

УДК 541.67+544.163.2

UDC 541.67+544.163.2

**ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СТРОЕНИЕ  
ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА****THE DIPOLE MOMENTS AND THE  
STRUCTURE OF THE FOUR-MEMBERED  
CLOSED-CHAIN ARSENIC COMPOUNDS**Халитов Фарит Гусманович  
д.х.н., профессорKhalitov Farit Gusmanovich  
Dr.Sci.Chem., professorКулагина Людмила Георгиевна  
к.х.н., доцентKulagina Ludmila Georgievna  
Cand.Chem.Sci., associate professor

Халитов Карим Фаритович

Khalitov Karim Faritovich

Кокорев Геннадий Иванович  
д.х.н., старший научный сотрудник  
*Казанский государственный энергетический  
университет, Казань, Россия*Kokorev Gennadiy Ivanovich  
Dr.Sci.Chem., senior researcher  
*Kazan State Power University, Kazan, Russia*

Методом дипольных моментов установлено, что трехкоординированные производные мышьяка ( $p$ - $XC_6H_4AsN-R$ )<sub>2</sub> с  $R= Bu-t$  в растворе существуют в виде цис-формы, а для  $R=C_6H_4X-p$  реализуется транс-структура. Для четырехкоординированных производных  $[XC_6H_4As(S)NBu-t]_2$  также наблюдается транс-форма. Для орто-замещенных соединений определены углы поворота плоскостей бензольных колец

By the method of dipole moments, there has been determined that the tri-coordinated arsenic derivatives ( $p$ - $XC_6H_4AsN-R$ )<sub>2</sub> with  $R= Bu-t$  in the liquor exist in a cis-form, as for  $R=C_6H_4X-p$  the trans-structure is being realized. As for tetra-coordinated derivatives  $[XC_6H_4As(S)NBu-t]_2$  the trans-form is also being observed. For ortho-substituted connections, the angles of flat surfaces rotation of benzene rings have been defined

Ключевые слова: КОНФОРМАЦИОННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ, ЦИС- И ТРАНС-ФОРМА, ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ, СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Keywords: CONFORMATION STRUCTURE, DIPOLE MOMENTS, CIS- AND TRANS-FORM, FOUR-MEMBERED RINGS, ARSENIC COMPOUNDS

В литературе имеется всего несколько публикаций, посвященных исследованиям конформационного строения соединений мышьяка, содержащих четырехчленные циклы с атомом азота. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) показано, что для молекул ( $p$ - $BrC_6H_4AsNC_6H_5$ )<sub>2</sub> в кристалле реализуется транс-форма (рис. 1) с плоским циклом, причем фенильные заместители у атома азота копланарны плоскости четырехчленного кольца [1].

Аналогичное транс-расположение двух фенильных групп при неплоском цикле наблюдается в кристалле для молекулы [ $o$ - $OCH_3C_6H_4As(S)N-Bu-t$ ]<sub>2</sub> (рис. 2).

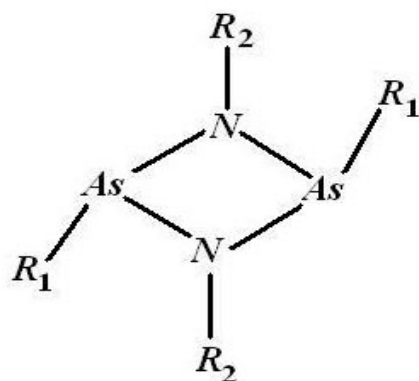


Рис. 1. Транс-конформация молекул диазадиарсетидинов.

В этой молекуле атомы мышьяка имеют различную координацию: один атом мышьяка в цикле трехкоординирован, а второй - четырехкоординирован. Перегиб цикла на  $11.3^\circ$  по линии  $NN$ , вместо ожидаемого плоского цикла для транс-структур, авторы объясняют стерическими взаимодействиями заместителей при атомах  $N$ ,  $As$  и  $S$  [2].

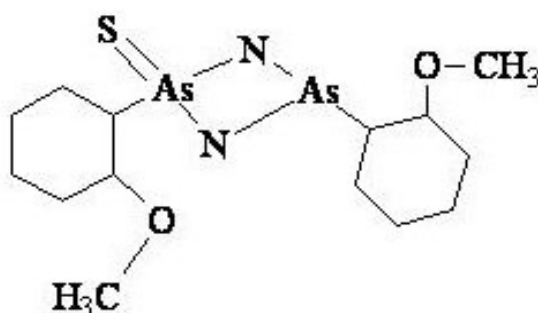


Рис. 2. Молекула 1,3-ди-трет-бутил-2,4-ди-о-анизил-1,3,2,4-диазадиарсетидин-2-сульфида.

Для кристаллического  $(ClAsNBu-tr)_2$  по данным РСА [3] наблюдается цис-форма (рис. 3). Обе связи  $As-Cl$  лежат по одну сторону, а две трет-бутильные группы копланарны плоскости кольца  $(AsN)_2$ .

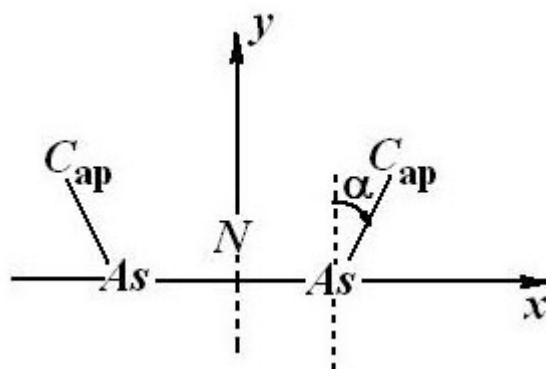


Рис. 3. Цис-конформация молекул диазадиарсетидинов.

Из данных РСА [4] известно, что два атома азота имеют плоскотригональную координацию в цикле  $(AsN)_2$  в 1,3-ди-*p*-толил-2,4-дифенил-2,2,4,4-бис(этилендиокси)-1,3,2  $\lambda^5$ , 4  $\lambda^5$ -диазадиарсетидина.

Атомы мышьяка пентакоординированы, а пять связей при атоме *As* образуют прямоугольную пирамиду. Два фенильных кольца при атомах мышьяка находятся в транс-положении.

Соединения, содержащие четырехчленные циклы  $-(PN)_2$ - широко изучены различными физико-химическими методами [5-7]. В зависимости от заместителей у атомов *P* и *N* данные соединения существуют в цис- или транс-положении, либо в смеси этих форм. Простейшим из цис-изомеров является 1,3-ди-трет-бутил-2,4-дихлордиазадифосфетидин,  $(ClP-N-Bu-t)_2$ , с цис- расположением атомов хлора [5]. Четырехчленное кольцо непланарно, двугранный угол между плоскостями *NPN* в цикле составляет  $\sim 6^\circ$ . В работе [6] это соединение исследовано методами ЯМР и ПМР. Обнаружено, что данная молекула существует в цис-форме, однако при длительном нагревании превращается в транс-конформер. В [7] рассмотрены структуры диазадифосфазанов. В зависимости от взаимного положения заместителей у атомов фосфора, эти соединения разделяются на цис- и транс-изомеры. Показано, что плоская структура цикла

характерна для транс-конформеров, а в цис-формах из-за невалентных взаимодействий циклы изгибаются. Степень неплоскости цикла определяется стерическими факторами. Действительно, в цис-2,4-дипиперидил-1,3-ди-трет-бутилдиазадифосфетидине,  $(C_5H_5NP-N-Bu-t)_2$ , [8] из-за стерических взаимодействий между пиперидиновым и трет-бутильным заместителями четырехчленный цикл становится более изогнутым. В целом симметрия молекул с цис-расположением заместителей при атоме фосфора близка к  $C_2$ . Для кристаллических  $t-BuP(Te)(NMe)_2P-Bu-t$  и  $MeNHP(O)(NMe)_2PNEt_2$  содержащих два атома фосфора с различной координацией [9, 10], найдена транс-конформация, а - цикл - $PNPN$ -неплоский.

Тот факт, что отклонение четырехчленного цикла в цис-изомерах от плоского связано со стерическими взаимодействиями заместителей у атома фосфора, подтверждается РСА и ЯМР исследованием соединений  $[(PhNH)P(NPh)_2]NPh$  и  $[(PhNH)PNPh]_3$  [11, 12]. В этих соединениях, состоящих из нескольких четырехчленных циклов  $-(PN)_2-$ , связи  $P-R$  имеют цис-ориентацию, а сам цикл - плоский.

В [13] исследованы методом  $^{31}P$  ЯМР соединения типа  $(RPNR')_2$ . Оказалось, что при  $R'=Bu-t$  и  $R=$ алкокси(амино)группы, термодинамически более стабильны цис-изомеры. Результаты ЯМР-исследования соединений с  $R'=Bu-t$  и  $R=C_6F_5O$ ,  $(CF_3)_2CHO$ ,  $Cl$  показали, что, в зависимости от заместителей при атоме фосфора, данные соединения существуют или в цис- или в транс-форме, а соединения с  $R=C_2H_5O$ ,  $(CH_3)_2N$  существуют в смеси цис-транс-изомеров в соотношении 10:1 соответственно. РСА соединения  $(C_6F_5OPN-Bu-t)_2$  показал, что данная молекула существует только в виде транс-изомера, тогда как в растворе (ЯМР-исследование) оно существует в цис-форме.

В настоящей работе методами дипольных моментов (ДМ) исследованы пространственные структуры диазиарсетидинов вида  $(XC_6H_4AsNC_6H_4Y)_2$ , где  $X=H, Y=H$  (I);  $X=p-Br, Y=H$  (II);  $X=H, Y=p-Br$  (III);  $(XC_6H_4AsNBu-tr)_2$ , где  $X=H$  (IV),  $p-CH_3$  (V),  $p-Br$  (VI),  $o-Cl$  (VII),  $o-OCH_3$  (VIII);  $[XC_6H_4As(S)NBu-tr]_2$ , где  $X=H$  (IX),  $p-Br$  (X).

При сравнении ИК и КР спектров кристаллических (I и VIII), их расплавов и спектров в различных растворителях не обнаружено каких-либо изменений спектральной картины, указывающих на равновесие различных конформаций [14]. Следовательно, можно полагать, что соединения (I-X) существуют преимущественно в одной форме.

Экспериментальные дипольные моменты были измерены, используя второй метод Дебая по уравнению Гуггенгейма-Смита [15]. Диэлектрические проницаемости растворов измерялись на приборах ИДМ-1 [16,17] и рефрактометре ИРФ-23 в четыреххлористом углероде и бензоле при температуре 298 К. Экспериментальные значения дипольных моментов и коэффициенты уравнений для их расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты уравнений для расчета экспериментальных ДМ и  $\mu_{\text{эксп}}$

Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_{\text{ор}}, \text{см}^3$	$m_{\text{эксп}}, \text{Д}$
1	2	3	4	5
I	0.450	0.400	0.039	0.04
II	0.250	0.150	0.014	0.03
III	0.252	0.200	0.012	0.02
IV	0.710	0.540	6.244	0.55
V	1.184	0.600	25.695	1.12
VI	1.517	0.400	121.651	2.43
VII	1.129	0.250	82.129	1.99
VIII	0.657	0.152	47.738	1.52
IX	0.267	0.106	9.237	0.67
X	0.610	0.187	32.466	1.25

В табл. 1 приведены следующие параметры:  $P_{ор}$  – ориентационная поляризация;  $\alpha$  и  $\gamma$  представляют собой линейную зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и квадрата показателя преломления  $n^2$  от весовой доли растворенного вещества соответственно;  $m_{эксп}$  – экспериментальный дипольный момент.

Молекулярные ДМ соединений (I-III) практически равны нулю (таблица 1). Это возможно только когда данные соединения имеют транс-структуру (рис. 1). Действительно, РСА [1] соединения 1,3-дифенил-2,4-ди-*p*-бромфенил-1,3,2,4-диазадиарсетидина (III) показал, что эта молекула в кристаллическом состоянии имеет плоский цикл, а фенильные заместители при атомах As находятся в транс-положении.

Замена фенильных заместителей при атомах азота на *t*-Bu-группы в соединениях (IV-VIII) приводит к существенным изменениям экспериментальных молекулярных ДМ в этом ряду (таблица 1). Для цис-структуры (рис. 3) молекулярный ДМ направлен вдоль оси *Y* и состоит из ДМ четырехчленного циклического остова  $A = m(C_{ар}AsNBu - t)_2$  и вкладов от двух связей  $X-C_{ар}$ . Учет направлений и величин ДМ связей  $C_{ар}-X$  [16,17], равных  $m(C_{ар}-H) = -0,7$  Д,  $m(C_{ар}-CH_3) = -1,07$  Д,  $m(C_{ар}-Br) = 0,87$  Д, и тенденцию к увеличению молекулярного ДМ при переходе от  $X=H$  (IV) и  $X=CH_3$  (V) к  $X=Br$  (VI) позволяет считать, что ДМ циклического остова (*A*) направлен по оси *Y* вверх (рис. 3). Действительно, если момент (*A*) направлен противоположно, то тогда при переходе от *H*,  $CH_3$  к *Br* молекулярный ДМ должен уменьшаться, что противоречит значениям экспериментальных дипольных моментов (таблица 1). Таким образом можно записать уравнение зависимости молекулярных ДМ от моментов  $X-C_{ар}$  (рис. 3):

$$\mu_{эксп} = A + 2 \cdot m(X - C_{ар}) \cdot \cos \alpha \quad (1)$$

Решение систем уравнений (1) с известными молекулярными ДМ и моментами  $m(C_{ар}-X)$  для соединений (V, VI) и (IV, VI) дает значение ДМ циклического остова ( $A$ ) и величины  $\alpha$ . Для системы (V, VI) найдены значения 0.80 Д и  $18.37^\circ$ , а для соединений (IV, VI) - 0.84 Д и  $23.80^\circ$  соответственно. Усредняя эти значения, получаем величину  $A_{ср}=0.81$  Д, направленную вдоль оси  $Y$  (рис. 3), и значение  $\alpha_{ср}=21.08\pm 2.2^\circ$ . Найденное значение  $\alpha$  хорошо согласуется с данными РСА [3], где этот угол  $\approx 20,5^\circ$ .

Знание величин и направлений ( $A$ ) и  $\alpha$  позволяет определить конформацию орто-замещенных диазидарсетидинов (VII, VIII) при повороте плоскости бензольного кольца вокруг связей  $As-C_{ар}$ . Цис-положение соответствует заслонению орто-заместителя  $X$  с неподеленной электронной парой (НЭП) атома  $As$ . На рисунке 4 показаны рассматриваемые бисекторные конформации этих соединений. В таблице 2 представлены рассчитанные значения молекулярных ДМ для конформаций 1-3 (рис. 4) для соединений VII и VIII и их экспериментальные молекулярные ДМ.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных показало, что для орто-замещенных диазидарсетидинов с трет-бутильными заместителями у атома мышьяка реализуется структура, в которой орто-заместители  $X$  находятся в близком к цис-положению относительно НЭП атомов мышьяка (конформация 2). Действительно, по данным [2] орто-заместитель фенильного кольца при трехкоординированном атоме мышьяка в молекуле 1,3-ди-трет-бутил-2,4-ди-о-анизил-1,3,2,4-диазидарсетидин-2-сульфида находится в близком к цис-положению ( $\varphi \approx 15^\circ$ ).

В соединениях с четырехкоординированными атомами мышьяка в цикле (IX, X) небольшие величины молекулярных ДМ (табл. 1) уже

качественно говорят о том, что для данных соединений реализуется транс-форма. При небольшом отклонении от симметричной структуры в молекулярный ДМ вносит весьма существенный вклад разность проекций двух сильных диполей  $m(As=S)$ ; а случае цис-формы ожидаемый ДМ должен составить более 5 Д, т.к. величина ДМ связи  $As=S \approx 4.6$  Д [16].

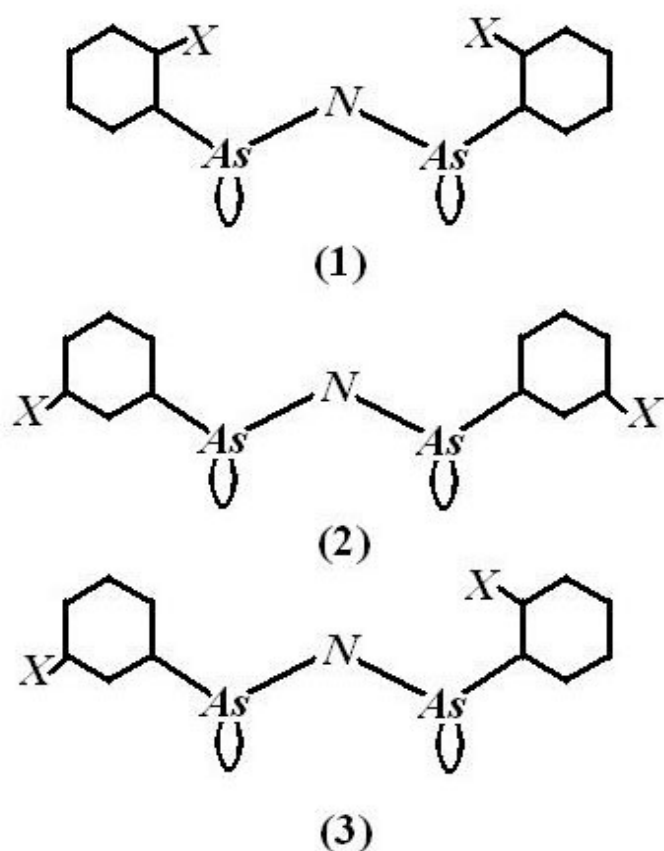


Рис. 4. Возможные конформации орто-замещенных диазадиарсетидинов:

- 1- транс-транс положение связей  $C_{ap}-X$  относительно НЭП атома мышьяка; 2 – цис-цис положение связей  $C_{ap}-X$  относительно НЭП атома мышьяка; 3 – цис-транс положение связей  $C_{ap}-X$  относительно НЭП атома мышьяка.



Таблица 2 – Рассчитанные значения дипольных моментов ортозамещенных диазидарсетидинов (VII, VIII), Д

№	Конформация			$\mu_{\text{эксп}}$
	1	2	3	
VII	1.30	1.98	0.99	1.99
VIII	2.72	1.44	2.55	1.52

Таким образом, исследование ДМ диазидарсетидинов показало, что 1,3,2,4-тетраарилдiazидарсетидины (I-III) существуют в транс-форме, а 1,3-ди-трет-бутил-2,4-диарил-1,3,2,4-дiazидарсетидины (IV-VIII) имеют цис-структуру. Наличие дополнительной полярной связи  $As=S$  в соединениях с четырехкоординированными атомами  $As$  и  $t$ -Bu-заместителями у атомов  $N$  (IX, X) приводит к стабилизации транс-конформации.

#### Список литературы

1. Кокорев Г.И., Литвинов И.А., Наумов В.А., Бадрутдинов Ш.Х. и др. Мышьяорганические соединения с  $As=N$  связью. XVIII. Синтез, свойства и молекулярная структура diaзидарсетидинов// Журн. общей химии. - 1989. - Т.59. - Вып.7. - С.1556-1561.
2. Кокорев Г.И., Литвинов И.А., Наумов В.А., Бадрутдинов Ш.Х. Химия diaзидарсетидинов и молекулярная структура 1,3-ди-трет-бутил-2,4-ди-о-анизил-1,3,2,4-дiazидарсетидин-2-сульфида// Журн. общей химии. - 1990. - Т.60. - Вып.10. - С.1852-1859.
3. Bohra R., Roesky H.W., Noltemeyer M., Sheldic G.M. Dimeric N-tert-Butyl(chloroarsine)imine,  $C_8H_{18}As_2Cl_2N_2$ // Acta crystallogr. - 1984. - V.40C. - №7. - P.1150-1152.
4. Кокорев Г.И., Литвинов И.А., Мусин Р.З., Наумов В.А. Синтез, свойства и молекулярная структура мономерных и димерных арсазосоединений// Журн. общей химии. - 1991. - Т.61. - Вып.12. - С.2713-2721.
5. Pohl S. Cis-trans-Isomer von Diazidphosphetidinen -Derivaten: Fünf Kristall- und Molekülstrukturen// Zeitschr. Naturforsch. B.- 1979.- Bd.34. - №2. - S.256- 261.
6. Cameron T.S., Prout C.K., Howlett K.D. The crystal structure of trans-1,3-dimethyl-2,4-diphenyl-2,4-dithiocyclophosphazane,  $[PhP(S)NMe]_2$ // Acta crystallogr. B. - 1975. - V.31. - №9. - P.2333-23357
7. Наумов В.А., Вилков Л.В. Молекулярные структуры фосфор-органических соединений. М.: Наука, 1986. - 320 с.

8. Peterson M.B., Wagner D.I. Crystal structure of compounds with (N-P)<sub>n</sub> rings. Part VI. 1,2,3,4 - tetraphenyl-2,4-dithiocyclophosphazane, [PhNP(S)Ph]<sub>2</sub>// J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1973. - №1. - P.106-111.
9. Thompson M.Z., Tarassoli A., Haltiwanger R.C. et. al. Synthesis of Two New 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine - Based Phosphorane Oligomers: [(PhNH)P<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NPh and [(PhNH)PNPh]<sub>3</sub>// Inorg. Chem. - 1982. - V.26. - №5. - P.684-689.
10. Kamil W.A., Bond M.R., Willett R.D. Synthesis and structural Characteristics of New Highly Fluorinated Di-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidines// Inorg. Chem. - 1987. - V.26. - №17. - P.2829-2833.
11. Гранов А.Ф., Разводская Л.В., Мельников Н.Н. Диазадифосфетидины// Успехи химии. - 1981. - Т.50. - Вып.4. - С.606-631.
12. Гранов А.Ф., Мельников Н.Н., Разводская Л.В. Циклофосфазаны. - Успехи химии. - 1970. - Т.39. - Вып.1. - С.39-61.
13. Гранжан В.А., Гранов А.Ф., Разводская Л.В. и др. Дипольные моменты и строение дитиоциклофосфазанов// Журн. общей химии. - 1970. - Т.39. - Вып.7. - С.1501-1504.
14. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Кокорев Г.И. Колебательные спектры, дипольные моменты четырехчленных циклических соединений мышьяка// 13 Международная конференция по химии соединений фосфора: сборник научных трудов. Санкт-Петербург, 2002. С. 270.
15. Гуггенгейм Э.А., Пру Дж. Физико-химические расчеты. М.: ИЛ, 1958. 448 с.
16. Халитов Ф.Г., Верещагин В.Н. Дипольные моменты связей в арил-производных фосфора и мышьяка// Журн. Общей химии.- 1981. – Т.51. – Вып. 1. – С. 79-86.
17. Халитов Ф.Г., Ямбушев Ф.Д., Горчакова Л.А., Дорошкина и др. Дипольные моменты и пространственная структура арилдихлорарсинов// Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1979. - №10. – С. 2247-2251.