

Член-корреспондент АН СССР Б. И. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН,  
Л. И. СОКАЛЬСКАЯ

О ПЕРЕДАЧЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЛИЯНИЙ В МОЛЕКУЛАХ  
ФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Наблюдаемая в некоторых случаях способность фосфора передавать электронные влияния<sup>(1-9)</sup> побудила нас исследовать широкий круг фосфороганических соединений (ФОС), включающий набор наиболее распространенных типов заместителей при фосфоре (табл. 1). Рассматриваемый ряд соединений можно считать одним из наиболее корректных, так как для него характерно значительное изменение реакционных констант заместителей ( $\Sigma\sigma_i$ ) и отсутствует искажение электронных оболочек за счет электростатического взаимодействия зарядов или стерических объемов заместителей. Влияние межмолекулярных специфических взаимодействий исключалось применением разбавленных растворов исследуемых соединений в четыреххлористом углероде.

Таблица 1

Спектральные характеристики фосфорильных соединений (A)

Соединение	$\delta_{\text{CH}_3\text{P}}^{\text{NMR}}$ , Гц	$\delta_{\text{CH}_2\text{O}^{\text{P}}}$ , Гц	$\delta_{\text{CH}_2\text{NP}}$ , Гц	$\delta_{\text{P}^{\text{31}}}$ , м.д.	$\delta_{\text{N}^{15}}$ , м.д.	$\nu_{\text{P=O}}^{\text{r}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{\text{OH}}$ , см <sup>-1</sup>	$-\Delta H$ , ккал/моль
I. $(\text{CH}_3)_3\text{P=O}$	89(13,0)	—	—	-36,0	—	1190	467	7,62
II. $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	87(14,0)	221(10,9)	—	-53,0	—	1225	417	7,15
III. $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	86(13,5)	—	160(10,3)	-43,0	378	1200	459	7,32
IV. $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (1)	108,6(14,0)	—	—	—	—	—	—	—
V. $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ (1)	100(16,0)	—	—	—	—	—	—	—
VI. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	83(17,9)	222(11,0)	—	-30,0	—	1243	351	6,07
VII. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	80(14,9)	—	157(9,9)	-36,0	365	1202	474	7,37
VIII. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	155(16,6)	—	—	-43,5	—	1279	—	—
IX. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ (1)	115(20,6)	—	—	—	—	—	—	—
X. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)\text{Cl}$	117(18,0)	231(13,6)	—	-14,0	—	1271	—	—
XI. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$	118(16,5)	—	164(14,8)	-47,5	—	1250	—	—
XII. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{F}$ (1)	94(17,5)	—	—	—	—	—	—	—
XIII. $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{OCH}_3$	79(16,5)	215(11,1)	162(9,5)	-35,0	380	1238	396	6,70
XIV. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P=O}$	—	229(11,4)	—	-2,8	—	1268	324	5,74
XV. $(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	—	221(11,0)	162(10,0)	-14,0	393	1258	378	6,39
XVI. $\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$	244(16,8)	—	—	-7,5	—	1300	—	—
XVII. $\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	218(10,9)	160(9,75)	-19,0	364	1220	434	7,13	
XVIII. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P=O}$	—	161(9,4)	-24,0	380	1202	479	7,74	
XIX. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	—	163(13,0)	-30,0	370	1236	—	—	
XX. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ (1)	—	160(10,4)	—	—	—	—	—	
XXI. $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (1)	—	—	170(16,4)	—	—	—	—	
XXII. $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$ (1)	—	—	168(13,8)	—	—	—	—	

При мечания. 1) Спектры я.м.р. на  $\text{H}^1$  получены на спектрометре «Varian A 56/60» на частоте 60 МГц с внешним эталоном тетраметилспиританом, на ядрах  $\text{P}^{31}$  — на спектрометре «Varian HA-100» на частоте 40 МГц относительно 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , на ядрах  $\text{N}^{15}$  — на спектрометре «Varian HA-100D», рабочая частота 7,2 МГц, внешний эталон нитрометан. И.-к. спектры записаны на спектрофотометрах «Perkin — Elmer 225» и «475» со стеклами KRS-5 для 0,1 M растворов  $\text{BrCCl}_3$  при толщине слоя 0,1 мм. 2) В некоторых работах отмечено наличие двух полос  $\nu_{\text{P=O}}$  (2<sup>a</sup>, 14). Существование  $\nu_{\text{P=O}}$  с меньшей частотой объясняется образованием комплекса ФОС с водой (15). 3) Энталпия образования комплексов ФОС с фенолом ( $-\Delta H$ ) определялась по (16), разница частот максимумов поглощения свободной и связанный гидроксильной группы в и.-к. спектрах этих комплексов ( $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ) — согласно (17).

Таблица 2

Зависимость спектральных характеристик фосфорильных соединений ( $A$ ) от суммы реакционных констант заместителей при фосфоре  
 $A = a + b \sum \sigma_i^*$

$A$	$\sigma_i$	Ед. изм.	$a$	$b$	$r$	$A$	$\sigma_i$	Ед. изм.	$a$	$b$	$r$
$\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	гц	132,7	79,4	0,969	$J_{\text{HCP}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	гц	15,5	6,5	0,982
	$\sigma^*$	»	71,8	11,0	0,767	$J_{\text{HCOP}}$	$\sigma_{\text{H}}^{\text{пара}}$	»	13,8	7,9	0,998
	$\sigma_{\text{—}}^{\text{пара}}$	»	100,9	35,3	0,892	$J_{\text{HCNP}}$	$\sigma_{\text{H}}^{\text{пара}}$	»	13,5	9,9	0,960
	$\sigma_{\text{H}}^{\text{пара}}$	»	119,8	95,9	0,996	$\Delta_{\text{ОН}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	$\text{см}^{-1}$	746	511	0,868
	$\sigma^{\Phi}$	»	117,5	12,1	0,863	$-\Delta H$	$\sigma^{\Phi}_{\text{пара}}$	»	344	-32	0,976
	$\sigma_R^{\Phi}$	»	70,3	-7,6	0,664		$\sigma_{\text{пара}}$	ккал	11,0	6,3	0,876
	$\sigma_I^{\Phi}$	»	87,8	5,5	0,767		$\sigma^{\Phi}$	»	5,5	-0,61	0,947
	$\sigma_{\text{пара}}$	»	236,9	22,6	0,828	$\delta_{\text{P}^{21}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	м.д.	-31,4	-5,5	0,115
$\delta_{\text{CH}_3\text{OP}}$	$\sigma^*$	»	205,8	4,9	0,905		$\sigma^*$	»	-43,4	4,54	0,581
	$\sigma_{\text{H}}^{\text{пара}}$	»	232,2	31,9	0,918		$\sigma^{\Phi}$	»	-23,5	3,6	0,371
	$\sigma^{\Phi}$	»	231,8	6,4	0,980		$\sigma_R^{\Phi}$	»	-46,8	-3,6	0,665
	$\sigma_R^{\Phi}$	»	204,8	-3,4	0,779		$\sigma_I^{\Phi}$	»	-36,9	2,29	0,581
	$\sigma_I^{\Phi}$	»	212,9	2,5	0,905	$\nu_{\text{P}=0}$	$\sigma^{\Phi}$	$\text{см}^{-1}$	1270	20	0,779
	$\sigma_{\text{пара}}$	»	166,4	9,9	0,819		$\sigma^*$	»	1202,6	13,5	0,672
$\delta_{\text{HC}_3\text{NP}}$	$\sigma_{\text{H}}^{\text{пара}}$	»	165,1	13,6	0,865		$\sigma_{\text{пара}}$	»	1238,8	53,1	0,710
	$\sigma^{\Phi}$	»	167,3	2,6	0,912	$\delta_{\text{N}^{15}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	м.д.	362,3	-23,4	0,667
	$\sigma^*$	»	13,1	1,0	0,880						
	$\sigma^{\Phi}$	»	17,6	1,0	0,668						

\* Исследовалась зависимость  $\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$ ,  $\delta_{\text{CH}_3\text{OP}}$ ,  $\delta_{\text{CH}_3\text{NP}}$ ,  $J_{\text{HCP}}$ ,  $J_{\text{HCOP}}$ ,  $J_{\text{HCNP}}$ ,  $\delta_{\text{P}^{21}}$ ,  $\delta_{\text{N}^{15}}$ ,  $\nu_{\text{P}=0}$ ,  $\Delta_{\text{ОН}}$ ,  $-\Delta H$  от суммы констант  $\sigma_I^{\Phi}$ ,  $\sigma_R^{\Phi}$ ,  $\sigma_{\text{пара}}$ ,  $\sigma_{\text{—}}^{\text{пара}}$ ,  $\sigma_{\text{H}}^{\text{пара}}$ ,  $\sigma^*$ ,  $\sigma_I^{\Phi}$ ,  $\sigma_R^{\Phi}$ ,  $\sigma_{\text{пара}}$ ,  $\sigma_{\text{мета}}$ ; здесь представлены лучшие из полученных корреляций. Реакционные константы  $\sigma_i$  взяты из (14), коэффициенты корреляции  $r$  рассчитаны по (19).  $\sigma_{\text{пара}}$  диметиламиногруппы имеет несколько значений в зависимости от реакционной серии (20), в данной работе использовалось значение  $\sigma_{\text{пара}} = 0,205$ , полученное Гамметом (21).

В органических производных элементов VB группы с приблизительно одинаковой гибридизацией относительное изменение электронной плотности на центральном атоме может быть определено из химических сдвигов протонов метильных групп при гетероатоме (10). В исследованном нами ряду соединений I–XIII (табл. 1)  $\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$  метильных групп при фосфоре меняется под влиянием заместителей в широких пределах ( $\Delta \delta_{\text{CH}_3\text{P}} 75$  гц), что при высокой точности измерения ( $\pm 0,5$  гц) обеспечивает перспективность применения метода п.м.р. метильных протонов для изучения механизма передачи электронных влияний в молекулах ФОС.

Анализ зависимости  $\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$  от суммы реакционных констант заместителей при фосфоре (табл. 2) показывает, что применение индукционных ( $\sigma^*$ ,  $\sigma_I^{\Phi}$ ,  $\sigma_R^{\Phi}$ ) или резонансных ( $\sigma_R^{\Phi}$ ,  $\sigma_I^{\Phi}$ ) констант не обеспечивает даже приблизительной корреляции между этими величинами, в то время как общие константы  $\sigma_{\text{пара}}$  Гаммета и  $\sigma_{\text{пара}}$  Венстера позволяют получить уравнения (I) и (II), полностью описывающие исследуемую систему:

$$\delta_{\text{CH}_3\text{P}} = 132,7 + 79,4 \sum \sigma_{\text{пара}} \text{ гц}, \quad r = 0,969, \quad (I)$$

$$\delta_{\text{CH}_3\text{O}} = 119,8 + 95,9 \sum \sigma_{\text{пара}} \text{ гц}, \quad r = 0,996. \quad (II)$$

Обращает на себя внимание значительно худшая корреляция  $\delta_{\text{CH}_3\text{OP}}$  с константами  $\sigma^{\Phi}$  Кабачника, для которой  $r=0,863$ . Успешное применение реакционных констант  $\sigma_{\text{пара}}$  и  $\sigma_{\text{пара}}^{\text{H}}$  для описания химических сдвигов  $\delta_{\text{CH}_3\text{P}}$  в спектрах п.м.р. ФОС указывает на способность четырехкоординационного атома фосфора передавать электронные влияния без изменения соотношения индукционной и резонансной составляющих по сравнению с атомом углерода.

Несколько иная картина наблюдается при введении между метильной группой и атомом фосфора эфирного кислорода при переходе от метильных к метоксильным производным (соединения II, VI, X, XIII–XVII в табл. 1). В этом случае происходит ослабление электронного влияния заместителей ( $\Delta\delta_{\text{CH}_3\text{OP}}=26$  гц) и несколько меняется его механизм. Так, химический сдвиг метоксильных протонов лучше всего коррелирует с константами  $\sigma^{\Phi}$  Кабачника:

$$\delta_{\text{CH}_3\text{OP}}=231,8+6,4 \Sigma \sigma^{\Phi} \text{ гц}, \quad r=0,980. \quad (\text{III})$$

При этом применение индукционных констант  $\sigma^*$  и  $\sigma_i^{\Phi}$  (табл. 2) позволяет получить удовлетворительные корреляции с  $\delta_{\text{CH}_3\text{OP}}$ , что говорит об увеличении вклада индукционной составляющей при передаче электронного влияния по связи фосфор — кислород.

К аналогичному выводу приводит изучение проводящей способности фосфорильной группировки. При исследовании этой системы для определения относительной электронной плотности на фосфорильном кислороде использовалась его способность образовывать водородные связи с фенолом. Этот процесс протекает с минимальным перераспределением электронной плотности в реагирующей молекуле ФОС и поэтому сила образующейся связи пропорциональна донорной способности фосфорильного соединения. Исследуя зависимость сдвига максимума поглощения частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенола в его комплексах с ФОС относительно полосы свободного фенола в  $\text{CCl}_4$  ( $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ ), а также энталпию образования этих комплексов ( $-\Delta H$ ) (табл. 2), приходим к выводу, что реакционная способность ФОС лучше всего описывается корреляционными уравнениями с использованием констант  $\sigma^{\Phi}$ :

$$\Delta\nu_{\text{ОН}}=344-32 \Sigma \sigma^{\Phi} \text{ см}^{-1}, \quad r=0,976, \quad (\text{IV})$$

$$-\Delta H=5,5-0,61 \Sigma \sigma^{\Phi} \text{ ккал/моль}, \quad r=0,947. \quad (\text{V})$$

В то же время корреляции  $\sigma^{\Phi}$  и  $\sigma_{\text{пара}}$  с частотой валентных колебаний фосфорильной группы ( $\nu_{\text{Р}=0}$ ) не дают удовлетворительных результатов, так как теоретически  $\nu_{\text{Р}=0}$  прямо не связана с электронными плотностями, создаваемыми заместителями на участвующих в колебаниях атомах.

Хорошие корреляции величин  $\delta_{\text{CH}_3\text{OP}}$ ,  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  и  $-\Delta H$  с константами Кабачника  $\sigma^{\Phi}$  кажутся вполне естественными, так как эти константы получены при исследовании ионизации фосфорорганических кислот и также описывают закономерности передачи электронных влияний от заместителей через связь фосфор — кислород.

Еще более заметные изменения наблюдаются при изучении передачи электронных влияний через связь фосфор — азот в соединениях III, VII, XI–XIII, XV, XVII–XXII (табл. 1). Здесь химический сдвиг метильных протонов при азоте ( $\delta_{\text{CH}_3\text{NP}}$ ) в спектрах п.м.р. и ядер  $\text{N}^{14}$  ( $\delta\text{N}^{14}$ ) в спектрах я.м.р.  $\text{N}^{14}$  практически не зависят от структуры заместителей при фосфоре, и эти величины не коррелируют с константами заместителей  $\sigma_i$ . Постоянное значение электронной плотности на атоме азота амидной группировки сохраняется, несмотря на увеличение электроотрицательности фосфорильного остатка с ростом индукционного эффекта заместителей при фосфоре. Аналогичное явление обнаружено при исследовании спектров ядерного квадрупольного резонанса ядер  $\text{N}^{14}$  в амидах кислот трехкоординационного фосфора (11), где для объяснения наблюдавшегося эффекта при-

влекается понятие «электронной емкости» атома фосфора в данных системах<sup>(12)</sup>. Во всяком случае, это свойство связи фосфор — азот требует детального изучения, так как без его учета не удается получить сколько-нибудь пригодные корреляции физико-химических свойств амидов кислот фосфора с константами  $\sigma_i$ . Единственным исключением являются константы спин-спинового взаимодействия протонов метильных групп при гетероатоме с ядром атома фосфора ( $J_{\text{HCP}}$ ), при  $X=O, N$ , которые коррелируют с  $\sigma_{\text{пара}}$  и  $\sigma_{\text{пара}}^H$ :

$$J_{\text{HCP}} = 15,5 + 6,5 \Sigma \sigma_{\text{пара}} \text{ гц}, \quad r=0,982, \quad (\text{VI})$$

$$J_{\text{HCP}} = 13,8 + 7,9 \Sigma \sigma_{\text{пара}}^H \text{ гц}, \quad r=0,998, \quad (\text{VII})$$

$$J_{\text{HCP}} = 13,5 + 9,9 \Sigma \sigma_{\text{пара}}^H \text{ гц}, \quad r=0,960. \quad (\text{VIII})$$

Зависимости (VI)–(VIII) указывают на прямую связь  $J_{\text{HCP}}$  с величиной электронной плотности на атоме фосфора. Попытка оценить эту величину из химических сдвигов ядер фосфора в спектрах я.м.р. Р<sup>31</sup> оказалась безуспешной (табл. 2), так как отсутствует линейная или другая простая зависимость между  $\delta_{\text{Р}^{31}}$  и  $\Sigma \sigma_i$ .

Рассмотренные примеры показывают, что передачу электронных влияний в молекулах фосфорильных соединений не удается описать с помощью каких-либо универсальных констант заместителей  $\sigma_i$  из имеющегося в настоящее время их набора. Несмотря на это, полученные корреляционные уравнения (I)–(VIII) позволяют надежно связать спектральные свойства отдельных классов ФОС с их электронной структурой и во многих случаях получить ценную информацию о механизме передачи электронных влияний в молекулах ФОС.

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

Поступило  
19 IX 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. F. Nixon, R. Schmutzler, Spectrochim. acta, v. 22, 565 (1966). <sup>2</sup> Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, Р. А. Малеванная, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. IV конф., «Наука», 1972, стр. 85. <sup>3</sup> В. А. Гиллеров, А. М. Максудов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1656, 2019. <sup>4</sup> R. W. Taft, J. W. Bakshys, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 4387 (1965). <sup>5</sup> A. Schmidpeter, H. Brecht, Angew. Chem., v. 79, 946 (1968). <sup>6</sup> В. А. Шокол, Г. А. Голик, ЖОХ, т. 43, № 2, 267 (1973). <sup>7</sup> М. И. Кабачник, Т. Я. Медведев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 419. <sup>8</sup> Р. Р. Шагидулин, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. IV конф., «Наука», 1972, стр. 131. <sup>9</sup> Л. В. Нестеров, А. Я. Кессель и др., Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. IV конф., «Наука», 1972, стр. 216. <sup>10</sup> Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1629. <sup>11</sup> Д. Я. Осокин, И. А. Сафин, И. А. Нуретдинов, Теоретич. и эксп. хим., т. 9, 404 (1973). <sup>12</sup> А. А. Неймышева, Автореф. докторской диссертации, М., 1970. <sup>13</sup> О. А. Раевский, Р. Р. Шагидулин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 8, 1725. <sup>14</sup> О. А. Раевский, Ф. Г. Халилов, Т. А. Зябликова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 2, 348. <sup>15</sup> А. В. Николаев, Ю. А. Дядин и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 7, 3 (1969). <sup>16</sup> А. В. Иогансен, ДАН, т. 164, 610 (1965). <sup>17</sup> R. M. Badger, J. Chem. Phys., v. 8, 288 (1940). <sup>18</sup> Т. А. Mastrykova, M. I. Kabachnic, J. Org. Chem., v. 36, 1201 (1971). <sup>19</sup> Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966, стр. 19. <sup>20</sup> H. H. Jaffe, Chem. Rev., v. 53, 191 (1953). <sup>21</sup> Z. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940.