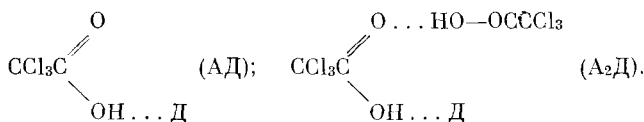


Н. А. ПВАНОВА, В. А. КОГАН, И. П. ГОЛЬДШТЕЙН, Е. П. ГУРЬЯНОВА,  
О. А. ОСИПОВ, Н. Н. ХАРАБАЕВ, А. С. ЕГОРОВ,  
академик К. А. КОЧЕШКОВ

### ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВ И ФОСФАЗОБЕНЗОЛОВ

С точки зрения электронодонорно-акцепторной связи (э.д.а.) молекулы типа  $R-C\equiv N-R$  и  $(C_6H_5)_3P=N-C_5H_5$  имеют два реакционных центра: неподделенную пару электронов (н.э.п.) атома азота и систему  $\pi$ -электронов. По отношению к  $\sigma$ - и  $\nu$ -акцепторам такие соединения обычно выступают в роли  $n$ -доноров (<sup>1</sup>). Как было показано (<sup>2</sup>), в комплексах указанных соединений с галогенидами металлов центром координации является атом азота азометиновой ( $HC\equiv N$ ) и фосфазо- ( $P=N$ ) групп. В связи с этим представляло интерес сопоставить э.д.а.-способность атома азота в аминах, азометинах и фосфазобензолах. Наиболее надежной мерой относительной электронодонорной способности ряда молекул являются энтальпии образования ( $\Delta H^0$ ) их комплексов с одним и тем же электроноакцептором. В данной работе в качестве эталонного акцептора использовалась трихлоруксусная кислота (ТХУК). Попытка применить другие акцепторы, такие как  $AlBr_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $SnCl_4$  и др., не дала положительных результатов из-за плохой растворимости комплексов в инертных растворителях (циклогексан, бензол). Энтальпии образования комплексов ТХУК с исследуемыми рядами соединений определяли методом калориметрического титрования (<sup>3</sup>) в бензоле при 25°С. Для слабо взаимодействующих систем результаты получены путем обработки экспериментальных данных с помощью ЭВМ (<sup>4</sup>).

Анализ экспериментальных кривых показал, что комплексообразование азометиновых и фосфазопроизводных с ТХУК, как и в случае взаимодействия карбоновых кислот с аминами (<sup>5, 6</sup>), протекает в две стадии. Образуются комплексы двух составов:



Полученные значения энтальпий образования этих комплексов приведены в табл. 1.

Величины  $-\Delta H_{A_2D}^0$  включают не только энергию образования координационной связи  $O-H \dots N$ , но также и изменение энергии связи  $O-H \dots O=C$  по сравнению с той же связью в димере кислоты (<sup>5</sup>). Поэтому для сопоставления донорных свойств рассматриваемых соединений удобнее использовать величину  $-\Delta H_{A_1D}^0$ .

Как видно из данных табл. 1, энтальпия образования комплекса  $CN_3(C_2H_5)C\equiv N-(n-C_8H_{17})_3CCl_3COOH$  (соединение № 5) близка к величинам  $-\Delta H_{A_1D}^0$  комплексов ТХУК с триалкиламинами (соединения №№ 1, 2). Триалкиламины образуют ДА-связи при участии н.э.п. атома азота. По-видимому, ответственным за ДА-взаимодействие азометиннов также является н.э.п. атома азота.

Близкие величины  $-\Delta H_{A_1D}^0$  для соединений №№ 1, 2, с одной стороны, и № 5 — с другой, позволяют говорить об идентичности донорных свойств

азометинов алифатического ряда и триалкиламинов. Аналогия в донорных свойствах этих классов соединений прослеживается и в ряду их фенилпроизводных. Характер измененной величины  $-\Delta H_{\text{Ад}}^{\circ}$  при последовательной замене алкильных радикалов фенильными для комплексов ТХУК с азометинами (соединения №№ 5—7) аналогичны изменениям  $-\Delta H$  для комплексов этих азометиннов с тетрахлоридами олова и титана (7) и подобен

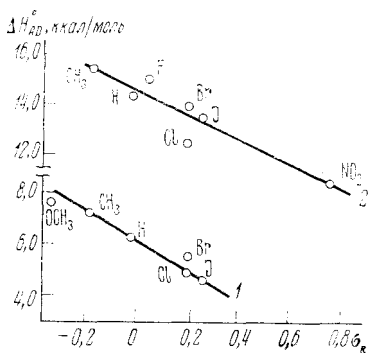


Рис. 1. Корреляция  $\Delta H_{\text{Ад}}^{\circ}$  комплексообразования бензальанилинов и трифенилфосфазобензолов с трихлоруксусной кислотой  $\sigma_R$ -константами заместителей. 1 — для комплексов  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SN} = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ ; 2 — для комплексов  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P} = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$

изменениям, наблюдаемым для комплексов с аминами (№№ 1—4). Уменьшение энтальпий образования комплексов ароматических аминов по сравнению с алифатическими обусловлено затратами энергии на разрыв  $\pi$ -сопряжения н.э.п. атома азота с  $\pi$ -электронной системой ароматических

Таблица 1

Энтальпии образования комплексов ТХУК (А) с азотсодержащими донорами (Д) в бензоле при 25° С (ккал/моль)

№№ п.п.	Донор	$-\Delta H_{\text{Ад}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{А}_2\text{Д}}^{\circ}$
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	21,1	29,5
2	$(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)_2\text{N}$	20,4	30,2
3	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}$	10,4	20,3
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{N}$	3,4	17,3
5	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}- (n-\text{C}_8\text{H}_{17})$	21,0	24,6
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}- (n-\text{C}_8\text{H}_{17})$	13,4	17,3
7	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	6,2	12,9
8	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{Cl}$	4,8	11,0
9	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{Br}$	5,4	11,0
10	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{J}$	4,5	12,2
11	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{CH}_3$	7,2	14,6
12	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{OCH}_3$	7,2	14,6
13	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	14,1	22,2
14	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{F}$	14,8	24,6
15	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{Cl}$	12,2	20,3
16	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{Br}$	13,8	23,5
17	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{J}$	13,2	23,2
18	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{CH}_3$	15,1	24,5
19	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{NO}_2$	10,8	18,5

Примечание. №№ 1—4 измерены ранее (7, 8).

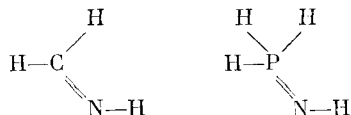
радикалов при комплексообразовании (6, 8). Причины уменьшения величины  $-\Delta H_{\text{Ад}}^{\circ}$  соединений №№ 6, 7 по сравнению с № 5, по-видимому, те же. В таком случае энергию  $\pi$ -сопряжения  $E_c$  для группы  $\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5-$  можно оценить (8) путем вычитания величины  $-\Delta H_{\text{Ад}}^{\circ}$  соединения № 7 (6,2 ккал/моль) из  $-\Delta H_{\text{Ад}}^{\circ}$  соединения № 6. Полученная таким образом величина составляет 7—8 ккал/моль, что близко к полученной ранее энергии  $\pi$ -сопряжения в N,N-диметиланилине (8). Аналогичным образом

можно оценить величину  $E_c$  для бензальанилина (№ 7) как разницу  $\Delta H_{ад}^0$  (соединение № 5) —  $\Delta H_{ад}^0$  (соединение № 7). Полученное значение  $E_c \approx 15$  ккал/моль близко к величине  $E_c$ , найденной ранее (8) для метилдифениламина.

Как следует из полученных данных, влияние заместителей R на прочность связи O—H...N удовлетворительно описывается гамметовским уравнением (рис. 1) для обеих серий комплексов состава 1 : 1. Полученные корреляционные уравнения для серии ТФАБ:  $H_{ад}^0 - 4,6\sigma + 14,4$  (коэффициент корреляции  $r=0,92$ ) и для серии БА:  $H_{ад}^0 - 4,9\sigma + 6,1$  (коэффициент корреляции  $r=0,979$ ) свидетельствуют о том, что передача электронных эффектов заместителей на азот в обоих случаях носит аналогичный характер. Вместе с тем значение  $-\Delta H_{ад}^0$  для комплексов ТФАБ во всех случаях превышает  $-\Delta H_{ад}^0$  для соответствующих комплексов БА примерно на одну и ту же величину — порядка 7—8 ккал/моль. Таким образом, для соединений серии ТФАБ в отличие от серии БА характерен постоянно действующий фактор, практически независимый от действия заместителя R и увеличивающий донорную способность фосфазо-группы по сравнению с донорной способностью азометиновой группы.

По-видимому, это различие определяется различной электронной структурой C=N- и P=N-групп.

При исследовании электронных структур C=N- и P=N-групп мы воспользовались квантовохимическим методом ПДП/2 (9), применив его к моделям экспериментально изучаемых молекул (соединения №№ 5—19):



Полученные результаты приведены в табл. 2.

Легко видеть, что у ТФАБ на азоте значительно выше отрицательный суммарный заряд, чем у аналогичных моделей БА, который связан в основном с повышенным значением отрицательного заряда на  $p_z^{\pi}$ -орбите. Последнее хорошо согласуется с проведенным ранее расчетом в  $\pi$ -приближении (10, 11). Наиболее важное различие в электронных структурах C=N и P=N заключается в электронном участии  $d$ -орбит фосфора. Наличие сильного  $p_d - d_{\pi}$ -сопряжения, ответственного за увеличение суммарного отрицательного заряда и  $p_z^{\pi}$ -заряда на азоте способствует передаче  $\pi$ -электронной плотности с фосфора через азот на акцептор.

В рассматриваемых нами реальных молекулах ТФАБ на основе трифенилфосфина этот эффект, по-видимому, усиливается вследствие наличия в них трех фенильных ядер, проявляющих  $\pi$ -донорные свойства.

Таким образом, можно сделать вывод, что для ТФАБ избыточная электронная плотность на  $2p_z = \text{a.o.}$ , увеличивающая суммарный заряд на азоте, имеет большее значение, чем для аналогичных БА в определении донорной способности молекул.

Таблица 2

Суммарный заряд ( $\sigma + \pi$ ) и электронные заселенности  $p_z^{\pi}$  и  $d_{\pi}$ -орбиталей азота

Структура	$(\sigma + \pi)$	$p_z^{\pi}$	$d_{\pi}$
	5,162	1,069	1,460
	5,707	1,719	1,426
	5,312	1,524	1,321

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М., 1973. <sup>2</sup> В. А. Коган, А. С. Егоров, О. А. Осипов, ЖНХ, т. 43, 8, 2091 (1973). <sup>3</sup> И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, И. Р. Карпович, ЖФХ, т. 39, 932 (1965). <sup>4</sup> Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн и др., V Всесоюз. конфер. по калориметрии (расширенные тез. докл.), М., 1971, стр. 219. <sup>5</sup> И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Т. И. Перепелкова, ЖОХ, т. 42, 2091 (1972). <sup>6</sup> И. П. Гольдштейн, А. И. Серебрянская и др., Теоретич. и эксп. хим. т. 8, 695 (1972). <sup>7</sup> В. А. Коган, А. С. Егоров и др., ЖОХ, т. 43, 2719 (1973). <sup>8</sup> I. P. Romm, E. N. Gurjanova, K. A. Kocheshkov, Tetrahedron, v. 25, 2455 (1969). <sup>9</sup> I. A. Pople, A. A. Segal, J. Chem. Phys., v. 44, 3289 (1966). <sup>10</sup> P. Shuster, Monatsh. Chem., v. 98, 1310 (1967). <sup>11</sup> Ю. П. Егоров, В. В. Пеньковский, Б. Н. Кузьминский, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 601 (1971).