

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 фосфорорганические соединения вызывают повышенный интерес вследствие разнообразия электронных состояний фосфора в молекулах и больших величин констант спин-спиновой связи различных магнитных ядер с ядром Р³¹ 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 реакции растворителя на ее величину ^(3, 4), основаны на косвенных суждениях и неоднозначны.

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

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

Поскольку для константы ¹J_{FF} 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 H₂ 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 Р³¹ в спектре дифторангидрида метанфосфоновой кислоты (I) в протонном спектре этого соединения (рис. 1) наблюдается слияние центральных линий двух триплетов; при облучении низкочастотного подспектра Р³¹ сливаются высокочастотные линии триплетов Н¹, при облучении высокочастотного подспектра Р³¹ — низкочастотные линии триплетов Н¹. Отсюда следует, что константы Н — F и F — P в этом соединении противоположны по знаку, константа ³J_{HF} положительна. Знаки констант (Н — P) / (F — P) определяются при селективном облучении на частоте резонанса ядер F¹⁹: при облучении низкочастотного подспектра F¹⁹ сливаются три линии низкочастотного подспектра Н¹, и наоборот, что указывает на совпадение знаков этих констант, т. е. константа ²J_{HF} отрицательна. Шумовое подавление на частоте резонанса Р³¹ (ширина спектра выше 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 (VIII) 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 ₃ PO)	δ_F^b (CF ₂ Br) ₂	$\delta_{CH_3}^B$	δ_H^B	$^1J_{FP}$	$^2J_{HP}$	$^nJ_{HP}$	$^3J_{HF}$	$^nJ_{HF}$	J_{HH}
				(TMC)							
I	CH ₃ P(O)F ₂	-22,5	-2,83	1,88	—	-1105	-19,8	—	+6,0	—	—
II	ClCH ₂ P(O)F ₂	-9,4	—	—	4,01	-1115 ^r	-12,2	—	+4,8	—	—
III	(CH ₃) ₂ CClCH ₂ P(O)F ₂	-15,3	-4,9 ^r	1,83	2,85	-1130 ^r	-21,4	—	+3,5	—	—
IV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-2,6	-1,61	—	6,51	-1087	+13,4	—	+3,5	—	—
V	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(S)F}_2 \end{array}$	-76,4	-19,7 ^r	—	6,41	-1145 ^r	+19,0	—	+4,0	—	—
VI	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-2,7	-1,79	1,29	6,12	-1090	+14,7	0,6 (n=5)	+3,3	—	—
VII	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-7,0	-1,00	1,42	7,49	-1122	+19,3	—	-0,9	0,9 (n=6)	—
VIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-1,2	-1,27	2,41	6,12	-1089	+16,1	—	+3,2	—	1,1
IX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-2,1	-2,86	2,60	5,96	-1082	+11,9	-3,2 (n=4)	-0,9	+1,0 (n=5)	1,0
X	$\begin{array}{c} \text{(A) CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{(B) CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-7,2	-2,66	2,05 2,18	5,50	-1081	±22,0	— -3,8 (n=4)	—	— +1,5 (n=5)	1,2 1,0
XI	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-4,2	+1,21	1,99	—	-1114	—	+16,9 (n=3)	—	+0,9 (n=4)	—
XII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-8,2	-4,03	2,49	5,84	-1072	+19,5	-3,6 (n=4)	+0,6	+1,4 (n=5)	0,9
XIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{(B) H} \quad \text{H (A)} \\ \quad \quad \text{P(O)F}_2 \end{array}$	-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	$\begin{array}{c} \text{(A) CH}_2=\text{C}=\text{CHP(O)F}_2 \\ \text{(B) CH}_2=\text{C}=\text{CHP(O)F}_2 \end{array}$	-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	(CH ₃) ₂ C=C=CHP(O)F ₂	-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 ¹H-(³¹P)-резонанса; сдвиги отнесены к три метилфосфата (внешний эталон).

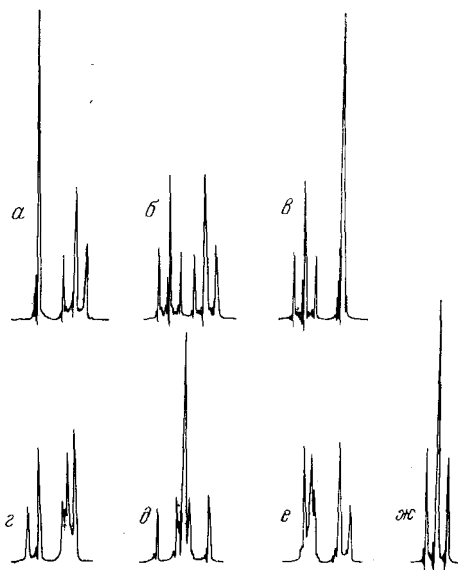
^b Относительно дибромперфторэтана; сдвиг последнего относительно трифторуксусной кислоты 13,14 м.д.

Внутренний эталон — тетраметилсилан (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. дифторангидрида метанфосфоновой кислоты (I) (90 Мгц). f_2 — абсолютная частота поля H_2 , гц. Внутренний эталон — тетраметилсилан (90 001 029 гц). а — $H^1 - \{F^{19}\}$, $f_2 = 84681015$; б — монопорезонанс H^1 ; в — $H^1 - \{F^{19}\}$, $f_2 = 84679905$; г — $H^1 - \{P^{31}\}$, $f_2 = 36435095$; д — $H^1 - \{P^{31}\}$, $f_2 = 36433990$; е — $H^1 - \{P^{31}\}$, $f_2 = 36432885$; ж — $H^1 - \{P^{31}\}$, 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. Попп 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-

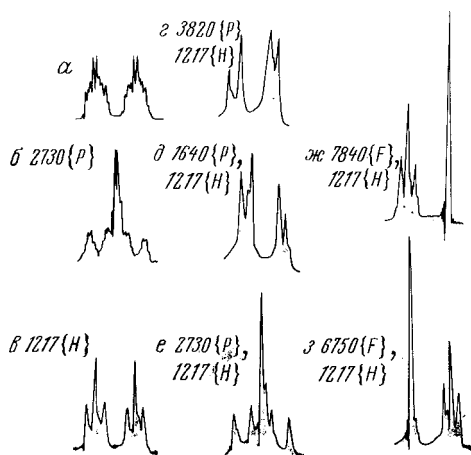


Рис. 2. Спектры я.м.р. дифторангидрида 2-хлор-Z-пропенфосфоновой кислоты (VII) (60 Мгц). Указаны модуляционные частоты, гц. Внутренний эталон — тетраметилсилан (1000 гц). а — монорезонанс H^1 этиленового протона; б — $H^1 - \{P^{31}\}$, селективное облучение центрального P^{31} подспектра; в — $H^1 - \{H^1\}$, развязка взаимодействия с протонами CH_3 -группы; г — з — 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. Finner, 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).