

Академик И. Л. КНУНЯНЦ, В. И. ГЕОРГИЕВ, И. В. ГАЛАХОВ,
Л. И. РАГУЛИН, А. А. НЕЙМЫШЕВА

***p*—*d*-СОПРЯЖЕНИЕ В ФОСФОРИЛЬНОЙ И ТИОФОСФОРИЛЬНОЙ
ГРУППАХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
И ЭЛЕКТРОННОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ЯДРА АТОМА ФОСФОРА**

Подробное исследование спектров я.м.р. P^{31} и F^{19} гомологического ряда галогенангидридов диалкилфосфиновых, диалкилтиофосфиновых кислот и найденные при этом закономерности изменения величины химического сдвига P^{31} позволяют по-новому подойти к оценке *p*—*d*-сопряжения в фосфорильной и тиофосфорильной группах. Замена атома кислорода на серу в фосфорильной группе, как известно, приводит к смещению сигналов P^{31} в более слабое поле (¹). Более подробные новые данные для галогенангидридов диалкилфосфиновых и -тиофосфиновых кислот приведены в табл. 1.

В спектрах я.м.р. H^1 протоны метильной группы более дезэкранированы в случае фторангидридов метилалкилтиофосфиновых кислот, по сравнению с фторангидридами метилалкилфосфиновых кислот (табл. 2). Такое изменение величин химического сдвига P^{31} и протонов метильной группы согласуется с увеличением дефицита электронной плотности на атоме фосфора при замене атома кислорода в фосфорильной группе на серу, вследствие отсутствия или слабого участия атома серы в *p*—*d*-сопряжении (^{10, 11}).

Оказалось, что замена атома кислорода на серу в хлор- и фторангидридах диалкилфосфиновых кислот вызывает разное по величине изменение химического сдвига P^{31} : в ряду хлорангидридов $\Delta\delta_{P^{31}}$ составляет 31,2 м.д., а в ряду фторангидридов — 60,9 м.д. (табл. 1). Ранее также отмечалось, что величина среднего изменения химического сдвига P^{31} при замене в фосфорильной группе атома кислорода на серу для различных типов соединений не одинакова (табл. 3). Она имеет минимальное значение при переходе от оксидов фосфинов к тиооксиям (~ 9 м.д.) и максимальное — при переходе от триалкилфосфатов к триалкилтиофосфатам (~ 70 м.д.). Причина этого явления не обсуждалась (¹²).

Различие во влиянии замены атома кислорода на серу в разных типах ФОС, по-видимому, обусловлено малым участием атома серы в *p*—*d*-сопряжении и изменением *p*—*d*-сопряжения в фосфорильной группе в зависимости от заместителей.

В оксидах фосфинов наблюдаются низкая частота и интегральная интенсивность $P=O$ -связи в и.-к. спектрах (^{13, 14}) и низкий порядок этой связи (^{15, 16}), т. е. *p*—*d*-сопряжение слабо выражено. Переход от оксидов фосфинов к соответствующим тиооксиям сопровождается небольшим изменением электронной плотности на атоме фосфора и соответственно малым смещением сигнала ядра атома P^{31} в область слабых полей (~ 9 м.д.).

С увеличением электроотрицательности заместителей увеличивается дефицит электронной плотности на атоме фосфора, который в случае кислородных аналогов может частично компенсироваться за счет *p*—*d*-сопряжения в фосфорильной группе. Действительно, в этом случае наблюдается увеличение частоты, интегральной интенсивности и порядка связи в фосфорильной группе (^{13–15}).

Таблица 1

Данные спектров я.м.р.³¹P, ¹⁹F галогенациридов диалкилфосфиновых и диалкилтиофосфиновых кислот*

| №№ п.п. | R | R' | RR'POF | | | RR'POCl | RR'PSF | | | RR'PSCl | |
|------------|-----------------|---|---|---|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|
| | | | δ _{F19} , м. д. | δ _{P31} , м. д. | J _{F-P} , Гц | δ _{P31} , м. д. | δ _{P31} , м. д. | δ _{P31} , м. д. | J _{F-P} , Гц | δ _{P31} , м. д. | |
| 1 | CH ₃ | CH ₃ | 2,0 ⁽²⁾ | -66,7 ⁽²⁾ | 968 | -64,3 ⁽⁴⁾ | 12,9 | -119,4 | 982 | -87,3 | |
| 2 | | C ₂ H ₅ | 11,4 | -69,4 | 988 | -72,0 ⁽⁵⁾ | 21,5 | | 988 | | |
| 3 | | C ₃ H ₇ | 8,6 | -66,8 | 982 | -68,5 | 18,3 | -123,8 | 977 | -95,3 | |
| 4 | | <i>изо</i> -C ₃ H ₇ | 17,7 | -71,8 | 988 | -77,0 | 26,7 | -131 | 1005 | | |
| 5 | | C ₄ H ₉ | 8,8 | -65,2 ⁽¹⁾ | 999 | -67,2 | 18,7 | -125,8 | 988 | | |
| 6 | | <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | 4,3 | -66,3 | 1016 | -64,6 | 14,8 | -124,2 | 1016 | | |
| 7 | | трет.-C ₄ H ₉ | 22,7 | -73,8 | 1005 | | 34,1** | | 1022 | -110,8 ⁽⁷⁾ | |
| 8 | | C ₅ H ₁₁ | 8,6 | -67,9 | 994 | | 18,6 | -124,2 | 988 | | |
| 9 | | цикл.-C ₆ H ₁₁ | 16,8 | -68,4 | 994 | | 27,2 | -128,6 | 1002 | | |
| 10 | | C ₆ H ₅ | 3,9 | -53,4 | 1002 | -51,2 ⁽⁴⁾ | 13,5 | -144,0 | 1002 | -81,8 ⁽⁸⁾ | |
| 11 | | <i>n</i> -ClC ₆ H ₄ | | -51,4 | 972 | -51,3 | | | | | |
| 12 | | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 19,4 | -71,8 ⁽²⁾ | 1001 | -76,1 | 29,4 | -134,6 | 1008 | -111,3 |
| 13 | | | трет.-C ₄ H ₉ | 30,9 | -74,7 | 1039 | | 40,2 | -143,6 | 1033 | |
| 14 | | | C ₆ H ₅ | 13,3 ⁽²⁾ | -53,4 ⁽²⁾ | 1014 | -58,7 ⁽¹⁾ | 23,4 | -117,8*** | 1005 | -94,1 ⁽⁶⁾ |
| 15 | | C ₃ H ₇ | C ₃ H ₇ | 14,6 | -71,0 | 1009 | | 24,4 | -129,8 | 1009 | |
| 16 | | | <i>изо</i> -C ₃ H ₇ | <i>изо</i> -C ₃ H ₇ | 35,9 ⁽²⁾ | -78,2 ⁽²⁾ | 1069 | -86,8 | | | |
| 17 | | <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | 11,6 | -71,3 ⁽²⁾ | 1020 | | | | | |
| 18 | | цикл.-C ₆ H ₁₁ | цикл.-C ₆ H ₁₁ | 30,9*** | -68,2*** | 1032 | | 42,0 | -136,2 | 1033 | -119,4 |
| 19 | | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 11,6 | -40,5 ⁽²⁾ | 1040 | -42,6 ⁽⁶⁾ | 19,9 | -101,6 | 1008 | -78,8 ⁽⁶⁾ |

* Химические сдвиги приведены относительно C₆H₅CF₃(F¹⁹) и H₃PO₄(P³¹).

** 50% раствор в ацетоне.

*** 50% раствор в бензоле.

В тиофосфорорганических соединениях, из-за неспособности или малого участия атома серы в $p-d$ -сопряжении, электронная плотность на атоме фосфора в большей мере зависит от индуктивного влияния заместителей. Мезомерный эффект заместителей также оказывает влияние на экранирование ядра атома фосфора, но его вклад значительно меньше, по сравнению с $p-d$ -сопряжением в фосфорильной группе. Поэтому разница величин химических сдвигов P^{31} будет возрастать с увеличением электроотрицательности заместителей у атома фосфора.

Таблица 2

Данные я. м. р. H^1 (CH_3-P) фторангидридов диалкилфосфиновых и тиофосфиновых кислот

| № п. л. | R | R (CH_3)POF | | | R (CH_3)PSF | | |
|---------|-----------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|
| | | δ_H^* , м. д. | J_{H-P} , Гц | J_{H-F} , Гц | δ_H^* , м. д. | J_{H-P} , Гц | J_{H-F} , Гц |
| 1 | $CH_3^{(9)}$ | 1,67 | 16,0 | 9,0 | 2,02 | 13,7 | 8,0 |
| 2 | C_2H_5 | 1,57 | 14,1 | 8,2 | | | |
| 3 | C_3H_7 | 1,56 | 14,5 | 8,5 | | | |
| 4 | C_4H_9 | 1,55 | 14,0 | 8,0 | 1,89 | 13,2 | 7,7 |
| 5 | <i>изо</i> - C_4H_9 | 1,54 | 14,1 | 8,0 | | | |
| 6 | трет.- C_4H_9 | 1,49 | 13,0 | 8,0 | | | |
| 7 | C_6H_{11} | 1,45 | 13,9 | 8,5 | 1,90 | 13,0 | 7,5 |
| 8 | C_6H_{11} | | | | 1,87 | 13,1 | 7,5 |
| 9 | $C_6H_5^{(9)}$ | 1,83** | 14,8 | 8,34 | 2,05** | 14,0 | 7,0 |

* 10% раствор в CCl_4 , относительно $Si(CH_3)_4$.

** 10–20% раствор в $CDCl_3$.

Таблица 3

Изменение химических сдвигов P^{31} при замене атома кислорода на серу в фосфорильной группе (¹²)

| Исходное соединение | Замещенное соединение | Среднее изменение хим. сдвига $\Delta\delta_{раз}$, м. д. | Стандартное отклонение, м. д. | Число рассмотр. соединений |
|------------------------|------------------------|--|-------------------------------|----------------------------|
| R_3PO (в $CHCl_3$) | R_3PS (в $CHCl_3$) | — 8,9 | 5,9 | 3 |
| $RR'POCl$ (в CCl_4) | $RR'PSCl$ (в CCl_4) | — 31,0 | 3,2 | 8 |
| $RR'POCl$ | $RR'PSCl$ | — 31,2* | 2,2 | 6 |
| $RPOCl_2$ | $RPSCl_2$ | — 37,5 | 2,8 | 4 |
| $RR'POF$ | $RR'PSF$ | — 60,9* | 1,4 | 12 |
| $(RO)_2PO$ | $(RO)_2PS$ | — 70,1 | 1,0 | 3 |

* Наши данные.

С этим выводом согласуется и тот факт, что при замене атома хлора на фтор в ряду галогенангидридов фосфиновых кислот происходит небольшое смещение сигнала P^{31} , как правило, в более сильное поле, тогда как аналогичная замена в ряду галогенангидридов тиофосфиновых кислот приводит к противоположному эффекту: сигнал ядра атома P^{31} смещается в область слабых полей на $25,6 \pm 2,1$ м.д.

Увеличение экранирования ядра атома фосфора в случае фторангидридов диалкилфосфиновых кислот происходит, по-видимому, вследствие увеличения $p-d$ -сопряжения в фосфорильной группе, по сравнению с хлорангидридами, и мезомерного влияния атома фтора.

В ряду галогенангидридов тиофосфиновых кислот главную роль играет отрицательный индуктивный эффект атомов хлора и фтора. Так как атом серы не участвует (или слабо участвует) в сопряжении с $3d$ -орбиталями атома фосфора, то во фторангидридах тиофосфиновых кислот мезомерный эффект атома фтора недостаточен, чтобы компенсировать дефицит электронной плотности на атоме фосфора, вследствие чего при переходе от хлорангидридов к соответствующим фторангидридам происходит смещение сигнала P^{31} в более слабое поле.

Закономерности изменения величины химического сдвига P^{31} в ряду хлор- и фторангидридов кислот фосфора (табл. 1) в зависимости от заместителей одинаковы. Во всех случаях с уменьшением числа С—Н-связей у атома углерода в α -положении к атому фосфора происходит сдвиг сигнала P^{31} в более слабое поле, что может быть объяснено уменьшением влияния гиперконъюгации на экранирование ядра атома фосфора.

Фенильная группа, по сравнению с насыщенными углеводородными заместителями, вызывает смещение сигнала P^{31} в область более сильных полей, по-видимому из-за преобладания $\pi-d$ -сопряжения над $-I$ -эффектом фенильной группы. Величина химического сдвига F^{19} в ряду фторангидридов кислот фосфора и серы определяется главным образом влиянием заместителей, передаваемым через поле, и не согласуется с электронным влиянием последних на экранирование ядра атома фтора, передаваемым по связям (¹⁷). Эти закономерности сохраняются в ряду фторангидридов диалкилфосфиновых и тиофосфиновых кислот.

С уменьшением числа С—Н-связей у атома углерода в α -положении происходит смещение сигнала F^{19} в область сильных полей (табл. 1, №№ 1, 2, 4, 7 и 2, 12, 13), а разветвление у атома углерода в β -положении приводит к противоположному эффекту (табл. 1, №№ 2, 3, 6).

Величина химического сдвига F^{19} практически остается постоянной при увеличении длины нормальной углеводородной цепи заместителя от C_3 до C_5 (табл. 1, №№ 3, 5, 8).

Во всех изученных случаях при переходе от фторангидридов диалкилфосфиновых кислот к соответствующим производным тиофосфиновых кислот происходит закономерное смещение сигнала F^{19} в область сильных полей на $10,0 \pm 0,2$ м.д. По совокупности спектральных и других физико-химических данных дефицит электронной плотности на атоме фосфора больше в случае тиофосфорорганических соединений (^{10, 11}); поэтому с точки зрения электронного влияния заместителей на величину химического сдвига F^{19} следовало ожидать обратную зависимость.

Наблюдаемое изменение величины химического сдвига F^{19} в ряду фторангидридов диалкилфосфиновых и тиофосфиновых кислот еще раз свидетельствует о том, что оно не стражает изменения полярности Р—F-связи.

Константы спин-спинового взаимодействия J_{F-P} в ряду фторангидридов фосфиновых и тиофосфиновых кислот с одинаковыми углеводородными заместителями у атома фосфора практически совпадают и также, по-видимому, не согласуются с порядком связи Р—F.

Поступило
21 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. R. Katritzky, R. A. Y. Jones, *Angev. Chem.*, **74**, 60 (1962). ² В. В. Шелученко, М. А. Лапдау и др., *ДАН*, **177**, 376 (1967). ³ J. F. Nixon, R. Schmutzler, *Spectrochim. acta*, **20**, 1835 (1964). ⁴ K. Moedtzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4381 (1961). ⁵ H. Finegold, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **70**, 875 (1958). ⁶ K. A. Pollart, H. J. Harwood, *J. Org. Chem.*, **27**, 4444 (1962). ⁷ W. Kuchen, G. Hägele, *Chem. Ber.*, **103**, 2274 (1970). ⁸ L. Maier, *Helv. chim. acta*, **47**, 120 (1964). ⁹ J. F. Nixon, R. Schmutzler, *Spectrochim. acta*, **22**, 565 (1966). ¹⁰ А. А. Неймышева, В. И. Савчук и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2222. ¹¹ А. А. Неймышева, И. Л. Кнунянц, *Докл. на IV Всесоюзн. конфер. по химии и примен. ФОС*, Казань, 1969. ¹² L. C. D. Groenweghe, L. Maier, K. Moedtzler, *J. Phys. Chem.*, **66**, 901 (1962). ¹³ L. C. Thomas, R. A. Chittenden, *Spectrochim. acta*, **20**, 467 (1964). ¹⁴ О. Г. Струков, В. А. Шляпочников, С. С. Дубов, *Журн. прикл. спектроскоп.*, **7**, 209 (1967). ¹⁵ E. L. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 161 (1963). ¹⁶ J. Goubeau, *Ang. Chem. (Intern. Ed.)*, **8**, 328 (1969). ¹⁷ А. А. Неймышева, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **177**, 856 (1967).