

УДК 541.67 : 547.341

ХИМИЯ

В. И. ЗАХАРОВ, Ю. В. БЕЛОВ, Б. И. ИОНИН,
член-корреспондент АН СССР А. А. ПЕТРОВ

**ИЗУЧЕНИЕ СПИН-СПИНОВОЙ СВЯЗИ ВО ФТОРАНГИДРИДАХ
ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО И ТРОЙНОГО
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Успешное развитие теории, связывающей константы спин-спиновой связи с химической и электронной структурой молекул⁽¹⁾, служит стимулом для изучения спин-спинового взаимодействия с участием тяжелых ядер. В этом отношении фосфорогенные соединения вызывают повышенный интерес вследствие разнообразия электронных состояний фосфора в молекулах и больших величин констант спин-спиновой связи различных магнитных ядер с ядром P^{31} даже при значительном удалении взаимодействующих ядер⁽²⁾. Однако методы монорезонанса не всегда позволяют выявить знаки констант, необходимые для корректной спектро-структурной корреляции, а такие приемы, как определение знака константы путем изучения влияния поля растворителя на ее величину^(3, 4), основаны на косвенных суждениях и неоднозначны.

Фторангидриды фосфоновых кислот удобны для изучения констант спин-спиновой связи методами мультичастотных резонансов. Вследствие того, что константа $^1J_{FP}$ по абсолютной величине много больше других констант спин-спиновой связи в этих соединениях, легко достигаются условия селективной развязки

$$|J_{FP}| \gg \gamma_X H_2 / 2\pi > |J_{HP}|, |J_{HF}|.$$

Поскольку для константы $^1J_{FP}$ во всех случаях можно принять отрицательный абсолютный знак⁽⁵⁾, анализ спектров позволяет выявить абсолютные знаки других констант. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Анализ спектров двойного и тройного резонанса проводился с использованием метода подспектров: при селективном облучении высокочастотным полем H_2 одного из подспектров в резонансе ядра X происходит слияние линий резонанса других ядер в том же подспектре. Так, при облучении центрального из трех подспектров на частоте резонанса ядра P^{31} в спектре дифторангидрида метанфосфоновой кислоты (I) в протонном спектре этого соединения (рис. 1) наблюдается слияние центральных линий двух триплетов; при облучении низкочастотного подспектра P^{31} сливаются высокочастотные линии триплетов H^1 , при облучении высокочастотного подспектра P^{31} — низкочастотные линии триплетов H^1 . Отсюда следует, что константы $H - F$ и $F - P$ в этом соединении противоположны по знаку, константа $^3J_{HF}$ положительна. Знаки констант $(H - P) / (F - P)$ определяются при селективном облучении на частоте резонанса ядер F^{19} : при облучении низкочастотного подспектра F^{19} сливаются три линии низкочастотного подспектра H^1 , и наоборот, что указывает на совпадение знаков этих констант, т. е. константа $^2J_{HP}$ отрицательна. Шумовое подавление на частоте резонанса P^{31} (ширина спектра свыше 2 кГц) вызывает слияние линий во всех трех подспектрах протонного резонанса и упрощение сигнала до триплета.

Успешное проведение подобных экспериментов в случае дифторангидрида 2-хлор-Х-пропен-1-фосфоновой кислоты (VII) возможно только при

Таблица 1

Химические сдвиги (м.д.) и константы спин-спиновой связи (гц) в спектрах ЯМР дифторангидридов фосфоновых кислот

№	Соединение	δ_P^a (Me_3PO)	$\frac{\delta_F^b}{\delta_F^b (\text{CF}_2\text{Br})_2}$ — (TMC)	$\delta_{\text{CH}_3}^b$	δ_H^b	$^{1J}_{\text{FP}}$	$^{2J}_{\text{HP}}$	$^{nJ}_{\text{HP}}$	$^{3J}_{\text{HF}}$	$^{nJ}_{\text{HF}}$	J_{HH}
I	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$	-22,5	-2,83	1,88	—	-1105	-49,8	—	+6,0	—	—
II	$\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{F}_2$	-9,4	—	—	4,01	-1115 ^r	-12,2	—	+4,8	—	—
III	$(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{F}_2$	-15,3	-4,9 ^r	1,83	2,85	-1130 ^r	-21,4	—	+3,5	—	—
IV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{P}(\text{O})\text{F}_2$	-2,6	-1,61	—	6,51	-1087	+13,4	—	+3,5	—	—
V	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{P}(\text{S})\text{F}_2$	-76,4	-19,7 ^r	—	6,41	-1145 ^r	+19,0	—	+4,0	—	—
VI	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-2,7	-1,79	1,29	6,12	-1090	+14,7	0,6 ($n=5$)	+3,3	—	—
VII	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-7,0	-1,00	1,42	7,49	-1122	+19,3	—	-0,9	0,9 ($n=6$)	—
VIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-1,2	-1,27	2,41	6,12	-1089	+16,1	—	+3,2	—	1,4
IX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-2,4	-2,86	2,60	5,96	-1082	+11,9	-3,2 ($n=4$)	-0,9	+1,0 ($n=5$)	1,0
X	(A) $\text{CH}_3 \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$ (B) $\text{CH}_3 \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-7,2	-2,66 2,18	2,05 5,50	—	-1081	±22,0 -3,8 ($n=4$)	—	—	+1,5 ($n=5$)	1,2 1,0
XI	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-4,2	+1,21	1,99	—	-1114	—	+16,9 ($n=3$)	—	+0,9 ($n=4$)	—
XII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-8,2	-4,03	2,49	5,84	-1072	+19,5 -3,6 ($n=4$)	+0,6	+1,4 ($n=5$)	0,9	—
XIII	(A) $\text{Ph} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$ (B) $\text{H} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-10,9	-1,8 ^r	—	6,32 7,72	-1090 ^r	+21,8 +26,7 ($n=3$)	-0,8	-0,85 ($n=4$)	17,5	—
XIV	(A) $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$ (B) $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-5,7	+0,2 ^r	—	5,39 (A) 5,69 (B)	-1090 ^r	+3,0 -16,3 ($n=4$)	+0,4	+0,8 ($n=5$)	6,7	—
XV	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}(\text{O})\text{F}_2 \end{array}$	-5,4	-2,5 ^r	1,80	5,44	-1095 ^r	+11,2 +8,8 ($n=5$)	+0,7	+0,4 ($n=6$)	3,2	—

^a Определены методом двойного $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ -резонанса; сдвиги относительно тетраметилфосфата (внешний эталон).

^b Относительно дигромперфторэтана; сдвиг последнего относительно трифторукусусной кислоты 13,14 м.д.

^r Равновесный эталон — тетраметилсиликат (TMC); без растворителя.

одновременной развязке спин-спиновой связи этиленового протона и протонов метильной группы, т. е. в условиях тройного резонанса. В спектре H^1 этого продукта (рис. 2) слияние низкочастотных линий в двух триплетах наблюдается при селективном облучении высокочастотного подспектра P^{31} ; слияние линий в низкочастотном триплете H^1 наблюдается при облучении высокочастотного подспектра F^{19} . Это соответствует положительным знакам констант $H - F$ и $H - P$ при отрицательном знаке константы $F - P$.

Сопоставление данных для дифторангидридов изомерных 2-хлоралкен-фосфоновых кислот демонстрирует важность учета знаков констант спин-спиновой связи при изучении структуры молекул методом я.м.р. При переходе от Z -к E -изомерам (соединения VI, VII и VIII, IX, см. табл. 1) наблюдается не только изменение величины, но и инверсия знаков констант

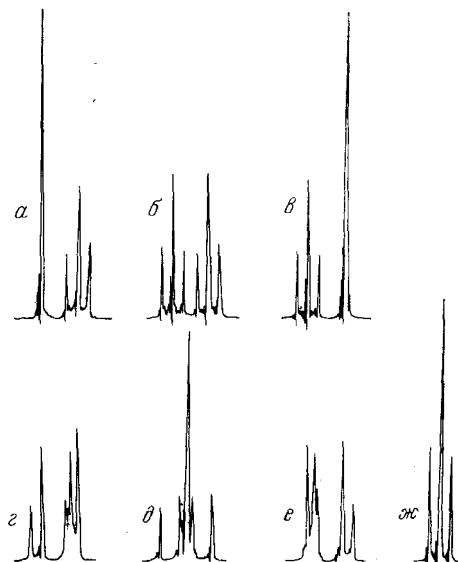


Рис. 1. Спектры я.м.р. дифторангирида метанфосфоновой кислоты (I) (90 МГц). f_2 — абсолютная частота поля H_2 , Гц. Внутренний эталон — тетраметилсиликан (90 001 029 Гц). α — $H^1 - \{F^{19}\}$, $f_2 = 84681015$; β — монорезонанс H^1 ; γ — $H^1 - \{F^{19}\}$, $f_2 = 84679905$; δ — $H^1 - \{P^{31}\}$, $f_2 = 36435095$; θ — $H^1 - \{P^{31}\}$, $f_2 = 36433990$; ϵ — $H^1 - \{P^{31}\}$, $f_2 = 36432885$; ζ — $H^1 - \{P^{31}\}$, с шумовой модуляцией поля H_2 вблизи 36,4 МГц

$H - C - P - F$ -взаимодействия. При этом в случае E -изомеров (VII и IX) константы ${}^3J_{HF}$ отрицательны, что не характерно для вицинального взаимодействия ⁽²⁾.

Как известно, спин-спиновая связь между магнитными ядрами в жидкостях осуществляется главным образом путем спин-спинового взаимодействия ядерных спинов и спиновых моментов связывающих электронов и зависит от перекрывания s -орбиталей через систему химических связей или через пространство. Попл и Сантри показали ⁽⁶⁾, что взаимодействие такого вида может привести как к положительным, так и к отрицательным константам спин-спиновой связи при непосредственном перекрывании орбиталей водорода и фтора. По-видимому, изменение знаков констант в соединениях VI—IX связано с взаимодействием $H - F$ путем перекрывания электронных облаков этих атомов непосредственно через пространство и обусловлено изменением пространственной ориентации дифторфосфоновой группы под влиянием заместителей.

Мак-Ферлен и Уайт показали, что рассмотренный вклад в константу спин-спиновой связи является не единственным, и обосновали для фосфорорганических соединений важность учета влияния на спин-спиновое взаимодействие заряда на атоме фосфора ⁽⁷⁾. Результаты, полученные нами в настоящей работе, указывают, возможно, на существенное значение третьего вида взаимодействия — не усредняющегося диполь-дипольного взаимодействия между ядерными спинами, обусловленного магнитной анизотропией химических связей. Взаимодействие этого вида, по-видимому, ответственно за наличие и изменение в сторону положительных значений

констант спин-спиновой связи между удаленными ядрами (через 5–6 химических связей). Возможность не усредняющегося диполь-дипольного взаимодействия между ядерными спинами в жидких образцах была рассмотрена в ранней работе Попла⁽⁸⁾. Нами ранее было показано, что в ацетиленовых и полиацетиленовых фосфонатах наблюдается дальнее про-

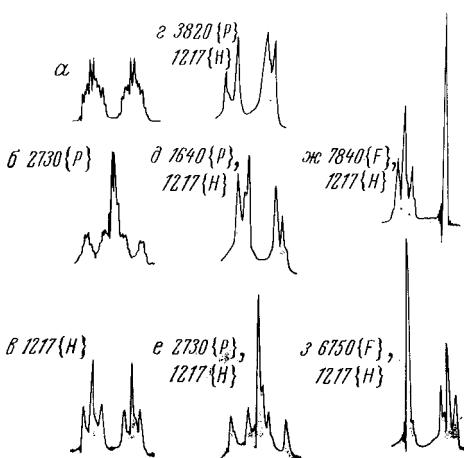


Рис. 2. Спектры я.м.р. дифторалгидрида 2-хлор-Z-пропенфосфоновой кислоты (VIII) (60 МГц). Указаны модуляционные частоты, гц. Внутренний эталон — тетраметилсиликат (1000 гц).
 а — монорезонанс H^1 этиленового протона; б — $\text{H}^1 - \{\text{P}^{31}\}$, селективное облучение центрального P^{31} подспектра; в — $\text{H}^1 - \{\text{H}^1\}$, развязка взаимодействия с протонами CH_3 -группы; г — е — спектры тройного резонанса: г — е — селективное облучение соответственно высокочастотного, низкочастотного и центрального P^{31} подспектров с одновременной протон-протонной развязкой, ж, з — селективное облучение высокочастотного и низкочастотного F^{19} подспектров с одновременной протон-протонной развязкой

тон-фосфорное взаимодействие с константами, обратно пропорциональными третьей степени расстояния между ядрами, что хорошо согласуется с механизмом прямого диполь-дипольного взаимодействия⁽⁹⁾.

Спектры H^1 , F^{19} и мультичастотного резонанса получены на спектрометрах РЯ 2305 и РЯ 2307 СКБ Аналитического приборостроения АН СССР. Авторы приносят благодарность В. А. Павленко, Н. В. Морковину и Ю. Л. Клейману за содействие и помощь при выполнении этой работы.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
22 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Pople, D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, N. Y., 1970. ² Б. И. Ионин, Т. Н. Тимофеева, Усп. хим., **41**, 758 (1972). ³ S. L. Smith, A. M. Ihrig, J. Chem. Phys., **46**, 1181 (1967). ⁴ А. И. Виноградов, Ю.Ю. Самитов и др., Теоретич. и эксп. хим., **6**, 103 (1970). ⁵ R. K. Harris, E. G. Finer, Bull. Soc. chim. France, **1968**, 2805. ⁶ J. A. Pople, D. P. Santry, Mol. Phys., **8**, 1 (1964). ⁷ W. McFarlane, R. F. M. White, Chem. Commun., **13**, 744 (1969). ⁸ J. A. Pople, Mol. Phys., **1**, 216 (1958). ⁹ Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, ДАН, **152**, 1354 (1963).