

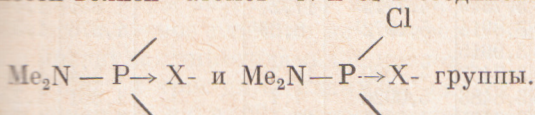
Д. Я. ОСОКИН, И. А. САФИН, И. А. НУРЕТДИНОВ

СПЕКТРЫ Я.К.Р. N¹⁴ И Cl³⁵ В АМИДАХ КИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 12 V 1971)

Для исследования строения фосфорорганических соединений широкое применение находит метод ядерного квадрупольного резонанса (я.к.р.) (¹⁻³). Впервые для изучения электронных эффектов в амидах и хлорангидридах кислот трехвалентного фосфора я.к.р. N¹⁴ и Cl³⁵ был применен нами в (³). При интерпретации экспериментальных результатов были рассмотрены влияние индуктивного эффекта заместителей, возможность $p_{\pi} - d_{\pi}$ -взаимодействия неподеленных пар электронов заместителей с вакантными d -орбиталями атома фосфора и $p_{\pi} - \sigma$ -сопряжение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в производных трехвалентного фосфора.

В настоящей работе методом я.к.р. N¹⁴ и Cl³⁵ изучено влияние атома X в группе >P-X (где X = O, S, Se) на распределение электронной плотности вблизи атомов N и Cl в соединениях, имеющих в своем составе



Измерение спектров я.к.р. N¹⁴ и Cl³⁵ проводилось при помощи импульсного когерентного спектрометра с синхронным детектированием (⁴) и спектрометра ИС-3 при температуре 77° К. Объем образца составлял 2—3 см³. На одной s - и трех p -орбиталях внешней валентной оболочки атома азота размещены 5 электронов. Вклад в градиент электрического поля (г.э.п.) на ядре N¹⁴ от электронов s -орбиталей равен нулю вследствие их сферической симметрии. Суммарный вклад в г.э.п. от электронов p -орбиталей также равен нулю, если все они имеют одинаковую электронную плотность. Следовательно, г.э.п. на ядре N¹⁴ отличается от нуля лишь в случае различной заселенности p -орбиталей. В зависимости от вида химического соединения неподеленная пара электронов занимает sp -гибридную или чистую p -орбиталь. Излишек плотности p -электронов на одной из орбиталей создает г.э.п. на ядре N¹⁴, величина которого пропорциональна константе квадрупольной связи (к.к.с.). Если атом азота образует три эквивалентные связи, то г.э.п. имеет аксиальную симметрию и направлен вдоль орбитали неподеленной пары электронов атома N. В случае неэквивалентных связей аксиальная симметрия г.э.п. нарушается, что характеризуется отличным от нуля параметром асимметрии (η) г.э.п. Зависимость к.к.с. и η от населенностей валентных орбиталей атома азота имеет сложный характер (⁵). Однако приближенно можно считать, что к.к.с. пропорциональна населенности орбитали неподеленной пары электронов, а η — разности ионности связей. Для более детального анализа необходимо использовать рассчитанные по (⁵) величины населенностей валентных орбиталей.

Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1 (соединения I—XII). Для сравнения в таблицу включены также параметры спектров я.к.р. N¹⁴ и Cl³⁵ ряда аналогичных производных трехвалентного

Таблица 1

Параметры спектров я.к.р. и населенности связей в амидах кислот фосфора

Соединение	Частота я.к.р. N ¹⁴ , Мгц		К.к.с., Мгц	η, %	Частоты я.к.р. C ¹³ , Мгц	Населенности орбиталей N ¹⁴	
	v	v ₊				n _{н.п.}	n _{N-P}
I. OP[N(CH ₃) ₂] ₃	3,6061	4,0463	5,1003	17,2		1,896	1,35
	3,441	3,8682	4,8727	17,5		1,865	1,35
II. OP[N(CH ₃) ₂] ₂ Cl	3,7550	3,9443	5,1329	7,38	22,224 ⁽²⁾	1,91	1,255
	3,3117	3,6252	4,6246	13,56		1,824	1,33
III. OPN(CH ₃) ₂ Cl ₂	3,5056	3,5954	4,7340	3,8	27,073 ⁽²⁾	1,834	1,256
					25,785		
IV. OPN(CH ₃) ₂ (NC ₂ H ₄) ₂	3,5595	3,9356	4,9967	15,05		1,874	1,256
	2,2611	3,3591	3,7617 ^{1,3}	58,21 ³			
	2,2873	3,3778					
V. SP[N(CH ₃) ₂] ₃	3,7897	4,0194	5,128 ¹	9,98 ¹		1,88	1,32
	3,6464	3,9282					
	3,3392	3,7735	4,7418	18,3		1,85	1,36
VI. SP[N(CH ₃) ₂] ₂ Cl	3,645 ²				24,44		
	3,536						
	3,414						
VII. SPN(CH ₃) ₂ Cl ₂	3,4848	3,5274	4,6744	1,8	28,095 ⁽²⁾	1,81	1,256
					26,990		
VIII. SPN(CH ₃) ₂ (NC ₂ H ₄) ₂	3,6181	3,8171	4,9538	8,05		1,857	1,295
	2,0595	2,2290	3,5548 ^{1,3}	66,11 ³			
	2,1026	2,2764					
IX. SP[N(CH ₃) ₂] ₂ CH ₃	3,6358	3,8634	4,9994	9,1		1,863	1,304
	3,3738	3,7849	4,7718	17,2		1,851	1,347
X. SeP[N(CH ₃) ₂] ₃	3,7940	3,8914	5,1072 ¹	8,69 ¹		1,876	1,303
	3,6448	3,9915					
	3,3169	3,7453	4,7080	18,2		1,844	1,357
XI. SeP[N(CH ₃) ₂] ₂ CH ₃	3,6556	3,8483	5,0026	7,7		1,861	1,296
	3,3397	3,6435	4,6621	13,1		1,829	1,322
XII. SePN(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂	3,8485	4,0175	5,2440	6,4		1,884	1,295
XIII. P[N(CH ₃) ₂] ₃	3,351 ¹	3,932 ¹	4,856 ¹	23,9 ¹		1,874	1,39
XIV. P[N(CH ₃) ₂] ₂ Cl	2,9116	3,4193	4,2206	24,06	18,508	1,80	1,36
	3,5498	3,8810	4,9539	13,4		1,865	1,33
XV. PN(CH ₃) ₂ Cl ₂	3,0792	3,3784	4,3051	13,9	23,135	1,79	1,32
					24,450		
XVI. P[N(CH ₃) ₂] ₂ CH ₃	3,1903	3,7667	4,5780	25,2		1,841	1,386
	3,4210	3,9635	4,9230	22,0		1,879	1,379
XVII. PN(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂	3,6452	4,0868	5,1546	17,3		1,899	1,355

¹ Среднее значение. ² В VI спектр я.к.р. N¹⁴ состоит из трех линий шириной ~ 60 кгц, интенсивности которых относятся как 1:2:1. ³ Анализ электронного строения имидагруппы будет дан в отдельной работе.

фосфора (³) (XIII—XVII). По величинам параметров спектров я.к.р. N¹⁴ были рассчитаны населенности орбитали неподеленной пары электронов атома азота и орбитали связи N—P. Эти расчеты проводились по методике, описанной ранее (⁵). Имеющиеся в литературе сведения о величинах валентных углов для амидов кислот фосфора (⁶) позволяют считать, что гибридизация атома азота в этих соединениях близка к тригональной. Поэтому при оценках населенностей связей атома азота предполагалось, что его валентные орбитали имеют *sp*²-гибридный характер. Во всех исследованных соединениях атом азота связан с двумя метильными группами и при расчетах принималось, что величина населенностей связей N—CH₃ не зависит от характера зависимостей у атома фосфора и равна ~ 1,25 (³). Величины населенностей связей N—P и орбитали неподеленной пары (н.п.) электронов атома азота приведены в табл. 1.

Анализ результатов измерений показывает, что величина параметра асимметрии градиента электрического поля на ядре N¹⁴ (η) и населен-

ность связи N—P в амидах кислот P^V меньше, чем в амидах кислот P^{III} . Это соответствует повышению эффективной электроотрицательности (э.о.) атома фосфора при переходе из трех- в четырехкоординированное состояние. Повышение э.о. атома фосфора можно объяснить тем, что избыточный положительный заряд, образующийся вследствие донорно-акцепторного характера семиполярной связи P—X, не полностью компенсируется обратным переносом заряда с атома X при образовании кратной связи благодаря $p_z - d_{\pi}$ -взаимодействию неподеленных пар электронов атома X ($X = O, S, Se$) и вакантных орбиталей атома фосфора. Из данных я.к.р. N^{14} следует, что эффективная э.о. атома фосфора максимальна в амидах селенокислот фосфора и уменьшается в ряду $Se - P > S - P > O - P > :P$. Таким образом можно предполагать, что кратность связи P—O больше кратности связи P—S и P—Se.

Константа квадрупольной связи ядер N^{14} и населенность орбитали неподеленной пары электронов атома азота в диметиламидах кислот P^{III} и P^V практически не зависит от координации атома фосфора. Для объяснения этого факта можно предположить, что 1) избыточный положительный заряд на атоме фосфора, образующийся за счет четверной координации, слабо влияет на акцепторные свойства вакантных d -орбиталей атома фосфора; 2) в соединениях четырехкоординированного фосфора рост акцепторных свойств атома фосфора компенсируется увеличением числа заместителей, способных быть донорами электронов.

Как и в производных P^{III} атом хлора в хлорангидридах диметиламидокислот P^V резко понижает к.к.с. ядер N^{14} и населенность неподеленной пары электронов атома азота. Из этого факта следует, что отмеченное нами в галоидангидридах диметиламидокислот P^{III} $p_{\pi} - \sigma$ -сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с орбиталью связи P—Cl (³) оказывает заметное влияние на распределение электронной плотности также и в молекулах диметиламидов кислот P^V .

В бис- и трис-диметиламидах кислот фосфора наблюдается расщепление спектров я.к.р. N^{14} соответственно на две и три группы линий (в I наблюдаются две группы, одна из которых в 2 раза интенсивнее другой). Спектры я.к.р. Cl^{35} соединений также расщеплены в дуплет вследствие неэквивалентности положений атомов хлора в молекулах дихлорангидридов диалкиламинов кислот фосфора. Известно, что донорные и акцепторные свойства заместителей у атома фосфора сильно зависят от ориентации неподеленных пар электронов донорных атомов и акцепторных орбиталей. Такая конформационная неэквивалентность, видимо, есть причина появления неэквивалентных положений атомов N и Cl в молекулах исследованных амидов.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
3 V 1971

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казань

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. С. Lucken, М. А. Whitehead, J. Chem. Soc., 1961, 2459. ² Г. К. Семи́н, Т. А. Бабушкина, Теоретич. и эксп. хим., 4, 835 (1968). ³ Д. Я. Осокин, И. А. Сафин, И. А. Нуретдинов, Матер. научн. конфер. Инст. органич. и физ. химии им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань, 1970, стр. 109. ⁴ И. А. Сафин, Д. Я. Осокин, Приборы и техн. эксп., № 1, 154 (1971). ⁵ Д. Я. Осокин, И. А. Сафин, И. А. Нуретдинов, ДАН, 190, 357 (1970). ⁶ А. В. Вилков, Л. С. Хайкин, ДАН, 168, 810 (1966).