УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Том 148, кн. 4 Естественные науки *2006*

УДК 541.67

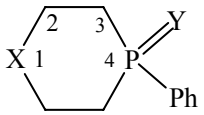
КОНФОРМАЦИИ 1,4-ГЕТЕРОФОСФИНАНОВ

Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева, А.А. Газизова, М.Г. Воронков

Аннотация

В статье рассмотрено строение 1,4-гетерофосфинанов в растворе на основе комплексного использования методов дипольных моментов, эффекта Керра и метода молекулярной механики. Установлено, что эти соединения существуют в преимущественной конформации кресла с экваториальным расположением экзоциклического фенильного заместителя.

Пространственное строение шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов с фрагментами P–X–O, P–C–X, P–C–X–Y (где X, Y – гетероатомы) довольно подробно исследовано методами рентгеноструктурного анализа, колебательной и ЯМР спектроскопии, эффекта Керра и дипольных моментов [1–9]. В то же время, сведения о структуре аналогов фосфациклогексана с гетероатомом в первом положении цикла до сих пор единичны [10–12]. В настоящей работе методами дипольных моментов (ДМ), эффекта Керра и методом молекулярной механики (ММ) изучено строение 1,4-гетерофосфинанов (1)–(3):



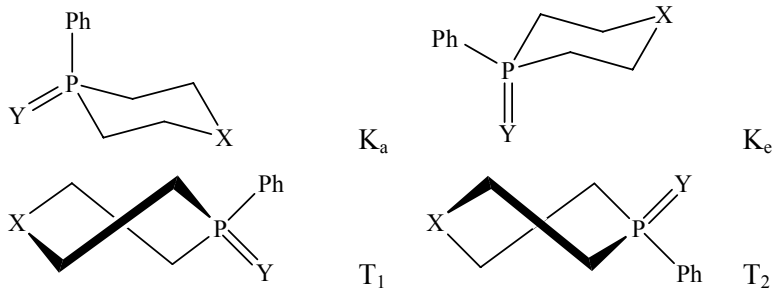
X = S, Y = Se (1)

X = $SiMe_2$, Y = Se (2)

X = $SiMe_2$, Y = НЭП (3)

Ранее нами [12] методами ЯМР-спектроскопии и дипольных моментов было установлено, что кислородный аналог изученных соединений, а именно 4-фенил-4-оксо-1,4-оксафосфинан в растворе, существует в форме *кресла* с экваториальной ориентацией экзоциклического фенильного заместителя. Группа P=O ориентирована аксиально. По данным рентгеноструктурного анализа аналогичная конформация реализуется для этого соединения и в кристалле [11]. В 1-метил-4-фенил-4-тионо-1,4-азафосфинане в кристалле также реализуется конформация *кресла*, но с аксиальной ориентацией экзоциклического фенильного заместителя. Интересно было проследить влияние других гетероатомов в цикле на строение этих соединений. Первоначально изучение возможного конформационного состава 1,4-фосфинанов (1)–(3) было предпринято нами методом ММ с использованием силового поля Дашевского – Плямоватого [13, 14]. Были определены равновесные геометрические параметры наиболее выгодных

по энергии конформаций соединений (1)–(3); ими оказались две *кресловидные* и две *твист*-формы:



В расчетах также учитывались возможные конформации типа ванны, однако из-за стерических затруднений они оказались невыгодными. Величины относительных энергий конформаций K_a и K_e (*a*, *e* – аксиальная и экваториальная ориентации экзоциклического Ph заместителя), а также *твист*-форм приведены в табл. 1.

Табл. 1

Рассчитанные методом ММ значения относительных энергий (ΔE, ккал/моль) конформаций 1,4-гетерофосфинанов (1)–(3)

№	K_a	K_e	T_1	T_2
1	0.57	0	4.69	5.12
2	1.12	0	3.42	3.77
3	0	0.49	3.46	3.73

Анализ полученных данных позволяет сделать однозначный вывод об энергетической выгодности *кресловидных* конформаций для всех исследованных в работе веществ. Такая же картина наблюдалась нами ранее и для кислородного аналога исследованных соединений.

Дальнейшая идентификация реализующихся в конформационном равновесии форм осуществлялась методом ДМ. Экспериментальные и вычисленные для кресловидных конформаций ДМ соединений (1)–(3) приведены в табл. 2.

Табл. 2

Экспериментальные и вычисленные ДМ 1,4-гетерофосфинанов $PhP(Y)(CH_2CH_2)_2X$ (1)–(3)

№	X	Y	$\mu_{выч}$, Д (K_a)	$\mu_{выч}$, Д (K_e)	$\mu_{эксп}$, Д
1	S	Se	4.07	4.50	4.39
2	Si	Se	4.71	5.63	5.30
3	Si	НЭП	0.96	1.87	1.82

Сопоставление данных табл. 2 показывает, что все три изученных молекулы существуют в конформации кресла с предпочтительной экваториальной ориентацией фенильного заместителя [от 62% в соединении (2) до 74% в со-

единении (1) и до 93% в соединении (3)], то есть в последнем случае конформационное равновесие практически ананкомерное (реализуется почти исключительно одна форма кресла с P-Ph_e). Соотношение конформеров рассчитывалось по известным уравнениям:

$$K_e + K_a = 1,$$
$$\mu^2_{эксп} = \mu^2(K_e)\, n + \mu^2(K_a)\,(1 - n);$$

где n – содержание формы кресла с экваториальной ориентацией фенильного заместителя.

Экспериментальное и вычисленные значения константы Карре (mK) соединения (2) приведены в табл. 3. Константа Керра, в отличие от дипольного момента, чувствительна к повороту бензольного кольца вокруг связи P-$C_{аром.}$. Поэтому были вычислены mK для двух возможных ориентаций фенильной группы: || соответствует ее расположению в псевдозеркальной плоскости молекулы, ⊥ – перпендикулярно ей.

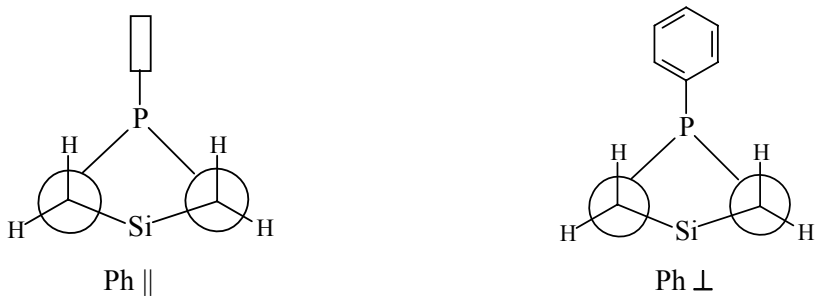


Табл. 3

Экспериментальное и вычисленные значения константы Керра 2,2-диметил-5-фенил-5-селено-1,4-фосфинана (2)

	K_a	K_e	mK·10^{-12} $_{эксп}$ э.с.е.
mK·10^{-12} э.с.е. Ph ‖	2173	1547	1685
Ph ⊥	635	20	

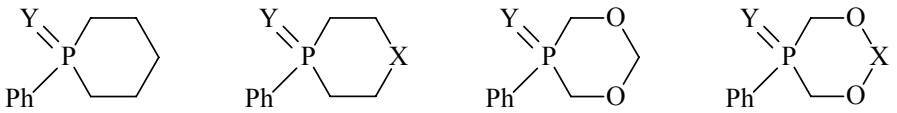
Анализ приведенных в табл. 3 экспериментальных и вычисленных значений mK для фосфинана (2) приводит к выводу о преимущественной кресловидной конформации шестичленного цикла в этом соединении с параллельной ориентацией фенильного кольца и группы P=Se.

При расчетах ДМ были использованы следующие значения полярности связей и групп: m(CH_2–P) = 0.83 Д [15], m(Ph–P) = 1.09 Д [15], m(Si–CH_3) = 1.48 Д [16]; значения m(P=Se) = 4.00 Д и m(CH_2-S) = 1.39 Д вычислены из экспериментальных ДМ Et_3P=Se ($\mu_{эксп}$ = 5.12 Д) [17] и тиана S(CH_2CH_2)CH_2 ($\mu_{эксп}$ = 1.78 Д) [18].

Таким образом, изучение пространственного строения 1,4-гетерофосфиновых систем, проведенное нами на основе комплексного использования методов дипольных моментов, эффекта Керра, а также расчетов по методу ММ показало, что преимущественной конформацией 1,4-оксафосфинана с P^{IV} являет-

ся форма кресла с аксиальной ориентацией связи P=Y и, соответственно, экваториальной ориентацией фенильного заместителя. Согласно расчетам такая же конформация энергетически выгодна для тиа- и силафосфинанов с P^{IV}.

Предыдущие исследования и полученные нами новые данные позволяют обобщить, что конформационное поведение 1,4-дигетерофосфинанов с P^{IV} в растворе аналогично таковому для фосфинановых систем: введение второго гетероатома (O, S, Si) не приводит к изменению преимущественно аксиальной ориентации связи P=Y (и, соответственно, экваториальной ориентации фенильного радикала, которая сохраняется и в трехвалентном производном)



P=Y – a (Y=O, Se, X=O, S, $SiMe_2$) P=Y – e (Y=O, S, X=Si)

Добавим, что тенденция к стабилизации экваториальной ориентации экзоциклического Ph заместителя в фосфинанах не является тривиальной, и ранее иногда наблюдалась лишь для 1,3,2-диоксафосфинанов с экзоциклической диалкиламиногруппой, например, в работе [19]. Возможно, объяснение этому факту будет найдено с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов. Эта работа ведется нами в настоящее время.

Экспериментальная часть

Физико-химические измерения количественных характеристик электрических (ДМ) и электрооптических (*m*K) свойств исследованных в работе соединений проводились для серии из четырех – пяти растворов веществ в диоксане при 25 ± 0.2°C. Поскольку все исследованные вещества гигроскопичны, растворитель готовился непосредственно перед измерениями согласно стандартной методике [20], все измерения проводились в атмосфере сухого аргона с максимальной предосторожностью и быстротой (2–5 мин.). Экспериментальные ДМ рассчитывались по формуле, выведенной из уравнения Дебая [21], ориентационная поляризация (Po) определялась по формуле Гуггенгейма – Смита [21]. Экспериментальная мольная константа Керра определялась на приборе, описанном в работе [22] и рассчитывалась по уравнению Ле Февра [23]. Коэффициенты расчетных уравнений и экспериментальные ДМ изученных соединений приведены в табл. 4.

Табл. 4

Коэффициенты расчетных уравнений и экспериментальные ДМ соединений (1)–(3) в диоксане

№ соединения	α	γ	$P_{ор}$, см^3	μ, Д
1	9.0226	0.2957	394.3101	4.39
2	12.0491	0.4487	573.5849	5.30

3	2.1668	0.4096	67.3950	1.82

Авторы благодарят Н.М. Кудякова за предоставление исследованных соединений, А.Х. Плямоватого и И.А. Кушниковского за проведение расчетов геометрических и энергетических параметров изученных соединений по методу атом – атомных потенциальных функций, а также И.К. Кушниковскую за получение некоторых экспериментальных параметров.

Summary

Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, A.A. Gazizova, M.G. Voronkov. The conformations of 1,4-heterophosphinanes.

The structure of 1,4-heterophosphinanes in solution was established by the complex of methods of dipole moments, Kerr effect and method of molecular mechanics. It was determined that these compounds are exist as preferred *chair* conformation with equatorial exocyclic phenyl substituent.

Литература

1. *Наумов В.А., Вилков Л.В.* Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1986. – 320 с.
2. *Аршинова Р.П.* Строение и реакционная способность органических соединений. – М.: Наука, 1978. – С. 65–106.
3. *Ишмаева Э.А.* Конформации фосфорорганических соединений // Конформационный анализ элементоорганических соединений. – М.: Наука, 1983. – С. 86–123.
4. *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. 124–154.
5. *Стрелкова Е.Н., Пацановский И.И., Ишмаева Э.А., Кудяков Н.М., Воронков М.Г., Пудовик А.Н.* Конформации 2,2-диметил-5-фенил-5-тионо-1,3,2,5-диоксасилафосфоринана // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, Вып. 7. – С. 1688–1689.
6. *Ишмаева Э.А., Пацановский И.И., Зябликова Т.А., Стрелкова Е.Н., Романова И.П.* Конформации 2,2-диметил-5-фенил-1,3,2,5-диоксасилафосфоринана // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, Вып. 10. – С. 2249–2252.
7. *Пацановский И.И., Ишмаева Э.А., Стрелкова Е.Н., Ильясов А.В., Зябликова Т.А., Исмаев И.Э., Кудяков Н.М., Воронков М.Г., Пудовик А.Н.* Конформации 1,3,2,5-диоксасилафосфоринанов с четырехкоординированным атомом фосфора // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 54, Вып. 8. – С. 1738–1745.
8. *Пацановский И.И, Кудяков Н.М., Зябликова Т.А.,Коврижникова И.К., Витковский В.Ю., Ишмаева Э.А., Ильясов А.В., Воронков М.Г., Пудовик А.Н.* Пространственное строение 2,2-диметил-5-фенил1,3,5-диоксафосфоринанов // Журн. общ. химии. – 1986. – Т. 56, Вып. 10. – С. 2256–2262.
9. *Шакиров И.Х.* Конформационный анализ и колебательные спектры 1,3,2-диоксафосфоринанов // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, Вып. 12. – С. 2758–2774.
10. *Gatenhouse B.M., Miskin B.K.* The crystal and molecular structure of 1-methyl-4-phenylperhydro-1,4-azaphosphorine-4-sulphide // Acta crystallogr. – 1974. – V. 30, No 9. – P. 2212–2217.

11. *Чехлов А.Н., Бондаренко Н.А., Райтарская М.В., Рудомино Н.В., Цветков Е.Н., Мартынов И.В.* Структура 4-фенил-4-оксо-1,4-оксафосфоринана // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 11. – С. 2625–2627.
12. *Каратаева Ф.Х., Кушниковская И.К., Пацановский И.И., Ишмаева Э.А.* Конформации 4-оксо-4-фенил-1,4-оксафосфоринана в растворе // Журн. общ. химии. – 1991. – Т. 61, Вып. 11. – С. 2562–2565.
13. *Дашевский В.Г.* Конформации органических молекул. – М.: Химия, 1974. – 432 с.
14. *Плямоватый А.Х., Дашевский В.Г., Кабачник М.И.* Теоретический конформационный анализ молекул, содержащих неподеленные электронные пары // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 234, № 5. – С. 1100–1103.
15. *Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верещагина Я.А.* Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений. – Казань.: Изд-во Казан. ун-та, 1998. – 119 с.
16. *Юлдашева Л.К., Аршинова Р.П., Самитов Ю.Ю.* Пространственная структура 5-замещенных 2,2-диметил-1,3,2-диоксасиланов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1974. – № 2. – С. 323–329.
17. *Шагидуллин Р.Р., Вандюкова И.И., Нуретдинов И.А.* Дипольные моменты ряда селенофосфорильных соединений // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 6. – С. 1407–1409.
18. *Kitchin R.W., Malloy T.B., Cook J., Cook R.L.* The molecular conformation and dipole moment of thiane from the microwave spectrum // J. Mol. Spectrosc. – 1975. – V. 57, No 2. – P. 170–188.
19. *Smith H.W., Camerman N.* Structure of trofosfamide // Acta crystallogr. – 1981. – V. 37, No 4. – P. 957–959.
20. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
21. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А.* Дипольные моменты в органической химии. – Л.: Химия, 1968. – 248 с.
22. *Верещагин А.Н., Грозина Л.А.* Электрооптические константы некоторых производных норборнена и анизотропия связи C=C // ТЭХ. – 1968. – Т. 4, № 3. – С. 361–366.
23. *Le Fevre R.J.W.* Molecular refractivity and polarisability // Adv. Phys. Org. Chem. – 1965. – V. 3. – P. 1–79.

Поступила в редакцию
07.06.06

Верещагина Яна Александровна – доктор химических наук, профессор Казанского государственного технологического университета.
E-mail: *yavereshchagina@yahoo.com*

Ишмаева Элеонора Ахмедовна – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ элементоорганических соединений Казанского государственного университета.
E-mail: *Eleonora.Ishmaeva@ksu.ru*

Газизова Айсылу Асфатовна – аспирант Казанского государственного технологического университета.

Воронков Михаил Григорьевич – академик РАН, доктор химических наук, профессор, зав. НИЛ Иркутского института химии СО РАН.