

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН

О СОПРЯЖЕНИИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ С ГЕТЕРОАТОМАМИ В АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ VB ГРУППЫ

В амидах карбоновых кислот наблюдается сильное $p_\pi - p_\pi$ -сопряжение неподеленной электронной пары азота с карбонильной группой и строение этих соединений изображается резонансом двух граничных структур $-\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} \leftrightarrow -\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$. Согласно Исслийбу, ацетофосфида близки по своим свойствам и электронной структуре амидам $-\overset{\ominus}{\text{P}}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} \leftrightarrow$

$\leftrightarrow -\overset{\oplus}{\text{P}}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ (1), в то время как в ацетарсидах взаимодействие такого

типа не проявляется (2). Это явление объясняется понижением мезомерно-положительной способности элементов при переходе от азота к фосфору и далее к мышьяку и сурьме и связано с изменением характера гибридизации неподеленной электронной пары гетероатома. Поэтому Цветков и Кабачник рассматривают ацильные производные P, As, Sb как несопряженные системы, аналогичные альдегидам и кетонам, а наблюдаемые изменения в спектральных свойствах карбонильной группы этих соединений относят за счет индукционного влияния заместителей (3). Наконец, изменения свойств карбонильной группы ацетофосфидов (4), -арсидов (5) и -стибидов (6) объяснены образованием дополнительной связи с участием π -электронов карбонильной группы и высших вакантных орбиталей гетероатома $-\overset{\ominus}{\text{E}}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} \leftrightarrow -\overset{\oplus}{\text{E}}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ (E=P, As, Sb). Столь большие рас-

хождения в трактовке различными авторами структуры ацильных производных P, As, Sb вызывают необходимость проведения дополнительных исследований в этой области.

С этой целью взаимодействием гидридов элементов VB группы с кетоном при низкой температуре в инертной атмосфере получены ацильные производные N, P, As, Sb, представленные в табл. 1. По химическим свойствам амиды карбоновых кислот резко отличаются от ацильных производных P, As, Sb, для которых характерна высокая активность неподеленной пары гетероатома в химических реакциях. Эти соединения бурно окисляются кислородом воздуха до соответствующих окисей, с галоидными алкилами образуют ониевые соединения, а с солями металлов комплексы, присоединяют серу и бром (1, 4). Эти факты говорят об отсутствии или незначительной величине $p_\pi - p_\pi$ -сопряжения неподеленной электронной пары гетероатома с карбонильной группой и противоречат структуре, предложенной Исслийбом (1).

Затрудненное взаимодействие неподеленной пары фосфора по отношению к целому ряду π -электронных заместителей объясняется ее высоким S -характером (3) и наличием заметного энергетического барьера для перехода в плоское тригональное Sp^2 -состояние, необходимое для максимального перекрывания орбитали неподеленной электронной пары гетероатома с π -орбиталью заместителя (7). В этом случае понижение $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в и.-к. спектрах ацетофосфидов по сравнению с $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ кетонов ($\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}$, табл. 1) по ана-

Спектральные свойства Me—C(O)—ЭR₂

№№ п.п.	Э	R	* $\nu_{C=O}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{C=O}^*$, см ⁻¹	x^{**}	δ_{Me_2E} , м.д.	$\Delta\delta^{***}$, м.д.	δ_{MeCO} , м.д.
1	C	Me	1718	—	2,55	1,12	0,21	2,09
2	C	Ph	1710	—	—	—	—	—
3	N	Me	1656	62	3,04	2,86	0,72	1,89
4	N	Ph	1662	48	—	—	—	—
5	P	Me	1660	58	2,19	1,33	0,06	2,14
6	P	Ph	1664	46	—	—	—	—
7	As	Me	1692	26	2,18	1,06	-0,12	2,08
8	As	Ph	1696	14	—	—	—	—
9	Sb	CMe ₃	1712	6	2,06	—	—	—
10	Sb	Ph	1712	-2	—	—	—	—

Примечание. Ранее одним из нас было сообщено о наличии двух полос $\nu_{C=O}$ в и.к. спектрах некоторых ацильных производных P, As, Sb (4-6, 10). Дополнительные исследования показали, что появление высокочастотной полосы (~ 1758 см⁻¹) вызвано примесями, образующимися на стеклах кюветы при гидролизе изучаемых продуктов следами влаги.

* $\Delta\nu_{C=O} = \nu_{C=O} \text{ MeC(O)CHR}_2 - \nu_{C=O} \text{ MeC(O)ER}_2$.

** x — электроотрицательность Э в Me₂Э по (2).

*** $\Delta\delta = \delta_{Me_2E} - \delta_{Me_2E}$.

логии с α -силилкетонами (8) можно объяснить уменьшением электроотрицательности (x , табл. 1) при переходе от C к P, а примерное равенство $\nu_{C=O}$ фосфидов и амидов — отсутствием $p_\pi - p_\pi$ -сопряжения в ацетофосфидах. При таком подходе в ацетоарсидах и -стибидах следовало ожидать значения $\nu_{C=O}$, близкие $\nu_{C=O}$ фосфидов, так как x As и Sb даже несколько ниже, чем у P. Однако $\nu_{C=O}$ арсидов на 32 см⁻¹ меньше, чем у фосфидов, а $\nu_{C=O}$ ацетостибидов не отличается от $\nu_{C=O}$ соответствующих кетонов. Это означает, что при переходе от P к As и Sb взаимодействие карбонильной группы с гетероатомами понижается и это явление не может быть объяснено индукционным влиянием заместителя. Более того, при переходе от кетонов к ацетофосфидам вообще следовало ожидать повышения $\nu_{C=O}$ за счет отрицательного индукционного влияния диалкил- и диарилфосфиногруппы (3).

Полученные выводы подтверждаются и спектрами п.м.р. (табл. 7), где замена метильной группы Me₂Э на ацильную приводит к сдвигу сигнала метильных протонов при гетероатоме ($\Delta\delta$, табл. 1) в более слабые поля на 0,21 м.д. при Э=C и на 0,72 м.д. при Э=N, в то время как при Э=P этот сдвиг всего лишь 0,06 м.д., а при Э=As δ_{CH_3} вообще лежит в более сильном поле. Одновременно с этим δ_{CH_3CO} в амидах наблюдается в более сильных полях, чем в кетонах, в то время как в фосфидах и арсидах в более слабых. Полученные значения не могут служить количественной мерой влияния карбонильной группы на распределение электронной плотности в рассматриваемых молекулах, так как гетероатомы обладают различными трансмиссионными коэффициентами передачи электронных влияний, но хорошо демонстрируют качественное различие в электронном строении кетонов, амидов и фосфидов.

Еще более наглядно эти различия проявляются в возбужденном состоянии при сравнении у.-ф. спектров рассматриваемых соединений (табл. 2). Для кетонов в ультрафиолетовой области характерно наличие $n \rightarrow \pi^*$ -перехода при 280 мμ, положение которого мало меняется с изменением $-I$ -эффекта заместителей при карбонильной группе, но чрезвычайно чувствительно к изменению мезомерного влияния. Это позволяет использовать батохромный сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ -перехода ($\Delta\lambda_{max}$, табл. 2) для оценки величины сопряжения карбонильной группы с исследуемым заместителем. В амидах карбоновых кислот $n \rightarrow \pi^*$ -переход не проявляется вследствие

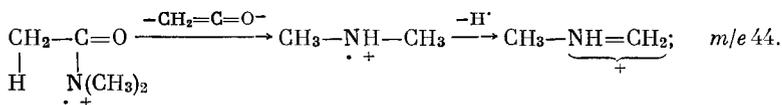
У.-ф. спектры MeC(O)ЭR₂

Соединение	λ_{\max} , мμ	lg ε	Тип перехода	$\Delta\lambda_{\max}^*$, мμ
MeC(O)Me	279		$n \rightarrow \pi^*$	
MeC(O)CHMe ₂	282		$n \rightarrow \pi^*$	
MeC(O)NMe ₂	195,3		$\pi \rightarrow \pi^*$	
MeC(O)NPh ₂	218		$\pi \rightarrow \pi^*$	
MeC(O)PMe ₂	223,5	1,75	$\pi \rightarrow \pi^*$	89
	347,0	0,96	$n \rightarrow \pi^*$	
	359,5	0,95	$n \rightarrow \pi^*$	
	371,0	0,80	$n \rightarrow \pi^*$	
MeC(O)PPh ₂	256,0	2,08		
	261,0	2,18		
	274,0	2,05		
	375,0	1,86	$n \rightarrow \pi^*$	

* $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max} \text{MeC(O)PR}_2 - \lambda_{\max} \text{MeC(O)CHR}_2$ в гексане.

амидного резонанса, и эти соединения имеют лишь одну полосу при 195 мμ, отнесенную к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. В ацетофосфидах $n \rightarrow \pi^*$ -переход наблюдается при 347 мμ и претерпевает значительный bathochromный сдвиг по сравнению с соответствующими кетонами. Это явление не удается объяснить индукционным влиянием гетероатома по аналогии с α-силилкетонами (8), так как диметилфосфиногруппа обладает отрицательным индукционным эффектом (3), который практически не влияет на положение $n \rightarrow \pi^*$ -перехода.

Различия в распределении электронной плотности в амидах и ацетофосфидах проявляются при изучении распада этих соединений под электронным ударом, где амиды претерпевают характерный распад по схеме:



Ион с $m/e 44$ стабилизируется, благодаря понижению положительного заряда на углероде за счет делокализации неподеленной пары азота. Аналогичная стабилизация, очевидно, не характерна для фосфора и ион с $m/e 61$ в масс-спектре диметилацетофосфида незначителен, а максимальным является ион с $m/e 43$ ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$) (4).

Введение второй ацильной группировки не сказывается на колебательных и электронных спектрах ацетофосфидов, карбонильные группы которых проявляют все признаки сопряжения, присущие моноацильным производным. В случае азота переход к диацильным производным вызывает существенные изменения в спектральных свойствах как в основном, так и в возбужденном состояниях, свидетельствующие об уменьшении величины сопряжения карбонильной группы с атомом азота (11). В β-дикетонах карбонильные группы имеют все свойства, характерные для изолированной карбонильной группы, и эти соединения отличаются по спектральным характеристикам от диацетоамидов и диацетофосфидов.

Таким образом, по спектральным и химическим свойствам ацильные производные P, As, Sb отличаются от амидов карбоновых кислот, вследствие затруднения $p_\pi - p_\pi$ -сопряжения неподеленной электронной пары гетероатома с карбонильной группой с повышением инверсионного барьера при переходе от N к P, As, Sb. С другой стороны, спектральные свойства карбонильной группы в этих соединениях отличаются от свойств карбо-

нильной группы в альдегидах и кетонах как в основном, так и в возбужденном состояниях. Это явление не удается удовлетворительно объяснить с учетом только индукционного влияния заместителей; оно, по всей вероятности, вызвано сопряжением карбонильной группы с высшими вакантными орбиталями гетероатомов.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Issleib, O. Löw, Zs. anorg. Chem., **346**, 241 (1966). ² E. Lindner, H. Kranz, Chem. Ber., **101**, 3438 (1968). ³ Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Усп. хим., **40**, № 2, 177 (1971). ⁴ R. G. Kostyanovsky, V. V. Yakshin, S. L. Zimont, Tetrahedron, **24**, 2995 (1968); Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1399. ⁵ Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, Изв. АН СССР, сер. химич., **1968**, 677. ⁶ Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, Изв. АН СССР, сер. химич., **1969**, 478. ⁷ Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, Изв. АН СССР, сер. химич., **1967**, 2363. ⁸ F. Agolini, S. Klemenko et al., Spectrochim. acta, **24A**, 169 (1968). ⁹ Р. Г. Костяновский, И. И. Червин и др., Изв. АН СССР, сер. химич., **1967**, 1629. ¹⁰ Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин и др., Изв. АН СССР, сер. химич., **1968**, 188. ¹¹ Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин и др., Изв. АН СССР, сер. химич., **1968**, 391.