

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН,
Б. Н. ШАРАПОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение электронодонорных свойств нейтральных фосфорорганических соединений $(\text{НФОС}) (\text{XYZ})\text{P}=\text{L}$ (где X, Y, Z—OR, R, NR_2 ; L—O, S, Se, Te) в реакциях образования межмолекулярной водородной связи (¹⁻³), гидратации (⁴), экстракции (⁵) показало повышенную способность к комплексообразованию донорно-акцепторного типа молекулами, содержащими алкиламидные группировки. Возможное объяснение этого эффекта заключено в принятии факта существования дополнительного $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения по связи P—N, но проблема эта до настоящего времени не получила однозначного решения (^{6, 7}).

В данной работе электронодонорные свойства соединений $(\text{XYZ})\text{P}=\text{L}$ оценивались с помощью суммы интегралов перекрывания атомных орбиталей по связям P—X, P—Y, P—Z. Понятно, что, чем больше эта сумма (при прочих равных условиях), тем выше способность атома L отдавать электрон в процессах донорно-акцепторного типа. При расчете приняты следующие гибридизации атомных орбиталей P(sp^3), C(sp^3), O(sp^2), N(sp^2). В соответствии с данными (⁷) полагали, что наличие дополнительного

Таблица 1
Эффективные заряды и интегралы перекрывания по связям X—P

X	P	Z_X^*	Z_P^*	S_{ij}
O 2s	3s	5,95	5,85	0,114
	3p	5,95	4,80	0,257
	3s	4,55	5,85	0,176
	3pσ	4,55	4,80	0,242
C 2s	3s	3,95	5,85	0,180
	3p	3,95	4,80	0,342
	3s	3,25	5,85	0,281
	3pσ	3,25	4,80	0,329
N 2s	3s	4,95	5,85	0,147
	3p	4,95	4,80	0,291
	3s	3,90	5,85	0,222
	3pσ	3,90	4,80	0,285
2pπ	3dπ	1,40	2,77	0,137

$p_\pi - d_\pi$ -сопряжения X, Y, Z с P имеет место только для связи P—N. Такое взаимодействие обусловлено способностью силового поля лигандов снимать пятикратное вырождение 3d-орбиталей фосфора в степени, достаточной для совместного, но независимого перекрывания с ними и np_π орбиталей атома L (если оно существует как в случае, когда атом L — кислород), и $2p_\pi$ -орбиталей азота. Это происходит при условии, если операции точечных преобразований симметрии молекул НФОС составляют группы C_{3v} или C_s .

Межатомные расстояния полагали равными суммам ковалентных радиусов атомов (⁸). Эффективные заряды Z^* и интегралы перекрывания

атомных орбиталей, соответствующие так называемым чистым связям, S_{ij} (табл. 1) вычислялись по ⁽⁹⁾. Интегралы перекрывания гибридных орбиталей σ -связей атомов P и X (X—O, C, N) рассчитывались по формуле

$$S_{P-X} = \sum_{ij} q_i^P q_j^X S_{ij}, \tag{1}$$

где q_i и q_j — доли участия s - и p -орбиталей в гибридных орбиталях типа te и tr .

В табл. 2 сопоставлены суммы интегралов перекрывания по связям гетероатома с заместителями X, Y, Z и термодинамические характеристики

Таблица 2

Экспериментальные и вычисленные значения термодинамических характеристик реакций донорно-акцепторного типа с участием НФОС

X	Y	Z	$\sum_{i=X,Y,Z} S_i$	$\sum_{i=X,Y,Z} \sigma_i^\Phi$	(XYZ) P ← O						P = S	P = Se	P = Te
					$-\lg \bar{K}$ (HNO ₃)	$\lg \bar{K}$ [UO ₂ (NO ₃) ₂]	$-\Delta G_{298}$ (H ₂ O)	$-\Delta G_{298}$ (C ₆ H ₅ OH)	$-\Delta H$ (H ₂ O)	$-\Delta H$ (C ₆ H ₅ OH)	$-\Delta H$ (C ₆ H ₅ OH)	$-\Delta H$ (C ₆ H ₅ OH)	$-\Delta H$ (C ₆ H ₅ OH)
RO	RO	RO	1,206	0,36 (0,37)	-1,06 (-1,06)	-0,30 (-0,01)	0,2 (0,1)	2,8 (2,8)	4,0 (3,8)	5,4 (5,2)	4,5 (4,5)	4,6 (4,7)	— (4,4)
RO	RO	R	1,365	1,20 (1,19)	-0,86 (-0,77)	1,54 (1,36)	0,6 (0,5)	3,2 (3,2)	4,0 (4,1)	5,4 (6,0)	— (4,8)	— (4,9)	— (4,7)
RO	R	R	1,524	2,04 (2,01)	-0,35 (-0,48)	2,80 (2,73)	0,8 (0,9)	3,4 (3,6)	4,8 (4,5)	7,5 (6,8)	5,1 (5,2)	5,2 (5,2)	— (5,0)
R	R	R	1,683	2,88 (2,83)	— (-0,18)	4,60 (4,10)	1,9 (1,4)	4,5 (4,0)	5,2 (4,9)	7,7 (7,6)	5,8 (5,6)	— (5,4)	— (5,3)
RO	RO	NR ₂	1,422	1,46 (1,48)	— (-0,66)	— (1,85)	0,7 (0,7)	3,3 (3,4)	4,2 (4,3)	6,6 (6,3)	— (5,0)	5,1 (5,0)	— (4,8)
RO	NR ₂	NR ₂	1,635	2,56 (2,58)	— (-0,27)	— (3,69)	1,3 (1,2)	3,9 (3,9)	4,5 (4,8)	7,2 (7,4)	— (5,5)	5,4 (5,4)	— (5,2)
NR ₂	NR ₂	NR ₂	1,851	3,66 (3,69)	0,08 (0,12)	5,12 (5,55)	1,9 (1,8)	4,5 (4,5)	5,8 (5,3)	9,0 (8,5)	5,9 (6,0)	5,6 (5,7)	— (5,6)
R	R	NR ₂	1,740	3,14 (3,12)	— (-0,08)	— (4,60)	1,2 (1,5)	3,8 (4,2)	5,0 (5,0)	7,8 (7,9)	— (5,7)	— (5,5)	— (5,4)
R	NR ₂	NR ₂	1,794	3,40 (3,40)	— (0,02)	— (5,06)	1,8 (1,7)	4,4 (4,3)	4,8 (5,2)	7,8 (8,2)	— (5,8)	— (5,6)	— (5,5)
R	RO	NR ₂	1,581	2,30 (2,30)	— (-0,37)	— (3,22)	0,6 (1,1)	3,9 (3,8)	4,2 (4,6)	6,5 (7,1)	— (5,3)	— (5,3)	— (5,1)

Примечание. Экстракции HNO₃ и UO₂(NO₃)₂ проводилась ⁽⁸⁾ из хлороформенных растворов. Свободные энергии ΔG и энтальпии ΔH процесса образования межмолекулярной водородной связи с водой и фенолом измерены в растворах CCl₄. Значения взяты соответственно ΔG и ΔH (XYZ) P = O из ⁽⁴⁾, ΔG и ΔH (XYZ) P = O из ⁽⁸⁾, ΔH (XYZ) P = S — из ⁽¹⁾ (H₂O) (H₂O) (C₆H₅OH) (C₆H₅OH) (C₆H₅OH) (XYZ) P = Se и (XYZ) P = Te — из ⁽²⁾.

Экстракция проводилась при R = C₆H₅, суммы констант заместителей Кабачника ⁽¹⁰⁾ $\sum_{i=1}^3 \sigma_i^\Phi$ и термодинамические характеристики межмолекулярной водородной связи (XYZ) P = O приведены при R = CH₃, для остальных соединений R = C₂H₅, n — число исследованных соединений, в скобках указаны расчетные параметры.

реакций донорно-акцепторного типа (параметры корреляционных прямых — в табл. 3), причем, для связи P—N в сумму входит и интеграл $S_{2F\pi-3d\pi}$, если молекула принадлежит к C_{3v}- или C_s-группам симметрии. Обнаруженные ранее ⁽¹⁰⁻¹²⁾ эмпирические соответствия свойств, проявляемых соединениями в процессах экстракции и образования межмолекулярной водородной связи, находят отражение и в данных табл. 2 и 3.

Отметим высокий коэффициент корреляции зависимости между суммой общих констант Кабачника $\sum_{i=X,Y,Z} \sigma_i^\Phi$ и $\sum_{i=X,Y,Z} S_i$, что позволяет расширить первоначальные рамки поставленной в настоящей работе задачи — выяснение причин аномально высокой (с точки зрения индукционного эффекта) реакционной способности соединений (X, Y, Z) P = L, имеющих группы NR₂.

Корреляционные уравнения вида $y = a_0 + a_1 \Sigma S_i$

№№ п.п.	a_0	a_1	n	r	s	y	$P=L$
1	-5,84	5,15	10	0,999	0,028	$-\sum_i \sigma_i^\Phi$	$P=L$
2	0,88	2,39	10	0,998 *	0,34	$-\Delta H_{H_2O}$	$P=O$
3	-0,94	5,08	10	0,998 *	0,48	$-\Delta H_{C_6H_5OH}$	$P=O$
4	-3,14	2,68	10	0,928 *	0,30	$-\Delta G_{H_2O}$	$P=O$
5	-0,46	2,68	10	0,998 *	0,23	$-\Delta G_{C_6H_5OH}$	$P=O$
6	-3,28	1,84	4	0,984	0,11	$\lg K_{HNO_3}$	$P=O$
7	-10,42	8,63	5	0,986	0,43	$\lg \bar{K}_{UO_2(NO_3)_2}$	$P=O$
8	2,85	1,53	5	0,977	0,089	$-\Delta H_{C_6H_5OH}$	$P=Se$
9	1,68	2,32	4	0,974	0,18	$-\Delta H_{C_6H_5OH}$	$P=S$
10	2,30	1,78	2	—	—	$-\Delta H_{C_6H_5OH}$	$P=Te$

* Рассчитано по (14).

Значение $r=0,999$ указывает на квантово-химическую обоснованность введения констант заместителей Кабачника σ^Φ , учитывающих, в частности, в неявном виде существование $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения по связи фосфор — азот. Если рассмотреть зависимость σ^Φ групп CH_3O , CH_3 и $N(CH_3)_2$ от S_{P-O} , S_{P-C} и S_{P-N} , то она сказывается прямолинейной с $r=1,000$ и $s=0,019$. Однако, когда в качестве аргумента выбраны σ^* , σ_1^Φ и σ_R^Φ , корреляция с величинами S полностью отсутствует. Это наблюдается и в случае, если «резонансной» составляющей интеграла перекрывания считать часть, соответствующую $S_{2p_\pi-3d_\pi}$.

В заключение следует сказать, что метод интегралов перекрывания прост и, благодаря усилиям авторов (9), пригоден в настоящее время для расчета связей любых атомов периодической таблицы. Полученные результаты позволяют предположить, что величины S могут служить в качестве характеристики влияния заместителей на реакционную способность молекул различного состава и строения.

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

Поступило
5 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова и др., ДАН, т. 202, № 3, 617 (1972). ² Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова и др., ДАН, т. 211, № 6, 1363 (1973). ³ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Б. Н. Шарапов, ДАН, т. 218, № 4, 139 (1974). ⁴ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Б. Н. Шарапов, ДАН, т. 218, № 5, 148 (1974). ⁵ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин и др., Матер. Всесоюз. конфер. по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 11. ⁶ К. А. R. Mitchell, Chem. Rev., v. 69, 157 (1969). ⁷ М. Е. Дяткина, Н. М. Клименко, ЖСХ, т. 14, 173 (1973). ⁸ Л. Паулинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947, стр. 166. ⁹ С. С. Бацанов, Р. А. Звягина, Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов, Новосибирск, «Наука», 1966. ¹⁰ B. N. Laskorin, V. V. Yakshin, B. N. Sharapov, Proc. of the XV Intern. Conf. on Coordination Chemistry, Moscow, 1973, p. 677. ¹¹ B. N. Laskorin, V. V. Yakshin, B. N. Sharapov, Proc. Intern. Solvent Extraction Confer., v. 1, Lion, 1974, p. 63. ¹² V. G. Torgov, V. A. Mikhailov et al., ibid., p. 849. ¹³ Т. А. Мастрюкова, М. И. Кабачник, Усп. хим., т. 38, 1751 (1969). ¹⁴ А. В. Николаев (ред.), Сб. Экстракция неорганических веществ, Новосибирск, «Наука», 1970.