

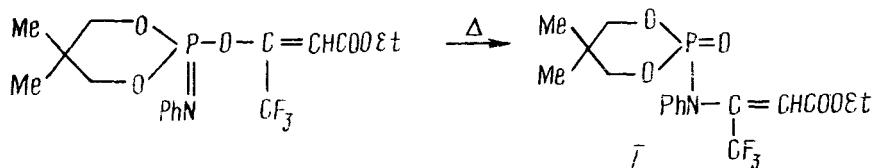
УДК 548.737

**СТРОЕНИЕ В КРИСТАЛЛЕ 2-ОКСО-2-[N-ФЕНИЛ-N-(1'-ТРИФТОРМЕТИЛ-2'-ЭТОКСИКАРБОНИЯ)ВИНИЛ]АМИНО-5,5-ДИМЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНАНА**

А. Н. Чернега, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, И. Е. Болдескул,  
Т. В. Ким, Е. И. Киселева, А. Д. Синица

Вопрос о конформационной предпочтительности заместителей у атома фосфора в диоксафосфоринанах и их влиянии на конфигурацию шестичленного гетероцикла часто возникает при обсуждении факторов, определяющих пространственное строение соединений этого типа. Наиболее информативным для выяснения конформационной ситуации в кристаллическом состоянии является метод рентгеноструктурного анализа, с помощью которого установлено, что в большинстве случаев 1,3,2-диоксафосфоринаны, содержащие четырехкоординированный атом фосфора, в кристаллическом состоянии в соответствии с гош-эффектом существуют в конформации с экваториальной ориентацией связи  $P=X$ . Когда в качестве второго заместителя у атома  $P^{(IV)}$  выступает амидогруппа, между обеими экзоциклическими функциональными группировками  $P=X$  и  $PNR'$  наблюдается конкуренция за гош-ориентацию относительно эндоциклической связи  $C-O$ . Априори невозможно предсказать конформационную предпочтительность одной из них, ввиду отсутствия систематических экспериментальных данных о пространственной ориентации группировки  $NRR'$  при варьировании заместителей  $R$  и  $R'$ .

Учитывая это, целесообразно было установить структуру одного из представителей N-виниламидафосфатов (I), полученного перегруппировкой O-винилимидафосфата [1] по схеме



и сопоставить результаты рентгеноструктурного анализа соединения I с соответствующими известными данными для 2-амидо-2-оксо- и 2-амидо-2-тио-1,3,2-диоксафосфоринанов (табл. 1). Самостоятельный интерес представляют сведения об изменении длины связи  $P=X$  в зависимости от ее ориентации по отношению к гетероциклу.

Общий вид молекулы I (без атомов H) с представлением атомов вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний приведен на рисунке, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3.

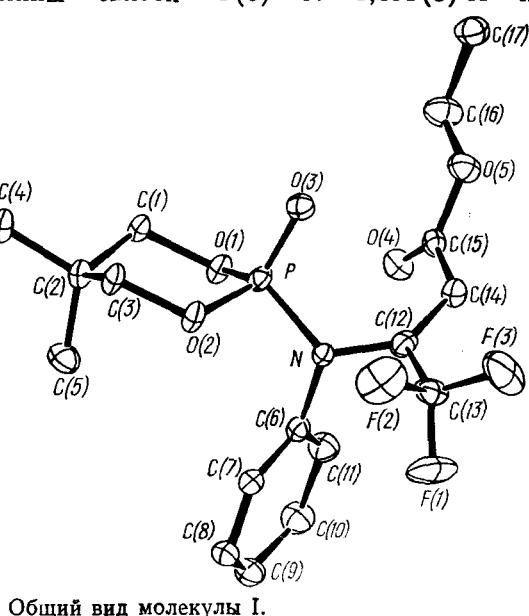
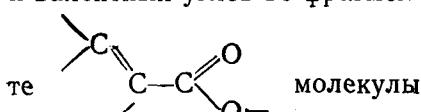
Шестичленный гетероцикл в I имеет конформацию кресла, характерную для большинства структурно исследованных 2-X-2-амино-1,3,2-диоксафосфоринанов ( $X=O, S, Se$ ), за исключением XI, существующего в конформации скрученной ванны (по-видимому, в результате стericического отталкивания между  $CH_3$ -группой в положении 4 и трет-Ви-группой). Связь  $P=O$  занимает аксиальное положение, связь  $P-N$  — экваториальное (углы между плоскостью  $O(1)O(2)C(1)C(3)$  и связями  $P-O(3)$  и  $P-N$  составляют  $87,3$  и  $24,6^\circ$ ).

Двугранные углы  $\phi_1$  и  $\phi_2$  между центральной плоскостью гетероцикла  $O(1)O(2)C(1)C(2)$  и «уголками»  $PO(1)O(2)$  и  $C(1)C(2)C(3)$  в I—XI в зависимости от типа заместителей изменяются в довольно широ-

ких пределах (см. табл. 1). Причем угол  $\phi_1$  имеет тенденцию к увеличению при перемещении амидогруппы в экваториальную позицию, что обусловлено, по-видимому, стерическими влияниями.

Атом азота имеет плоскотригональную конфигурацию связей (сумма валентных углов  $359,9^\circ$ ). Длины связей  $C(6)—N$   $1,451(3)$  Å и  $C(12)—N$   $1,422(2)$  Å близки к найденным ранее значениям для связи  $C(sp^2)—N(sp^2)$  в отсутствие сопряжения ( $1,421—1,430(4)$  Å [12], что согласуется с взаимной ориентацией неподеленной электронной пары (НЭП) атома N относительно плоскостей  $\pi$ -системы Ph-кольца и двойной связи  $C(12)—C(14)$  (двугранные углы между плоскостью  $PNC(6)C(12)$  и плоскостями  $C(6)—C(11)$  и  $C(15)C(14)C(12)C(13)N$  составляют  $71,6(3)$  и  $67,7(3)^\circ$ ).

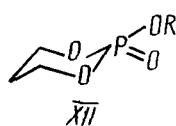
Распределение длин связей и валентных углов во фрагмен-



Общий вид молекулы I.

I — обычное для аналогичных систем, в которых в зависимости от стерических причин и степени сопряжения между  $\pi$ -системами двойных связей  $C=C$  и  $C=O$ , а также между  $\pi$ -системой связи  $C=O$  и НЭП атома O, длины связей и валентные углы могут изменяться в довольно широких пределах. Геометрия указанной системы в молекуле I весьма близка к найденной ранее в фумаровой [13] и  $\beta$ -хлор-транскоричной кислотах [14]. Молекулы I объединены в кристалле силами Ван-дер-Ваальса, сокращенных межмолекулярных контактов нет.

В порядке обсуждения отметим, что в гетероциклах типа XII



наблюдается аномерный эффект (стабилизирующие невалентные взаимодействия неподеленной пары электронов эндоциклических атомов O с разрыхляющими  $\sigma^*$ - и  $\pi^*$ -орбиталями эндоциклических связей  $P—OR$  и  $P=O$ ), который проявляется в удлинении связи  $P=O$  от  $1,446$  Å при ее экваториальной ориентации до  $\sim 1,478$  Å при аксиальной, а также в соответствующем уменьшении валентного угла POC от  $118,2$  до  $114,9^\circ$  [15]. Однако сравнение геометрических параметров I—XI показывает, что для гетероциклов этого типа сколько-нибудь существенных изменений длины связи  $P=X$  при ее различной ориентации (аксиальной и экваториальной) не наблюдается.

Длина эндоциклической связи  $P—N$  в I—XI зависит от электроотрицательности заместителя X: в случае  $X=O$  длина связи  $P—N$  находится в интервале  $1,65—1,70$  Å, а при менее электроотрицательных заместителях ( $X=S, Se$ ) эта связь сокращается до  $1,62—1,66$  Å. Следует, однако, отметить, что длина связи  $P—N$  зависит также и от природы заместителей при атоме N (их электроотрицательности, объемности, способности образовывать H-связь и др.), чем и обусловлен существенный разброс ее значений при одних и тех же X.

Таблица 1  
Сравнение геометрических параметров 2-Х-2-амино-1, 3, 2-диоксафторинановых гетероциклов

| Номер соединения | Соединение | Длины связей, Å                              |                      |                      |
|------------------|------------|--|----------------------|----------------------|
|                  |            | P—O  | (X=O, S, Se)         | P—N                  |
| I                |            | 1,573(1)<br>1,581(1)                         | 1,460(2)             | 1,653(2)             |
| II               |            | 1,562(4)<br>1,572(4)                         | 1,456(3)             | 1,684(4)             |
| III              |            | 1,544(4)<br>1,570(5)                         | 1,461(6)             | 1,702(5)             |
| IV               |            | 1,567(7)<br>1,597(7)                         | 1,476(10)            | 1,649(10)            |
| V                |            | 1,601(4)<br>1,601(4)                         | 1,919(3)             | 1,616(8)             |
| VI               |            | 1,579(2)<br>1,589(2)                         | 1,915(2)             | 1,624(3)             |
| VII              |            | 1,576(4)<br>1,595(4)                         | 2,086(2)             | 1,619(3)             |
| VIII*            |            | 1,586(6)<br>1,578(6)<br>1,565(6)<br>1,579(6) | 2,080(2)<br>2,082(2) | 1,655(6)<br>1,648(6) |
| IX               |            | 1,561(4)<br>1,602(4)                         | 2,068(1)             | 1,649(5)             |
| X                |            | 1,571(4)<br>1,573(4)                         | 2,069(1)             | 1,662(4)             |
| XI               |            | 1,58(1)<br>1,58(1)                           | 2,096(5)             | 1,619(2)             |

\* Две независимые молекулы; \*\* не приведено в оригинальной работе.

Пространственная ориентация сложных функциональных заместителей у атома фосфора, таким образом, определяется балансом их электронных и невалентных взаимодействий с эндоциклическими группировками.

Кристаллы I триклинические, при  $-120^\circ$   $a=8,998(2)$ ,  $b=10,421(2)$ ,  $c=11,383(2)$  Å;  $\alpha=89,95(1)$ ,  $\beta=103,68(1)$ ,  $\gamma=109,98(1)^\circ$ ;  $V=970,9(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $d_{\text{выч}}=1,39$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $P\bar{1}$ . Па-

| Валентные углы, град. |  | Двугранные углы, град. |              | Литературный источник |
|-----------------------|--|------------------------|--------------|-----------------------|
| ОРО                   | РОС  | $\Phi_1$               | $\Phi_2$     |                       |
| 103,88(7)             | 116,3(1)<br>117,2(1)                         | 42,6                   | 52,5         | Настоящая<br>работа   |
| 105,3(2)              | 118,1(4)<br>120,7(3)                         | 36,5                   | 52,9         | [2]                   |
| 107,5(3)              | 116,8(3)<br>119,5(3)                         | 32,1                   | 65,3         | [3]                   |
| 104,6(4)              | 118,4(4)<br>120,8(4)                         | 34,2                   | 55,6         | [4]                   |
| 101,5(5)              | 115,7(2)<br>116,0(2)                         | 46,7                   | 52,7         | [5]                   |
| 102,2(1)              | 115,7(2)<br>116,6(2)                         | 46,2                   | 52,6         | [6]                   |
| 103,2(3)              | 115,1(7)<br>118,2(7)                         | 43,9                   | 56,4         | [7]                   |
| 105,5(3)<br>106,6(3)  | 118,4(5)<br>119,2(5)<br>117,0(5)<br>119,4(5) | 36,9<br>38,7           | 52,7<br>55,9 | [8]                   |
| 106,0(2)              | 115,7(4)<br>118,7(3)                         | 40,0                   | 51,1         | [9]                   |
| 106,0(2)              | 117,5(3)<br>118,9(4)                         | 37,1                   | 53,4         | [10]                  |
| 103,3(1)<br>103,3(1)  | 122(3)<br>122(3)                             | —**                    | —**          | [11]                  |

раметры элементарной ячейки и интенсивности 3797 независимых отражений измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Синтекс Р2<sub>1</sub>» ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $2\theta \leqslant 56^\circ$ ).

Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном блок-диагональном приближении. Все атомы Н выявлены в разностном синтезе и

Таблица 2  
Длины связей  $d$  (Å)

| Связь      | $d$      | Связь      | $d$      | Связь       | $d$      |
|------------|----------|------------|----------|-------------|----------|
| P—O(1)     | 1,573(1) | O(5)—C(15) | 1,331(2) | C(7)—C(8)   | 1,390(3) |
| P—O(2)     | 1,581(1) | O(5)—C(16) | 1,460(2) | C(8)—C(9)   | 1,390(3) |
| P—O(3)     | 1,460(2) | N—C(6)     | 1,451(3) | C(9)—C(10)  | 1,385(3) |
| P—N        | 1,653(2) | N—C(12)    | 1,422(2) | C(10)—C(11) | 1,386(3) |
| F(1)—C(13) | 1,325(3) | C(1)—C(2)  | 1,522(3) | C(12)—C(13) | 1,504(3) |
| F(2)—C(13) | 1,341(3) | C(2)—C(3)  | 1,517(3) | C(12)—C(14) | 1,323(3) |
| F(3)—C(13) | 1,326(3) | C(2)—C(4)  | 1,534(3) | C(14)—C(15) | 1,489(3) |
| O(1)—C(1)  | 1,476(2) | C(2)—C(5)  | 1,529(3) | C(16)—C(17) | 1,493(3) |
| O(2)—C(3)  | 1,472(2) | C(6)—C(7)  | 1,389(3) |             |          |
| O(4)—C(15) | 1,203(3) | C(6)—C(11) | 1,389(3) |             |          |

Таблица 3  
Валентные углы  $\omega$  (град)

| Угол           | $\omega$  | Угол           | $\omega$ | Угол            | $\omega$  |
|----------------|-----------|----------------|----------|-----------------|-----------|
| O(1)PO(2)      | 103,88(7) | C(1)C(2)C(4)   | 108,0(2) | NC(12)C(13)     | 113,9 (2) |
| O(1)PO(3)      | 116,06(8) | C(1)C(2)C(5)   | 110,7(2) | NC(12)C(14)     | 126,1 (2) |
| O(1)PN         | 104,44(8) | C(3)C(2)C(4)   | 107,6(2) | C(13)C(12)C(14) | 119,8 (2) |
| O(2)PO(3)      | 115,81(8) | C(3)C(2)C(5)   | 111,5(2) | F(1)C(13)F(2)   | 105,2 (2) |
| O(2)PN         | 103,29(8) | C(4)C(2)C(5)   | 110,4(2) | F(1)C(13)F(3)   | 107,9 (2) |
| O(3)PN         | 111,94(8) | O(2)C(3)C(2)   | 111,8(2) | F(1)C(13)C(12)  | 113,0 (2) |
| PO(1)C(1)      | 115,3(1)  | NC(6)C(7)      | 120,6(2) | F(2)C(13)F(3)   | 105,9 (2) |
| PO(2)C(3)      | 117,2(1)  | NC(6)C(11)     | 118,8(2) | F(2)C(13)C(12)  | 111,0 (2) |
| C(15)O(5)C(16) | 115,0(2)  | C(7)C(6)C(11)  | 120,6(2) | F(3)C(13)C(12)  | 113,3 (2) |
| PNC(6)         | 121,6(1)  | C(6)C(7)C(8)   | 119,4(2) | C(12)C(14)C(15) | 123,5 (2) |
| PNC(12)        | 119,4(1)  | C(7)C(8)C(9)   | 120,2(2) | O(4)C(15)O(5)   | 124,9 (2) |
| C(6)NC(12)     | 118,9(1)  | C(8)C(9)C(10)  | 119,9(2) | O(4)C(15)C(14)  | 124,9 (2) |
| O(1)C(1)C(2)   | 110,3(1)  | C(9)C(10)C(11) | 120,4(2) | O(5)C(15)C(14)  | 110,1 (2) |
| C(1)C(2)C(3)   | 108,5(2)  | C(6)C(11)C(10) | 119,5(2) | O(5)C(16)C(17)  | 107,3 (2) |

Таблица 4  
Координаты неводородных атомов ( $\times 10^4$ , для атома P  $\times 10^5$ ) и их эквивалентные изотропные температурные факторы  $B_{\text{изо}}^{\text{ЭКЗ}} = 1/3 \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* B_{ij} (\vec{a}_i \vec{a}_j)$

| Атом | $x$      | $y$      | $z$      | $B_{\text{изо}}^{\text{ЭКЗ}}, \text{Å}^2$ |
|------|----------|----------|----------|---|
| P    | 15214(6) | 35238(5) | 60627(4) | 1,29(1)                                   |
| F(1) | 1298(2)  | 418(1)   | 8721(1)  | 4,06(5)                                   |
| F(2) | -674(2)  | 936(1)   | 7688(1)  | 4,49(5)                                   |
| F(3) | 205(2)   | 1559(1)  | 9580(1)  | 4,71(6)                                   |
| O(1) | 3084(1)  | 4369(1)  | 5632(1)  | 1,55(4)                                   |
| O(2) | 487(1)   | 2386(1)  | 4979(1)  | 1,61(4)                                   |
| O(3) | 649(2)   | 4317(1)  | 6469(1)  | 2,19(4)                                   |
| O(4) | 4728(2)  | 5331(1)  | 8476(1)  | 2,16(4)                                   |
| O(5) | 3094(2)  | 6205(1)  | 9160(1)  | 2,07(4)                                   |
| N    | 2187(2)  | 2649(1)  | 7147(1)  | 1,28(4)                                   |
| C(1) | 2794(2)  | 4846(2)  | 4406(2)  | 1,69(5)                                   |
| C(2) | 1866(2)  | 3631(2)  | 3459(2)  | 1,51(5)                                   |
| C(3) | 252(2)   | 2841(2)  | 3746(2)  | 1,59(5)                                   |
| C(4) | 1483(2)  | 4190(2)  | 2219(2)  | 2,05(5)                                   |
| C(5) | 2881(3)  | 2720(2)  | 3434(2)  | 2,33(6)                                   |

Продолжение табл. 4

| Атом  | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $B_{изо}^{\text{экз}}$ , Å <sup>2</sup> |
|-------|----------|----------|----------|---|
| C(6)  | 3178(2)  | 1856(2)  | 6973(2)  | 1,38(5)                                 |
| C(7)  | 2486(2)  | 635(2)   | 6233(2)  | 1,77(5)                                 |
| C(8)  | 3468(3)  | —91(2)   | 6061(2)  | 2,18(6)                                 |
| C(9)  | 5128(3)  | 402(2)   | 6628(2)  | 2,43(7)                                 |
| C(10) | 5804(2)  | 1617(2)  | 7368(2)  | 2,45(6)                                 |
| C(11) | 4835(2)  | 2348(2)  | 7547(2)  | 1,84(5)                                 |
| C(12) | 1856(2)  | 2731(2)  | 8301(2)  | 1,44(5)                                 |
| C(13) | 691(2)   | 1418(2)  | 8591(2)  | 2,22(6)                                 |
| C(14) | 2380(2)  | 3847(2)  | 9056(2)  | 1,65(5)                                 |
| C(15) | 3540(2)  | 5187(2)  | 8848(2)  | 1,66(5)                                 |
| C(16) | 4074(3)  | 7565(2)  | 8907(2)  | 2,70(7)                                 |
| C(17) | 3275(3)  | 8537(2)  | 9167(2)  | 2,45(6)                                 |

Таблица 5

Координаты атомов водорода \* ( $\times 10^3$ ) и их изотропные температурные факторы  $B_{изо}$  (Å<sup>2</sup>)

| Атом    | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $B_{изо}$ |
|---------|----------|----------|----------|-----------|
| H(1,1)  | 215(2)   | 550(2)   | 442(2)   | 1,7(4)    |
| H(1,2)  | 394(2)   | 534(2)   | 428(2)   | 1,8(4)    |
| H(3,1)  | —43(2)   | 344(2)   | 372(2)   | 2,4(5)    |
| H(3,2)  | —27(2)   | 195(2)   | 321(2)   | 2,2(4)    |
| H(4,1)  | 257(2)   | 464(2)   | 197(2)   | 2,7(5)    |
| H(4,2)  | 87(2)    | 337(2)   | 159(2)   | 2,6(5)    |
| H(4,3)  | 85(2)    | 479(2)   | 223(2)   | 3,0(5)    |
| H(5,1)  | 304(2)   | 230(2)   | 423(2)   | 2,8(5)    |
| H(5,2)  | 392(3)   | 328(2)   | 322(2)   | 3,6(5)    |
| H(5,3)  | 227(2)   | 199(2)   | 287(2)   | 3,0(5)    |
| H(7)    | 130(2)   | 31(2)    | 583(2)   | 1,5(4)    |
| H(8)    | 302(2)   | —100(2)  | 554(2)   | 3,2(5)    |
| H(9)    | 580(2)   | —8(2)    | 653(2)   | 2,6(5)    |
| H(10)   | 696(2)   | 191(2)   | 774(2)   | 2,5(5)    |
| H(11)   | 526(2)   | 312(2)   | 808(2)   | 2,2(4)    |
| H(14)   | 202(2)   | 384(2)   | 980(2)   | 1,6(4)    |
| H(16,1) | 410(3)   | 753(2)   | 802(2)   | 3,8(6)    |
| H(16,2) | 522(3)   | 778(2)   | 946(2)   | 4,2(6)    |
| H(17,1) | 327(3)   | 858(2)   | 1001(2)  | 4,7(6)    |
| H(17,2) | 382(3)   | 947(2)   | 888(2)   | 4,4(6)    |
| H(17,3) | 214(3)   | 829(2)   | 871(2)   | 3,8(6)    |

\* Атомам водорода присвоены номера связанных с ними атомов углерода.

уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости —  $R = 0,040$  и  $R_w = 0,039$  по 3792 отражениям с  $1 \geq 2\sigma$ . Все расчеты проведены на ЭВМ «Эклипс S/200» по программам INEXTL [16]. Координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные температурные факторы приведены в табл. 4, координаты атомов водорода — в табл. 5.

1. Ким, Т. В., Киселева Е. И., Синица А. Д. Имид-амидная перегруппировка винилоксифосфазосоединений. — Журн. общ. химии, 1984, 54, № 1, с. 228—229.
2. Structure of N,N'-dibenzyl-N-(4-methyl-1-oxo-1,3<sup>7</sup>s,2-dioxaphosphorinan-2-yl)thiourea,

- $C_{19}H_{28}N_2O_3PS$  / J. Karolak-Wojciechowska, M. W. Wieczorek, M. Mikolajczyk et al. — Acta crystallogr. C, 1983, 39, N 5, p. 587—589.
3. Cameron T. S., Karolak-Wojciechowska J. 2-Formylamino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane.— Ibid. B, 1977, 33, N 7, p. 2342—2344.
  4. Cameron T. S., Galdecki Z., Karolak-Wojciechowska J. The crystal and molecular structure of 5,5-dimethyl-2-oxo-2-aminobenzo-1,3,2-dioxaphosphorinane.— Ibid. B, 1976, 32, N 2, p. 492—496.
  5. Grand A., Robert J. B. The crystall and molecular structures of six- and seven-membered ring organophosphorus compounds 1,3,2-dioxaphosphorinanes and 1,5-dihydro-1,4,3-benzodioxaphosphorins.— Ibid. B, 1978, 34, N 1, p. 199—204.
  6. Galdecki Z. Structure of 4-methyl-2-(N-methyl-N-phenylamino)-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-sulfide.— Ibid. B, 1980, 36, N 11, p. 2807—2809.
  7. Cis-2-t-butylamino-2-seleno-4-methyl-1, 3, 2-dioxaphosphorinan,  $C_8H_{18}NO_2PSe$  / T. J. Bartczak, A. Cristensen, R. Kinias, W. J. Stec.—Cryst. Struct. Commun., 1975, 4, N 4, p. 701—704.
  8. Trans-2-t-butylamino-2-seleno-4-methyl-1, 3, 2-dioxaphosphorinan,  $C_8H_{18}NO_2PSe$ .—Ibid., 1976, 5, N 1, p. 21—24.
  9. Structure of 5,5-dimethyl-2-phenylamino-1, 3, 2-dioxaphosphorinane 2-selenide,  $C_{11}H_{16}NO_2PSe$  / T. J. Bartczak, Z. Galdecki, H. B. Trzebińska, W. Wolf.— Ibid. C, 1983, 39, N 6, p. 731—732.
  10. Bartczak T. J., Wolf W. Structure of 2-[(3,5-dichlorophenyl)amino] 5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-selenide,  $C_{11}H_{14}Cl_2NO_2PSe$ .— Ibid., N 2, p. 224—227.
  11. Kinias R., Stec W. J. Krüger C. The molecular structure of cis-2-t-butylamino-2-seleno-4,4,6-trimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane  $C_{10}H_{22}NO_2PSe$ , an example of twist-boat conformation.— Phosphorus and Sulfur, 1978, 4, N 3, p. 295—298.
  12. A 1,5-diazabicyclo[3.3.3]undecane derivative with almost planar bridgeated nitrogens/ R. W. Adler, N. C. Goode, T. J. King et al.— J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, N 5, p. 173—174.
  13. Bednowitz A. L., Post B. Direct determination of the crystal structure of  $\beta$ -fumaric acid.— Acta crystallogr., 1966, 21, N 4, p. 566—571.
  14. Molecular packing modes. Pt IV. Crystal and molecular structures of three cinnamic acids / S. E. Filippakis, L. L. Leiserowitz, D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt.— J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, N 12, p. 1750—1758.
  15. Van Nuffel P., Lenstra A. T. H., Geise H. J. The crystal structure of 2,4-dioxa-3-oxo-3-phospho-3-phenoxy-trans-bicyclo[4.4.0] decane, a cyclic phosphate with an axial  $P=O$ .— Bull. Soc. chim. Belg., 1982, 91, N 1, p. 43—48.
  16. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Совершенствование системы кристаллографических программ в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР.— Кристаллография, 1983, 28, № 5, с. 1029—1030.

Ин-т элементоорган. соединений АН СССР, Москва  
Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 25.06.84

УДК 541.67+547.551.43

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНФОРМАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛМОЧЕВИНЫ МЕТОДОМ ПМР

Л. М. Капкан, А. Н. Вдовиченко, А. Ю. Червинский, З. А. Зубкова, Л. Я. Мошинский

Метод ПМР широко применяется для исследования структуры амидного и мочевинного фрагментов органических молекул [1, 2]. Одним из подходов, разработанных для изучения анилидов, является определение чувствительности химического сдвига протонов NH-группы к влиянию заместителей в бензольном кольце [3—5]. Согласно работам [3, 4, 6], последующий анализ зависимости  $\delta$  от  $\sigma$ -постоянных заместителя, на основании которого отдавалось предпочтение тому или иному набору  $\sigma$ , должен был выявить детали механизма сопряжения во фрагменте  $RC_6H_4NHCO$ . Однако широких обобщений для различных классов анилидов мы не встречали. Более того, трудно сопоставить между собой данные разных авторов и результаты, полученные для различных типов структурно близких амидов. В литературе отмечается [3, 5], что основной причиной является трудность корректного подбора величин  $\sigma$ , адекватно отвечающих экспериментальным условиям, в частности учитывающих специфическую сольватацию заместителей диметилсульфоксидом