

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СПЕКТРАХ ПМР
НЕКОТОРЫХ ФОСФОР-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ГРУППУ P=O**

**III. КОНСТАНТЫ ${}^3J_{\text{РОСН}}$ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СВЯЗИ
P=O ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ И СОЛЬВАТАЦИИ**

Л. И. Виноградов, Ю. Ю. Самитов, Э. Г. Яркова и А. А. Муратова

Методом ПМР высокого разрешения исследовано спин-спиновое взаимодействие ${}^3J_{\text{РОСН}}$ в сольватах и комплексах диметилфосфористой кислоты и триметилфосфата. Установлено, что при комплексообразовании ${}^3J_{\text{РОСН}}$ возрастает. Линейная корреляция между ${}^3J_{\text{РОСН}}$ и ${}^1J_{\text{РН}}$, а также данные ИК спектроскопии указывают, что возрастание определяется в основном изменением доли s-характера связи РОСН вследствие перегибридизации фосфорных орбиталей при комплексообразовании.

Известно [1-3], что константы спин-спинового взаимодействия ($K_{\text{ССВ}}$) между фосфором и протоном ${}^3J_{\text{РН}}$, разделенными тремя связями, могут заметно изменяться под влиянием растворителя и комплексообразования. В некоторых случаях эти изменения относительно велики, а иногда растворитель практически не оказывает влияния на ${}^3J_{\text{РН}}$ [1, 2]. Изучению влияния комплексообразования на ${}^3J_{\text{РН}}$ посвящена, насколько нам известно, лишь одна работа Бардетта и Бургера [3].

Рассмотрение имеющихся экспериментальных данных по зависимости ${}^3J_{\text{РН}}$ от растворителя позволяет считать, что эти изменения обусловлены либо разрушением ассоциатов исследуемых молекул, либо специфической сольватацией изучаемых молекул растворителем.

**Константы спин-спинового взаимодействия, частоты валентных колебаний
в ИК спектрах и их изменения при сольватации и комплексообразовании**

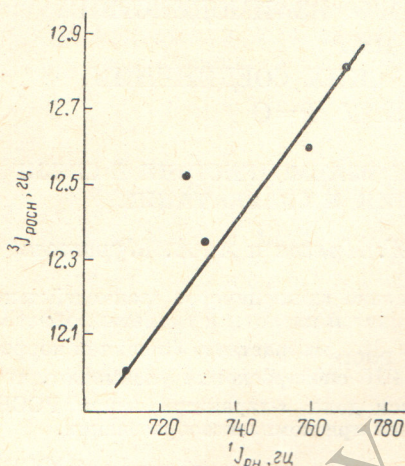
№ п. п.	Соединение	Растворитель	${}^3J_{\text{РОСН}}$, гц	$\Delta {}^3J_{\text{РОСН}}$, гц	$\nu_{\text{P=O}}$, см ⁻¹	$\Delta \nu_{\text{P=O}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{РОС}}$, см ⁻¹	$\Delta \nu_{\text{РОС}}$, см ⁻¹
1	(CH ₃ O) ₂ P(O)H	30% CHCl ₃	12.0 *	0	1257	0	1038	0
		90% HCOOH	12.3 ₅	0.35	—	—	—	—
		90% H ₂ O	12.5 ₂	0.5 ₂	—	—	—	—
2	[(CH ₃ O) ₂ P(O)H] ₂ SnBr ₄	30% CHCl ₃	12.6	0.6	1150	-107	1058	20
3	[(CH ₃ O) ₂ P(O)H] ₂ SnCl ₄	30% CHCl ₃	12.8	0.8	1148	-109	1058	20
4	(CH ₃ O) ₃ PO	30% CHCl ₃	11.0 ₃	0	1280	0	1042	0
		90% HCOOH	11.5 ₃	0.5	—	—	—	—
		90% H ₂ O	12.8 ₇	1.8 ₇	—	—	—	—
5	[(CH ₃ O) ₃ PO] ₂ SnCl ₄	30% CHCl ₃	12.0 ₃	1.0	1186	-94	1065	23

* Константы ${}^3J_{\text{РН}}$ определены с точностью ± 0.1 гц.

В данной работе изучены константы ${}^3J_{\text{РОСН}}$ в сольватах диметилфосфористой кислоты (1) и триметилфосфата (4) с муравьиной кислотой и водой, а также в их комплексах с тетрабром- и тетрахлорстаннаном (см. таблицу) с целью выяснения влияния специфической сольватации и комплексообразования на механизм спин-спинового взаимодействия ${}^3J_{\text{РН}}$ во фрагменте РОСН.

Рассмотрение опытных данных, суммированных в таблице, позволяет сделать следующие выводы:

- 1) при специфической сольватации и комплексообразовании ${}^3J_{\text{РН}}$ растут;
- 2) константы ${}^3J_{\text{РН}}$ и ${}^1J_{\text{РН}}[4]$ в сольватах и комплексах соединения 1 меняются симбатно (см. рисунок);
- 3) увеличение ${}^3J_{\text{РН}}$ в сольватах и комплексах 4 значительнее, чем в соответствующих комплексах 1.



Зависимость между ${}^3J_{\text{РОСН}}$ и ${}^1J_{\text{РН}}$.

$p_{\pi}-d_{\pi}$ -связи будет превалировать над упрочнением σ -связи в фосфорильной группе, что находит свое отражение в уменьшении частоты $\nu_{\text{P=O}}$. Такое взаимодействие приводит к увеличению p -характера σ -связи в фосфорильной группе, вследствие чего s -характер P—ОСН-связи увеличивается. Поскольку КССВ весьма чувствительна к изменениям в s -характере связи и эффективном ядерном заряде [6, 7], увеличение s -характера P—ОСН-связи и эффективного ядерного заряда на фосфоре приводит к возрастанию ${}^3J_{\text{РОСН}}$ при комплексообразовании. Специфическая сольватация исследуемых молекул, обусловленная взаимодействием несвязывающих электронов группы P=O с молекулами растворителя, также приводит к аналогичным изменениям в электронной структуре связи P=O, вследствие чего ${}^3J_{\text{РОСН}}$ возрастает.

Более сильные изменения ${}^3J_{\text{РОСН}}$ в комплексе 5 по сравнению с комплексом 3 кажутся несколько странными, поскольку замещение протона в 1 на более электроотрицательную метоксигруппу в 4 увеличивает положительный заряд на фосфоре, понижая тем самым донорную способность фосфорильного кислорода [5]. Обсуждаемый факт можно понять, если допустить, что в комплексе 5 σ -связь $\overset{\ddagger}{\text{P}} \rightarrow \text{O}$ упрочняется сильнее, чем в комплексе 3. Подтверждением этого может служить более слабое уменьшение частоты $\nu_{\text{P=O}}$ в этом комплексе. Известно, что изменения $\nu_{\text{P=O}}$ происходят как за счет упрочнения σ -связи, так и за счет ослабления $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связи. Конкуренция этих двух эффектов приводит к меньшему изменению $\nu_{\text{P=O}}$ при большем упрочнении σ -связи. Более значительное увеличение p -характера σ -связи в группе P=O в этом случае по правилу Бенда [8] вызывает увеличение s -характера P—ОСН-связей, а следовательно, и константы ${}^3J_{\text{РОСН}}$. Приблизительно одинаковое увели-

чение γ_{P-OH} (которая, вообще говоря, не характеристична) свидетельствует об укорочении связи P—OH вследствие увеличения ее s -характера при комплексообразовании.

Удовлетворительная линейная корреляция между $^3J_{РООН}$ и $^1J_{РН}$ [4] также говорит о том, что константа $^3J_{РООН}$ наиболее чувствительна к изменениям в s -характере P—OH-связи. Отклонение значений $^3J_{РООН}$ и $^1J_{РН}$ для 1 в водном растворе от корреляционной прямой можно также связать с изменением s -характера фосфорных орбиталей в связях P—OH и P—H. Действительно, образование водородной связи между фосфорильной группой 1 и водой увеличивает s -характер как P—H, так и P—OH, тогда как образование водородной связи между P—H в 1 и водой уменьшает s -характер этой связи, увеличивая его в P—OH. Компактность молекул воды способствует одновременной реализации обеих водородных связей, вследствие чего создаются условия для увеличения $^3J_{РООН}$ и уменьшения $^1J_{РН}$. Не исключена также специфическая сольватация, приводящая к оттягиванию несвязывающих электронов эфирных кислородов и увеличению эффективного ядерного заряда на фосфоре и, следовательно, к росту $^3J_{РООН}$.

Спектры ПМР снимали на спектрометре R-12 фирмы Перкин—Эльмер. Авторы пользуются случаем выразить благодарность доктору Эрику Ф. Муни и сотруднику фирмы Перкин—Эльмер Ричарду Томсону за запись спектров ПМР на выставке приборов (КТУ, Казань).

Литература

- [1] G. Martin, A. Besnard. *C. R. Acad. Sci.*, 257, 898, 1963.
- [2] C. E. Griffin, M. Gordon. *J. Organometal Chem.*, 3, 414, 1965.
- [3] J. L. Burdett, J. L. Burger. *Canad. J. Chem.*, 44, 111, 1966.
- [4] Л. И. Виноградов, Ю. Ю. Самитов, Э. Г. Яркова, А. А. Муратова. *Опт. спектр.*, 26, 959, 1969.
- [5] А. В. Николаев, А. Н. Мазатов, Э. А. Гальцова, Ю. А. Дядин, А. П. Зейф, Н. И. Яковлева, В. В. Мурахтанов. *ДАН СССР*, 181, 119, 1968.
- [6] M. Varfield, D. M. Grant. *Adv. in Magnetic Resonance*, Acad. Press, N. L., London, 1965, vol. 1, p. 149.
- [7] W. McFarlane, R. F. White. *Chem. Commun.*, 744, 1969.
- [8] H. A. Bent. *Chem. Rev.*, 61, 275, 1961.

Поступило в Редакцию 17 февраля 1970 г.