического фрагмента в 1,3,2-диокса- и 1,3,2-дитиапроизводных отличается очень заметно, что допускает существование в последних формы ванна.

Динамическая спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ , колебательная спектроскопия и дипольные моменты позволили сделать однозначные выводы о пространственной структуре производных четырехкоординированного фосфора. В сульфиде наблюдается двухкомпонентное равновесие форм кресла с преобладанием аксиальной до 90%, в оксиде эта конформация является единственной. На основании геометрических параметров производных  $\text{P}^{\text{IV}}$  и ЯМР-спектральных характеристик была получена спектрально-структурная корреляция между величинами двугранных углов PSCH и вицинальной KCCB  $^3J(\text{P}^{\text{IV}}\text{SCH})$ , подобная зависимости Карплуса.

Выявление закономерностей пространственного строения 1,3,2-диокса- и дитиафосфепинов привело к необходимости исследования конформационного поведения 1,5,3-диоксафосфепинов (ряд **3**), отличающихся от рассмотренных ранее соединений положением эндоциклических кислородных атомов. Подобные гетероциклы в плане их пространственного строения ранее не изучались. Для их аналогов без фосфора – 6,7-бенз-1,5-диокса- и 1,5-дитиацicloгепт-5-енов – в литературе имеется меньше сведений, чем для их 1,3-аналогов [28]. Методом динамической спектроскопии ЯМР установлено наличие трехкомпонентного равновесия  $a\text{-K} \rightleftharpoons [\text{T}] \rightleftharpoons e\text{-K}$ .

Для 6,7-бенз-1,5,3-диоксафосфепинов описан синтез и установлена кристаллическая структура 3-окси-3-оксопроизводного, реализующегося в конформации  $a\text{-K}$  [29].

Применение спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  для конформационного анализа таких систем затруднено тем, что геминальные КССВ  $^2J(\text{PCH})$  метиленовых групп при атоме фосфора зависят от многих факторов – валентных углов, координации атома фосфора, ориентации заместителей. Сведения о стереохимической зависимости констант  $^2J(\text{PCH})$  отрывочны и противоречивы [30]. Шестичленные 1,3,5-диоксафосфоринаны не могут служить моделями для анализа спектров семичленных циклов вследствие большой разницы внутрициклических валентных углов и возможного сильного магнитно-анизотропного влияния ароматического планарного фрагмента. Поэтому на основе спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , записанных в растворителях разной полярности, удалось сделать только общее заключение о конформационной неоднородности соединений ряда **3**. Об этом свидетельствуют изменения КССВ  $^2J(\text{PCH})$  и особенно неэквивалентности химических сдвигов метиленовых протонов. В наибольшей степени этот эффект выражен для диметиламинопроизводного.

Для определения геометрии был проведен РСА. Фенокси- и фенильное производные имеют в кристалле конформации ТВ, но отличающиеся величинами торсионных углов. Для диэтиламинопроизводного наблюдался редкий случай, когда в элементарной ячейке кристалла находятся две молекулы в разных пространственных формах –  $a\text{-K}$  и ТВ. Это предполагает возможность их сосуществования и в растворах.

Для решения вопроса о конформационном составе и предпочтительной ориентации заместителей соединений ряда **3** привлечены методы дипольных моментов и эффекта Керра. Анализ данных этих методов в сравнении с рассчитанными по векторной аддитивной схеме, а также сопоставление квадрата дипольного момента с мольной константой Керра в виде графика Верещагина позволили подтвердить результаты ЯМР о конформационной неоднородности, а также сделать вывод о том, что для  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{OEt}, \text{OPh}$  конформация  $a\text{-K}$  преобладает. Для всех изученных нами соединений этого ряда содержание формы  $e\text{-K}$  в равновесии не превышает 30%.

Таким образом, влияние природы заместителя на конформацию семичленного цикла сохраняется, но по сравнению с 1,3,2-производными выражено существенно слабее. Это особенно ярко проявляется для диэтиламиногруппы, которая в 1,3,2-аналогах в силу экзоаномерного эффекта резко предпочитает экваториальное положение.

Другая особенность 1,5,3-диоксафосфепинов была обнаружена при определении поворотных изомеров по связям P–Ph и P–OR при рассмотрении констант Керра. Во всех изученных 1,3,2-дигетерофосфацикланах при аксиальном положении фенила реализуется ротамер с перпендикулярным расположением плоскости фенильной группы и плоскости симметрии молекулы, а при экваториальном – параллельным. В 1,5,3-производных ситуация противоположная. Это объясняется с позиций стерического отталкивания орто-протонов фенила и синаксиальных протонов цикла, что ясно из рис. 2.

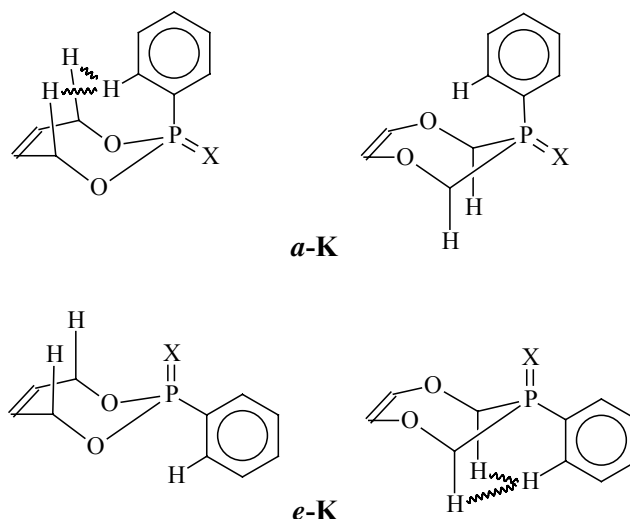


Рис. 2. Особенности внутреннего вращения вокруг связи P–C<sub>sp<sup>2</sup></sub>(Ph) в конформации кресла с *a*- и *e*-расположением фенильной группы для 1,3,2- и 1,5,3-диоксафосфепинов (символом  $\sim$  обозначены репульсивные взаимодействия)

Аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении ротамеров по связи P–OAlk(Ar). Если в 1,3,2-дигетерофосфацикланах при *a*-положении связи реализуется гош-ротамер, при экваториальном – равновесие гош- и анти-ротамеров, то в 1,5,3-производных ситуация противоположная. Это также объясняется стерическими взаимодействиями группы OR с синаксиальными атомами водорода.

**Конформации восьмичленных циклов.** Применение первого подхода к описанию восьмичленных циклических систем с двумя планарными фрагментами ряда 4 показало, что соединения могут иметь четыре канонических конформации: ванна-кресло (ВК), ванна-ванна (ВВ), деформированная ванна (В) и твист-ванна (ТВ) (рис. 3).

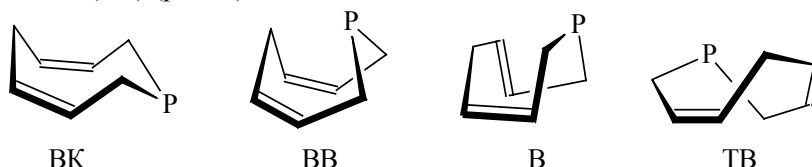


Рис. 3. Канонические формы восьмичленного цикла

1,3,2-Диоксафосфоцины с аннелированными бензольными ядрами, находящимися в 1,4-положении, являются хорошими моделями для изучения многообразия конформационного поведения восьмичленных гетероциклических систем [31]. Соединения трехкоординированного фосфора в основном характеризуются двухкомпонентным равновесием форм ВК с экваториальной и аксиальной ориентациями заместителя R у атома фосфора  $e\text{-VK} \rightleftharpoons a\text{-VK}$  [32]. Переход к производным четырехкоординированного фосфора приводит к возрастанию конформационной подвижности цикла: для 2-этокси-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоцина обнаружено двухкомпонентное равновесие  $e\text{-V} \rightleftharpoons e\text{-VK}$ , смещенное в сторону ванны [33], а для 2-гидро-2-оксопроизводных – трехкомпонентное равновесие  $e\text{-VK} \rightleftharpoons e\text{-V} \rightleftharpoons a\text{-VK}$  с преобладанием ВК-конформеров [34]. Именно поэтому было проведено дальнейшее изучение 2-тионо-1,3,2-диоксафосфоцинов с различными экзоциклическими заместителями R электроноакцепторного (Cl) и электронодонорного ( $\text{NEt}_2$ ) типа.

Приложение методов динамической спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  выявило конформационную неоднородность соединений с  $\text{R} = \text{Cl}$ , OEt и позволило получить «вымороженные» спектры двух и трех форм соответственно. Колебательная спектроскопия подтвердила это и на основании ряда спектральных тестов позволила сделать предположения о виде форм, участвующих в равновесии. В то же время по результатам обоих методов диэтиламинопроизводное ряда 4 конформационно однородно и реализуется в форме  $e\text{-K}$ , что согласуется с данными РСА [35].

Идентификация конформеров, проведенная методами дипольных моментов и эффекта Керра, позволила сделать определенные выводы об обнаруженных типах конформационных процессов.

В соответствии с температурными исследованиями в хлортиофосфате наблюдаются два типа конформационных переходов. Первый, низкоэнергетический процесс с барьером  $\Delta G^\ddagger$  34.2 кДж/моль соответствует переходу  $\text{V} \rightleftharpoons \text{VK}$ , а второй с барьером 52.9 кДж/моль – процессу инверсии  $e\text{-VK} \rightleftharpoons a\text{-VK}$ . В этоксильном производном зафиксирован только один процесс с высоким барьером 51.3 кДж/моль для равновесия двух конформеров  $a\text{-V} \rightleftharpoons a\text{-VK}$ , хотя и близкий по величине ко второму барьеру хлорангидрида, однако соответствующий другому конформационному переходу. Это свидетельствует о большом влиянии, оказываемом природой экзоциклического заместителя у  $\text{P}^{\text{IV}}$  на величину энергетических барьеров конформационных переходов в подобных восьмичленных циклах.

Таким образом, исследование конформационного поведения трех тионопроизводных дибензо-1,3,2-диоксафосфоцинов выявило сильное влияние, оказываемое экзоциклическим заместителем X у атома фосфора. При этом в случае электронодонорной диалкиламиногруппы наблюдается значительная стабилизация ВК-конформации с аксиальной связью  $\text{P}=\text{S}$ , при введении электроноакцепторного атома хлора более предпочтительной становится экваториальная ориентация тиофосфорильной группы, что приводит к трехкомпонентному равновесию  $a\text{-VK} \rightleftharpoons e\text{-VK} \rightleftharpoons \text{V}$ . Для этоксильной группы, которая по своему электронному влиянию в 4,5;7,8-дибензо-1,3,2-диоксафосфоцинах с эндоциклическими акцепторными связями  $\text{P}-\text{O}(\text{Ar})$  может рассматриваться как элек-

тронодонорная [25], в этоксипроизводном обнаружена предпочтительность *a*-В-конформации, хотя вторым партнером по равновесию, как и следовало ожидать, выступает конформер *a*-ВК. В принципе, обнаруженные тенденции соответствуют найденным ранее для 2-тионо-1,3,2-диоксафосфоринановых систем. Различие заключается в том, что разность энергий между структурами с различной формой циклического фрагмента меньше разности энергий между конформерами с аксиальным и экваториальным положениями экзоциклических заместителей, что и приводит к обнаруженному многообразию конформационного поведения.

Изучение конформаций восьмичленных циклов было завершено исследованием 2-тионо-1,3,6,2-диоксазафосфоцинов с насыщенным циклом 5. Методологические подходы конформационного анализа разнообразных восьмичленных циклов с планарными фрагментами экспериментальными и теоретическими методами позволили перейти к рассмотрению конформационного поведения насыщенных восьмичленных гетероциклов, характеризующихся высокой подвижностью цикла и, следовательно, возможностью реализации многокомпонентных конформационных равновесий. Применение электрических и электрооптических методов в конформационном анализе фосфорсодержащих гетероциклов с различным размером кольца показало высокую информативность при идентификации конформеров. В приложении к более стереодинамичным системам – насыщенным восьмичленным гетероциклам – применение этих методов в конформационном анализе особенно необходимо.

Поскольку для подобных систем возможен большой набор канонических форм, методом молекулярной механики (ММ) рассчитана полная поверхность потенциальной энергии и определены равновесные геометрические параметры 39 наиболее стабильных конформаций цикла [36]. Исследованию конформационного поведения 1,3,6,2-диоксазафосфоцинов комплексом физических методов, в том числе методами дипольных моментов (ДМ) и эффекта Керра (ЭК) посвящена работа [37]. Следует отметить, что рассматриваемые в ней структуры восьмичленного цикла с фиксацией четырех несмежных атомов цикла в плоскости упрощены и не являются каноническими, поскольку пространственное расположение атомов в насыщенных восьмичленных циклах с несколькими гетероатомами значительно сложнее.

Совместное рассмотрение дипольных моментов и констант Керра позволило однозначно определить конформацию 2,6-диметил-2-тионо-1,3,6,2-диоксазафосфоцина как *a*-КК. Заметим, что именно эта форма была обнаружена в кристалле. Для остальных соединений этого ряда ситуация значительно сложнее – экспериментальные точки могут соответствовать нескольким типам конформационных равновесий. Однако оценка энтропийных вкладов в свободную энергию равновесий на основе относительных энергий (имеющих смысл  $\Delta H$ ) конформеров, рассчитанных методом ММ, и относительных заселенностей форм, определенных по графику Верещагина, позволила исключить из рассмотрения большую часть возможных равновесий и сделать вполне определенные выводы. Однозначно, что в растворах предпочтительны формы с аксиальной ориентацией фосфорильной или тиофосфорильной группы. Такое заключение находится в соответствии с тенденцией изменения величин относительных энергий



*a*- и *e*-форм, рассчитанных методом ММ, а также с экспериментальными данными по аналогичным восьмичленным насыщенным фосфацикланам [38].

Таким образом, использование методов дипольных моментов и эффекта Керра для конформационного анализа восьмичленных насыщенных 1,3,6,2-диоксазафосфоцинов, несмотря на гибкость цикла, позволило сделать определенные заключения об их структуре. Безусловно, эти методы являются информативными. Естественно, для полного выяснения конформационного состава подобных систем требуется совместное применение разнообразных физических методов, которые предоставляют информацию как о количестве форм, участвующих в равновесии, так и об их спектрально-структурных характеристиках. Было бы весьма полезным привлечь к этой проблеме квантово-химические расчеты для установления термодинамических параметров конформеров.

Следует заключить, что исследование широкого круга соединений позволило определить факторы, стабилизирующие отдельные конформации. Структура кольца семичленных гетероциклов с одним планарным фрагментом в основном определяется его природой: введение двойной связи стабилизирует гибкую форму, замена ее на бензольное кольцо приводит к появлению форм кресла.

При определении ориентации экзоциклических заместителей у атома фосфора преобладают электронные факторы в рамках обобщенного аномального эффекта. Электронодонорные заместители предпочитают экваториальное расположение, электроноакцепторные – аксиальное. Вклад этого эффекта в конформационную ситуацию зависит от эндоциклических атомов у фосфора и снижается в ряду кислород – сера – углерод. Влияние стерических характеристик экзоциклического заместителя незначительно и становится заметным только для объемистых заместителей типа *трет*-бутильной группы.

Конформации восьмичленных циклов в общем определяются теми же факторами. Однако снижение энергетических барьеров, разделяющих конформеры цикла, по сравнению с барьером между конформерами с альтернативной ориентацией заместителей приводит к тому, что форма цикла не только определяется планарным фрагментом, но также существенно зависит от природы заместителей.

Изменение координации атома фосфора от  $P^{III}$  к  $P^{IV}$  в семичленных циклах приводит к некоторой стабилизации кресловидных форм, не влияя на качественный состав равновесной смеси. В случае восьмичленных циклов с двумя планарными фрагментами при переходе от соединений  $P^{III}$  к  $P^{IV}$  наблюдается возрастание конформационного многообразия – изменяется структура конформеров, увеличивается количество форм в равновесной смеси.

Автор выражает благодарность доктору химических наук Р.П. Аршиновой за ценные советы и участие в обсуждении результатов.

### Summary

*S.G. Gnevashev. Conformations of Phosphepines and Phosphocines in a Solution. An Effect of Exo- and Endocyclic Substituents at Tri- and Tetra-Coordinated Phosphorus Atoms.*

Regularities of conformational behavior of some seven- and eight-membered phosphorus-containing heterocycles in solutions are revealed by a complex of physical methods (dynamic NMR spectroscopy, IR and Raman spectroscopy, dipole moments, Kerr effect, X-ray analysis)

and theoretical consideration. It is shown that the spatial structure of conformers and the quantity of forms in an equilibrium mixture are defined by the planar fragment, the coordination of the phosphorus atom, the nature of exo- and endocyclic substituents at the phosphorus atom and their position.

**Key words:** conformational analysis, seven-membered rings, eight-membered rings, phosphepines, phosphocines.

### Литература

1. *Burkert U., Allinger N.L.* Molecular Mechanics. – Washington D.C.: ACS, 1982. – 339 p.
2. *Гневашев С.Г., Аршинова Р.П., Арбузов Б.А.* Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. 48. 2-Метокси-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфепин – оксид и сульфид // Изв. АН. Сер. хим. – 1988. – Вып. 9. – С. 1810–1814.
3. *Кадыров Р.А., Шакиров И.Х., Аршинова Р.П., Гневашев С.Г., Шагидуллин Р.Р., Арбузов Б.А.* Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. 49. Колебательные спектры, дипольные моменты и конформации 2-арокси-1,3,2-диоксафосфепинов и их бензанаалогов // Изв. АН. Сер. хим. – 1989. – Вып. 5. – С. 1067–1074.
4. *Шакиров И.Х., Шагидуллин Р.Р., Гневашев С.Г., Аршинова Р.П.* Конформационный анализ 2-фенил-2-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфепина по данным колебательной спектроскопии, дипольных моментов и эффекта Керра // Изв. АН. Сер. хим. – 1991. – Вып. 5. – С. 921–926.
5. *Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А., Аршинова Р.П., Гневашев С.Г.* Молекулярная и кристаллическая структура 2-фенил-2-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфепина // Изв. АН. Сер. хим. – 1991. – Вып. 1. – С. 214–217.
6. *Гневашев С.Г., Аршинова Р.П., Шакиров И.Х., Шагидуллин Р.Р.* Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. XLVI. Количественное описание конформаций и спектры комбинационного рассеяния света (КРС) 2-фенил-2-тионо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфепина // Журн. общ. химии. – 1988. – Т. 58, Вып. 11. – С. 2412–2417.
7. *Gavrilov V.V., Dobrynin A.B., Gnevashev S.G., Kataeva O.N., Shtyrlin Yu.G., Litvinov I.A., Klimovitskii E.N.* Molecular structure of 2-tert-butyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphepine and its benzo derivative // J. Mol. Struct. – 2004. – V. 693, No 1–3. – P. 119–123.
8. *Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А., Аршинова Р.П., Гневашев С.Г.* Кристаллическая и молекулярная структуры 2-фенил-2-тионо-5,6-(4',5'-диметил)бензо-1,3,2-дитиафосфепина и 2-метокси-2-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфепина // Журн. структ. химии. – 1990. – Т. 31, Вып. 5. – С. 75–80.
9. *Арбузов Б.А., Кадыров Р.А., Аршинова Р.П., Гневашев С.Г.* 1,3,2-Дитиафосфепины: синтез и пространственное строение // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 295, Вып. 4. – С. 867–869.
10. *Аршинова Р.П., Гневашев С.Г., Кадыров Р.А., Клочкин В.В., Арбузов Б.А.* 2-Фенил-5,6-бензо-1,3,2-дитиафосфепины: синтез и конформационное поведение // Журн. общ. химии – 1988. – Т. 58, Вып. 11. – С. 2417–2423.
11. *Аршинова Р.П., Гневашев С.Г., Бовин А.Н., Цветков Е.Н.* Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, дипольные моменты и конформации 3-оксо-6,7-бензо-1,5,3-диоксафосфепинов // Изв. АН. Сер. хим. – 1991. – Вып. 7. – С. 1517–1523.
12. *Аршинова Р.П., Латыпов Ш.К., Гневашев С.Г., Шакиров И.Х., Кадырова В.Х., Ильясов А.В.* Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. 51. Конформационное многообразие 4,5,7,8-добензо-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоцинов // Изв. АН. Сер. хим. – 1990. – Вып. 12. – С. 2766–2772.

13. Cremer D., Pople J.A. General definition of ring puckering coordinates // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97, No 4. – P. 1354–1358.
14. Dillen J., Geise H.J. A computer routine for the calculation of Cartesian coordinates of seven membered ring systems // Comput. Chem. – 1980. – V. 4, No 3–4. – P. 113–115.
15. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Ремизов А.Б., Тимирбаев М.Б. Стереохимия семичленных гетероциклов. VI. Количественная оценка конформационных энергий планарных фрагментов и заместителей у С2 в ряду 1,3-диоксациклогепт-5-енов и некоторых их производных // Журн. общ. химии. – 1981. – Т. 51, Вып. 12. – С. 2705–2710.
16. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Ремизов А.Б., Клочков В.В., Аганов А.В., Тимирбаев М.Б. Стереохимия семичленных гетероциклов. Сообщение 3. Конформации 5,6-дихлор-1,3-диоксациклогептенов-5 и эффект планарного фрагмента // Изв. АН. Сер. хим. – 1980. – Вып. 8. – С. 1794–1799.
17. St-Amour R., St-Jacques M. Nuclear magnetic resonance characterization of the ring conformations of monosubstituted derivatives of 1,3-dioxo-5,6-benzocycloheptene // Can. J. Chem. – 1983. – V. 61, No 1. – P. 109–115.
18. Арбузов Б.А., Аришинова Р.П., Полежаева Н.А. Синтез и структура гетероциклических соединений, содержащих элементы V и VI групп в цикле // Изв. АН. Сер. хим. – 1983. – Вып. 11. – С. 2507–2535.
19. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Клочков В.В., Анонимова И.В., Аганов А.В. Стереохимия семичленных гетероциклов. IX. Конформационные свойства 2-бутен-1,4-диолсульфита и его 2,3-дизамещенных. Роль планарных фрагментов // Журн. общ. химии. – 1983. – Т. 53, Вып. 2. – С. 442–450.
20. Faucher H., Guimares A.C., Robert J.B., Sauriol F., St-Jacques M. Conformational studies of 7-membered cyclic sulfites. 3-Охо-2,4,3-dioxathiepin and 3-охо-2,4,3- benzo-dioxathiepin // Tetrahedron. – 1981. – V. 37, No 4. – P. 689–701.
21. Арбузов Б.А., Клочков В.В., Аганов А.В., Мареев Ю.М., Самитов Ю.Ю. Внутримолекулярная динамика 2-трет.бутокси-5,6-бензо-1,3,2-диоксастибепана и некоторых 1,3,2-диоксастибинанов // Изв. АН. Сер. хим. – 1980. – Вып. 7. – С. 1687.
22. Арбузов Б.А., Аганов А.В., Клочков В.В., Анонимова И.В., Чадаева Н.А., Любимцева О.Г. Стереохимия 2-замещенных 5,6-бензо-1,3,2-диоксаарсепинов // Изв. АН. Сер. хим. – 1984. – Вып. 8. – С. 1779–1784.
23. Guimaraes A.C., Robert J.B. Stereochemical study of seven-membered ring phosphites // Tetrahedron Lett. – 1976. – V. 17, No 6. – P. 473–476.
24. Grand A., Robert J.B. The crystal and molecular structures of six- and seven-membered-ring organophosphorus compounds. 1,3,2-Dioxaphosphorinanes and 1,5-dihydro-1,4,3-benzodioxaphosphepins // Acta Crystallogr., Sect. B. – 1978. – V. 34, No 1. – P. 199–204.
25. Аришинова Р.П. Внутримолекулярные электронные взаимодействия в соединениях фосфора в свете новейших структурных достижений // Усп. химии. – 1984. – Т. 53, Вып. 4. – С. 595–624.
26. Sobolev P.N., Shakirov I.Kh., Shagidullin R.R., Klimovitskii E.N., Strel'nik D.Yu. Raman spectra and conformations of 2,2-dialkyl-1,3-dithio-5,6-benzocycloheptenes: coexistence of chair, boat and twist-boat forms // J. Mol. Struct. – 1992. – V. 268, No 4. – P. 321–334.
27. Reddy C.D., Rao C.V.M., Reddy D.B., Thompson M.D., Jasinski J., Holt E.M., Berlin K.D. Synthesis and spectral studies on selected benzodithiaphosphepine 3-oxides: a single crystal X-ray diffraction analysis of 1,5-dihydro-7,8-dimethyl-2,4,3-benzodithiaphosphepine 3-oxide – evidence for a pseudo-chair form in the ring // Indian J. Chem., Sect. B. – 1985. – V. 24, No 5. – P. 481–486.

28. *Menard D., St. Jacques M.* High-field proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of the conformational dynamic properties of seven-membered rings. 3-Substituted derivatives of 1,5-benzodioxepin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106, No 7. – P. 2055–2063.
29. *Чехлов А.Н., Бовин А.Н., Цветков Е.Н., Мартынов И.В.* Молекулярная и кристаллическая структура 2Н-3,4-дигидро-3-окси-3-оксо-1,5,3-бензодиоксафосфепина // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1988. – Вып. 6. – С. 1429–1431.
30. *Ерастов О.А., Никонов Г.Н.* Пространственное строение гетероциклов с фрагментом N(P)–C–X (X = N, O, S) // *Конформационный анализ элементоорганических соединений.* – М.: Наука, 1983. – С. 132–138.
31. *Аришинова Р.П.* Современные представления о конформациях 8-членных циклических систем с планарными фрагментами // *Усп. химии.* – 1988. – Т. 57, Вып. 12. – С. 1990–2024.
32. *Arshinova R.P., Danilova O.I., Arbuzov B.A.* Steric structure of phosphorus containing heterocycles. XLV. Spectral <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR criteria for conformational studies of 1,3,2-dioxaphosphocines // *Phosphorous and Sulfur.* – V. 34, No 1–2. – P. 1–14.
33. *Аришинова Р.П., Данилова О.И., Оводова О.В.* Прямое наблюдение конформеров 4,5;7,8-диметил(4',4"-диметил-6',6"-дипрет-бутил)-дibenzo-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоцина и его 2-диэтиламинопроизводного // *Докл. АН СССР.* – 1986. – Т. 287, Вып. 5. – С. 1135–1139.
34. *Арбузов Б.А., Аришинова Р.П., Данилова О.И., Гневашев С.Г., Кадырова В.Х., Мукменев Н.А.* Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. 39. 2-Гидро-2-оксо-4,5;7,8-дibenzo-1,3,2-диоксафосфоцин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1986. – Вып. 8. – С. 1764–1768.
35. *Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А., Аришинова Р.П., Арбузов Б.А.* Молекулярная структура 4,5;7,8-диметил(4',4"-диметил-6',6"-дипрет-бутил)-дibenzo-6Н-2-диэтиламино-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоцина // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1989. – Вып. 1. – С. 44–77.
36. *Плямоватый А.Х., Вандюкова И.И., Аришинова Р.П.* Конформации 1,3,6,2-диоксазафосфоцинов по данным метода молекулярной механики // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1989. – Вып. 10. – С. 2283–2288.
37. *Пацановский И.И., Ишмаева Э.А., Дьяков В.М., Ремизов А.Б., Кузнецова Г.А., Лазарев И.М., Воронков М.Г., Пудовик А.Н.* Дипольные моменты фосфорорганических соединений. XIX. Конформации N-замещенных 1,3,6,2-диоксазафосфоцинанов // *Журн. общ. химии.* – 1981. – Т. 51, Вып. 5. – С. 980–985.
38. *Dutasta J.-P.* Dioxa-1,3 phospho-2 cyclooctanes: analyse conformationnelle et etude des parameters de resonance magnetique nucleaire; oligomerisation et synthese de macrocycles phosphores. – Grenoble, 1980. – 285 p.

Поступила в редакцию  
15.12.11

---

**Гневашев Сергей Геннадьевич** – научный сотрудник отдела стереохимии Химического института им А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Sergey.Gnevashev@ksu.ru](mailto:Sergey.Gnevashev@ksu.ru)