

УДК 543.422.6+547.26.118

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

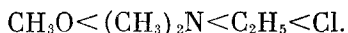
Р. Р. ШАГИДУЛЛИН, А. В. ЧЕРНОВА, И. А. НУРЕТДИНОВ.
Г. М. ДОРОЖКИНА, Е. В. БАЯНДИНА

У.-Ф. СПЕКТРЫ ТИОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 19 II 1975)

Известно, что $P=O$ -группа «прозрачна» в ближнем ультрафиолете ⁽¹⁾. По-видимому, в связи с этим насыщенные тиофосфорильные соединения методом у.-ф. спектроскопии систематически не исследовались. В то же время по аналогии с карбонильными и тиокарбонильными соединениями можно было полагать, что благодаря более низкому потенциалу ионизации (п.и.) $3p$ -электронов серы по сравнению с $2p$ -электронами кислорода (10,36 и 13,61 эв соответственно ⁽²⁾) полосы поглощения тиофосфорильных соединений должны быть сдвинуты bathохромно относительно их фосфорильных аналогов. Оказалось, что при переходе от $C_2H_5P(O)Cl_2$ к $C_2H_5P(S)Cl_2$ такой сдвиг действительно имеет место; в спектре $C_2H_5P(Se)Cl_2$ (п. и. селена 9,75 эв ⁽³⁾) полосы поглощения смещены в область с еще более высокими значениями λ ⁽⁴⁾ (рис. 1). Этот факт дал нам основание предположить, что наблюдаемые полосы обусловлены электронными переходами в $P=X$ -группе ⁽⁴⁾.

В настоящем сообщении обсуждаются у.-ф. спектры ряда насыщенных тиофосфорильных соединений (табл. 1). В спектрах всех соединений, за исключением $(CH_3O)_3P=S$, наблюдаются две или три полосы. Поскольку первая, коротковолновая полоса лежит у границы рабочего интервала использованного спектрофотометра («Specord UV-Vis») *, приведенные для нее в табл. 1 характеристики мало достоверны и по этой причине из обсуждения опускаются. Значение λ длинноволновой полосы, как видно из данных табл. 1, зависит от природы присоединенных к атому фосфора заместителей и для соединений №№ 1–4 возрастает в такой последовательности:



В случае моно- и дихлорангидридов тиокислот фосфора (соединения №№ 12, 13 и №№ 5–11) варьируемые заместители по степени их возмущающего действия на рассматриваемый переход располагаются в такой же ряд. Приведенные данные позволяют заключить, что по мере усиления донорных свойств заместителя длинноволновая полоса смещается гипсохромно. Изменение длины алкильного радикала, как это видно на примере дихлорангидридов тиокислот фосфора, не отражается сколь-нибудь заметным образом на характере спектров.

Рассмотренные выше закономерности характерны и для второй, промежуточной полосы, наблюдающейся для ди- и трихлорангидридов тиокислот фосфора в области 203–222 нм, хотя в этом случае они выражены менее четко.

Поскольку $P=S$ -группа содержит кратную связь и две свободные электронные пары, в спектрах исследованных тиофосфорильных соединений следовало бы ожидать проявления $N \rightarrow Y$ - и $N \rightarrow Q$ -переходов ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$

* Продувка оптической системы азотом не приводила к достаточному повышению чувствительности прибора.

и $n \rightarrow \pi^*$) (⁶). Действительно, в наиболее благоприятных случаях, а именно в спектрах ди- и трихлорангидридов тиокислот фосфора (табл. 1, соединения №№ 4, 8—11), наблюдаются три полосы. Выявленная взаимосвязь между λ длинноволнового максимума и природой заместителя согласуется с предположением, что данная полоса обусловлена $n \rightarrow \pi^*$ -переходом. Электронодонорные заместители, как известно, повышая энергию возбужденного состояния, затрудняют такой переход (⁷). Так, например, влияние характера замещения на $n \rightarrow \pi^*$ -переход в насыщенных карбонильных соединениях иллюстрируется следующим рядом: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 204 нм,

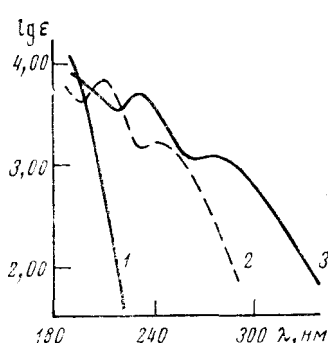


Рис. 1

Рис. 1. У-ф. спектры дихлорангидридов этилфосфоновой (1), этилтиофосфоновой (2) и этилселенофосфоновой (3) кислот в *n*-гексане ($C \approx 2-8 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

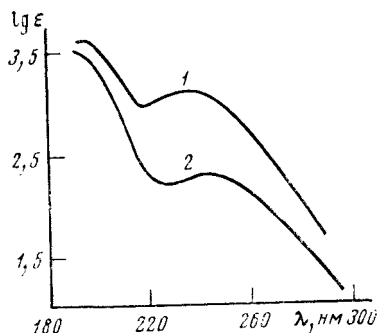


Рис. 2

Рис. 2. У-ф. спектры дихлорангидридов метилтиофосфорной (1) и метилтиофосфоновой (2) кислот в *n*-гексане ($C \approx 3 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 214 нм, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 235 нм, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 279 нм (⁸). Атом Cl в этом ряду занимает не крайнее положение, как в тиофосфорильном, а располагается перед алкилом. Такая инверсия заместителей кажется вполне допустимой, если учесть специфический характер $\text{P}=\text{S}$ -связи, благодаря которому ее электронное взаимодействие с заместителями осуществляется не иначе, как через изменение заряда на атоме фосфора (⁹). Очевидно, что в таком случае эффект одних и тех же заместителей на электронные уровни тиофосфорильных и карбонильных соединений может быть различным.

Другим применяемым при оценке природы электронных полос критерием является эффект полярности растворителя (⁷). Хотя тиофосфорильные соединения, как видно из данных табл. 1, обнаруживают различную чувствительность к полярности растворителя, все-таки в ряде случаев, в соответствии со сделанным отнесением, длинноволновая полоса сдвигается гипсохромно при переходе от раствора в *n*-гексане к растворам в этаноле и ацетонитриле.

Принимая во внимание высокую интенсивность обсуждаемой полосы, следует оговориться, что данный переход, по-видимому, включает в себя внутримолекулярный перенос заряда с атома серы на вакантные орбитали фосфора.

Относительно природы второй полосы имеющиеся экспериментальные данные позволяют высказать предположение, что она связана с $n \rightarrow \sigma^*$ -переходом. В пользу этого говорит тот факт, что эффекты замещения и полярности растворителя действуют на данную полосу в том же направлении, что и на длинноволновую, но в гораздо меньшей степени. Пониженная чувствительность полосы к указанным эффектам может быть обусловлена меньшей поляризуемостью σ -связи.

В свете вышесказанного первую, коротковолновую полосу естественно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу.

Известно, что в у.-ф. спектрах ароматических фосфинтиооксидов тонкая структура α -полосы сглаживается, а интенсивность возрастает на порядок по сравнению с фосфиноксидами⁽¹⁰⁾. Отмеченные аномалии становятся понятными, если принять, что на α -полосу ароматического поглощения в спектрах фосфинтиооксидов накладывается полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в $P=S$ -группе.

Таким образом, тиофосфорильная группировка, в отличие от фосфорильной, обладает хромофорными свойствами. Это обстоятельство открывает

Таблица 1

У.-ф. спектры тиофосфорильных соединений

№№ п.п.	Соединение	$\lambda_{\max}$, нм (lg ϵ)			Растворитель
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \pi^*$	
1	$(CH_3O)_3P=S$			~ 193 (3,82)	<i>n</i> -Гексан, этанол
2	$[(CH_3)_2N]_3P=S$		~ 195 (3,82) ~ 193 (3,93)	208 (3,72) 213 (3,72)	<i>n</i> -Гексан, этанол Ацетонитрил
3	$(C_2H_5)_3P=S^*$			220 (3,97)	<i>n</i> -Гексан
4	$Cl_3P=S$	~ 192 (4,38)	222 (3,06) 220 (2,98)	264 (3,06) 258 (2,92)	<i>n</i> -Гексан Этанол
5	$(CH_3O)P(S)Cl_2$	~ 196 (3,59)		237 (3,13)	<i>n</i> -Гексан
6	$(n-C_3H_7O)P(S)Cl_2$	200 (3,52)		238 (3,14)	»
7	$(iso-C_3H_7O)P(S)Cl_2$	200 (3,56)		238 (3,18)	»
8	$[(CH_3)_2N]P(S)Cl_2$	~ 194 (3,87)	203 (3,82)	240 (3,20)	»
9	$CH_3P(S)Cl_2$	~ 190 (3,80) ~ 190 (3,64)	209 (3,88) 209 (3,85)	245 (3,25) 243 (3,19)	<i>n</i> -Гексан Этанол
10	$C_2H_5P(S)Cl_2$	~ 189 (3,77)	208 (3,85) 210 (3,84)	241 (3,12) 243 (3,22)	Ацетонитрил <i>n</i> -Гексан
11	$C_4H_9P(S)Cl_2$	~ 188 (3,75)	211 (3,83)	245 (3,23)	»
12	$(CH_3O)_2P(S)Cl$		~ 191 (3,38)	212 (3,32)	Этанол
13	$[(CH_3)_2N]_2P(S)Cl$		~ 191 (4,18)	227 (3,52)	<i>n</i> -Гексан, этанол

* Литературные данные⁽⁵⁾.

дополнительные возможности исследования электронных уровней соответствующих молекул и воздействия на них различных эффектов. Выше уже было показано, в частности, что некомпланарность *p*-электронов заместителей с π -составляющей $P=S$ -связи и специфика сопряжения с участием атома фосфора, по-видимому, отражаются на характере влияния замещающих группировок на $n \rightarrow \pi^*$ -переход. Интерес может представить также аналитическое и кинетическое использование отмеченной особенности $P=S$ -группы. Известно, например, что в химии тиофосфорорганических соединений важную роль играет тион-тиольная изомерия. Возможности у.-ф. спектроскопии для изучения этого явления могут быть проиллюстрированы рис. 2, на котором представлены спектры дихлорангидридов метилтиофосфорной (1) и метилтиолфосфорной (2) кислот. Несмотря на то, что в спектре (2) имеется полоса с максимумом 245 нм (lg $\epsilon=2,29$), связанная, по-видимому, с поглощением тиольной группировки⁽⁶⁾, это не затрудняет идентификацию благодаря различию в положении и интенсивности полос таутомеров.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. P. Buck, S. Singhadaja, L. B. Rogers, Anal. Chem., v. 26, 1240 (1954).
- ² О. П. Чаркин, Г. В. Бобыкина, М. Е. Дяткина, Строение молекул и квантовая химия, Киев, «Наукова думка», 1970.
- ³ Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., «Наука», 1974.
- ⁴ Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 197.
- ⁵ Г. М. Боголюбов, Ю. Н. Шлык, ЖОХ, т. 39, 1759 (1969).
- ⁶ J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, London — N. Y., 1963.
- ⁷ J. W. Sidman, Chem. Rev., v. 58, 689 (1958).
- ⁸ H. H. Jaffe, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, N. Y.—London, 1962.
- ⁹ E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., 1961, 2459.
- ¹⁰ H. Goetz, F. Nerdel, K. H. Wiechel, Lieb. Ann. Chem., v. 665, 1 (1963).