

УДК 543.422.4+541.571.9+577.26.118

ХИМИЯ

Р. Р. ШАГИДУЛЛИН, И. П. ЛИПАТОВА, И. А. НУРЕТДИНОВ,
С. А. САМАРЦЕВА

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ С УЧАСТИЕМ $P=Se$ - И $P=Te$ -ГРУПП

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 20 III 1973)

Известно, что фосфорильная и тиофосфорильная группировки участвуют в водородных связях, выступая в роли донора электронов. Прочность этих Н-связей существенно зависит от природы заместителей при атоме фосфора (¹⁻³). Сведения об участии селено- и теллурифосфорильных группировок в Н-связях очень ограничены (^{4, 5}). Поэтому изучение Н-комплексов с $P=X$ -группой ($X=Se, Te$) представляет интерес как для расширения исследований в области Н-связей, так и для выяснения влияния электронных эффектов заместителей на природу связей $P=Se$ и $P=Te$.

Нами была изучена электронодонорная способность группировки $P=X$, ($X=Se, Te$) в соединениях вида $R_1R_2R_3P=X$, где R_1, R_2, R_3 — Me, Et, Bu, Ph, EtO, EtS, PhO, Me_2N , Et_2N , Cl (для $X=Se$) и Me, Me_2N , Et_2N (для $X=Te$). Мерой электронодонорной способности служили спектральные изменения, происходящие при образовании водородной связи с ОН-группой фенола.

В и.-к. спектрах тройных систем — фенол + фосфорорганическое соединение + CCl_4 , наряду с полосой «свободных» колебаний ОН-групп фенола (3611 см^{-1}), в длинноволновой области спектра наблюдаются широкие интенсивные полосы, обусловленные существованием в растворах Н-комплексов. Во всех изученных соединениях (кроме № 1, см. табл. 1) акцептором протона могут выступать как группировка $P=X$, так и заместители при атоме фосфора. Однако результаты измерений и.-к. спектров растворов при различных концентрациях компонентов показали, что в них образуются Н-связи между ОН-группой фенола в качестве донора протона и $P=X$ -группировкой — в роли акцептора: $C_6H_5OH \dots X=P \rightleftharpoons$ (в пользу такого отнесения говорит также наличие корреляции между $-\Delta H$ и константами заместителей при атоме фосфора). Следует отметить в связи с этим, что наблюдавшиеся ранее в спектрах растворов тиофосфорильных соединений дополнительные полосы, отнесенные к ассоциатам типа $OH \dots X \rightleftharpoons P=S$ (где $X=OR, NR_2$) (³), как показали дальнейшие исследования, в действительности обусловлены водородными связями с примесным фосфорильным кислородом. Наличие даже малейших загрязнений последним (что часто трудно избежать) мешает установлению истинной картины.

Частоты максимумов поглощения ОН-групп в Н-комплексах $OH \dots X=P \rightleftharpoons$, а следовательно, и прочность образуемых водородных связей зависят от заместителей при атоме фосфора.

В табл. 1 приведены смещения частот ОН-групп ($\Delta\nu = 3611 - \nu_{OH \dots X=P}$, см^{-1}), энтальпии образования водородных связей ($-\Delta H$, ккал/моль), рассчитанные по методу (⁶), и факторы основности (E_j), характеризующие энергетическую способность данного основания к образованию Н-связей с легкой кислотой (⁷).

Из данных табл. 1 видно, что для селенофосфорильных соединений $\Delta\nu$ ($-\Delta H, E_j$) зависят от окружения атома фосфора. Так, энтальпия обра-

Таблица 1

№№ п.п.	Соединение *	$\Delta\nu$	$-\Delta H$	E_i
1	$(C_4H_9)_3P(Se)$	300	5,6	1,06
2	$[(C_2H_5)_2N]_3P(Se)$	300	5,6	1,06
3	$CH_3P(Se)[N(CH_3)_2]_2$	291	5,5	1,04
4	$(C_2H_5)_2P(Se)[N(CH_3)_2]$	291	5,5	1,04
5	$[(CH_3)_2N]_3P(Se)$	281	5,4	1,02
6	$[(C_2H_5)_2N]_2P(Se)OC_2H_5$	280	5,4	1,02
7	$(C_2H_5)_2P(Se)OC_2H_5$	261	5,2	0,98
8	$(C_2H_5)_2P(Se)OC_6H_5$	250	5,1	0,96
9	$[(C_2H_5)_2N]P(Se)(OC_2H_5)_2$	250	5,1	0,96
10	$(C_2H_5)_2P(Se)SC_2H_5$	241	4,9	0,92
11	$(C_6H_5)_3P(Se)$	241	4,9	0,92
12	$(C_2H_5O)_3P(Se)$	201	4,6	0,87
13	$C_6H_5P(Se)Cl_2$	166	4,0	0,75
14	$CH_3P(Se)Cl_2$	161	3,9	0,74
15	$[(C_2H_5)_2N]_3P(Te)$	300	5,6	1,06
16	$(C_2H_5)_2P(Te)[N(C_2H_5)_2]$	281	5,4	1,02
17	$[CH_3)_2N]_3P(Te)$	271	5,3	1,00

* Синтез соединений осуществлен аналогично описанному (*—12).

зования Н-связи меняется в интервале 5,6—3,9 ккал/моль. Это свидетельствует о зависимости электронодонорной способности $P=Se$ -группы от природы заместителей *. Величина $-\Delta H$ была сопоставлена с различными константами заместителей ($\Sigma\sigma_i$ (¹³), $\Sigma\pi$ (¹⁴), $\Sigma\sigma^F$ (¹⁵) и др.).

Рансе Грамстад (²) показал, что при образовании Н-связи фенола с фосфорильными соединениями смещения частот $\Delta\nu_{OH}$ коррелируют с константами Тафта σ^* заместителей при атоме фосфора. Нами также было

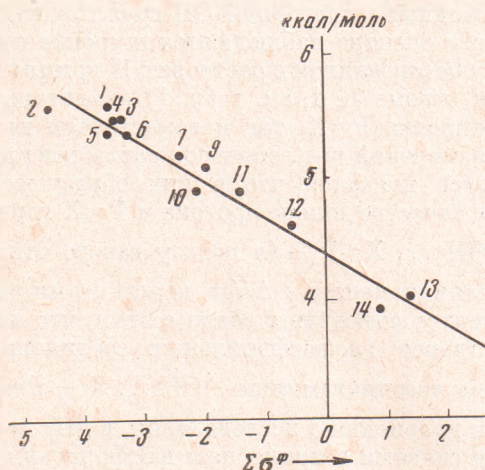


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования Н-связей $OH...Se=P$ от суммы констант Кабачника σ^F -заместителей (номера соответствуют соединениям в табл. 1). По оси ординат отложена величина ΔH

найденно, что для Н-комплексов фенола с фосфорильными и тиофосфорильными соединениями наблюдается удовлетворительная корреляция величины ΔH ($\Delta\nu_{OH}$) с такими константами заместителей при атоме фосфора, как σ , σ^* , π , σ^F , хотя отдельные соединения выпадают из этой зависимости в силу резонансных и прочих эффектов (³, ¹⁶).

Настоящее исследование показало, что прочность водородной связи фенола с селенофосфорильными соединениями также коррелирует с упомянутыми выше константами заместителей. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость ΔH от $\Sigma\sigma^F$, для которой в данном случае наблюдается наилучший коэффициент корреляции

$r = 0,986$. Полученные результаты представляют интерес с точки зрения проблемы влияния заместителей на природу $P=Se$ -связи. Характер связи $P=Se$ оказывается зависит от свойств заместителей, при этом влияние по-

* Экспериментальные трудности не позволили исследовать более широкий круг соединений, содержащих группу $P=Te$, поэтому мы считаем преждевременным делать выводы о влиянии заместителей на электронодонорную способность $P=Te$ -связи.

Таблица 2

$\begin{smallmatrix} \text{№ №} \\ \text{п. п.} \end{smallmatrix}$	$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$	$\text{X} = \text{O}$	$\text{X} = \text{S}$	$\text{X} = \text{Se}$	$\text{X} = \text{Te}$
1	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$	330	196	201	—
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	410	261	261	—
3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	420	241	241	—
4	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3$	450	280	281	271
5	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3$	460	—	300	300

следних преимущественно индуктивное, хотя прочие эффекты также играют определенную роль. Было проведено сравнение электронодонорной способности $\text{P}=\text{X}$ -группы, когда в качестве X выступали кислород, сера, селен и теллур.

В табл. 2 приведены смещения частот ОН-групп ($\Delta\nu_{\text{ОН...X}}$) для некоторых соединений $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{P} = \text{X}$.

Видно, что замена в группе $\text{P}=\text{X}$ кислорода на серу ведет к значительному ослаблению Н-связи, что свидетельствует о меньшей электронодонорной способности тиофосфорильной группировки по сравнению с фосфорильной в аналогичном окружении. При переходе от серы к селену и теллуру смещения частот меняются незначительно. Следовательно, электронодонорная способность группировок $\text{P}=\text{S}$, $\text{P}=\text{Se}$, $\text{P}=\text{Te}$ в Н-связях весьма близка.

Таким образом, установлено, что селено- и теллурифосфорильные группировки участвуют в водородных связях в качестве акцептора протона, причем прочность Н-связей зависит от электронных эффектов заместителей при атоме фосфора.

Электронодонорная способность $\text{P}=\text{X}$ -групп ($\text{X}=\text{O}$, S, Se, Te) в аналогичном окружении существенно уменьшается при замене кислорода на серу и мало меняется в ряду $\text{S} - \text{Se} - \text{Te}$.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
18 II 1973

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ U. Blindheim, T. Gramstad, Spectrochim. acta, 25, 1105 (1969).
- ² T. Gramstad, Spectrochim. acta, 20, 729 (1964).
- ³ Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова и др., ДАН, 202, № 3 (1972).
- ⁴ Е. В. Рыльцев, И. Е. Болдескул и др., Журн. прикл. спектроскоп., 86, 512 (1972).
- ⁵ И. П. Липатова, Р. Р. Шагидуллин и др., Сборн. по некоторым проблемам органической и физической химии, Казань, 1972, стр. 215.
- ⁶ А. В. Иогансен, Б. Ф. Рассадин, Журн. прикл. спектроскоп., 11, 328 (1968).
- ⁷ А. В. Иогансен, Теоретич. и эксп. хим., 7, 303 (1971).
- ⁸ Н. П. Гречкин, И. А. Нуретдинов и др., Тр. IV конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, М., 1972, 350.
- ⁹ И. А. Нуретдинов, Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1912.
- ¹⁰ E. Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. chim. France, 1960, 1794.
- ¹¹ И. А. Нуретдинов, Н. П. Гречкин, Н. А. Буина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 1.
- ¹² И. А. Нуретдинов, Н. А. Буина и др., Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений, М., 1972, 152.
- ¹³ G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc., 86, 1269 (1964).
- ¹⁴ L. C. Thomas, R. A. Chittender, Spectrochim. acta, 20, 467 (1964).
- ¹⁵ Т. А. Маштуркова, М. И. Кабачник, Усп. хим., 28, 10, 1751 (1969).
- ¹⁶ Р. Р. Шагидуллин, Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии ФОС, М., 1972, стр. 228.