

должен поглощать сильнее, чем Z-I. Поэтому при действии длинноволнового излучения изомеризация E-I в Z-I должна идти быстрее, чем обратный процесс, и в результате может быть достигнуто фотостационарное состояние, с преобладающим содержанием *цис*-изомера [10]. Анализ квантово-химических характеристик изомеров и соответствующих переходных состояний позволяет сделать предположение, что *транс*-*цис*-фотоизомеризация I предпочтительнее через триплетное состояние. В этом случае энергия активации должна быть меньше, чем для термической изомеризации.

1. Синтез 11Z и 11Z, 13Z-изомеров витамина А и 11Z-ретиналя / В. Л. Христофоров, Е. Н. Звонкова, В. П. Варланов и др.— Журн. орган. химии, 1973, 9, вып. 9, с. 1844—1849.
2. Механизм аллильной перегруппировки 3-метил-1-пентен-4-ин-3-ола / В. М. Староверов, Л. А. Слета, Т. Г. Друшляк, Г. П. Черныш.—Хим.-фармац. журн., 1981, № 9, с. 69—73.
3. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия.—М.: Мир, 1976.—352 с.
4. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии.—М.: Наука, 1976.—219 с.
5. Лузанов А. В. Структура электронного возбуждения молекул в квантово-химических моделях.—Успехи химии, 1980, 49, № 11, с. 2086—2117.
6. Исследование прямой фотохимической *транс*-*цис*-изомеризации монофункциональных замещенных стиленов / Л. А. Слета, Ю. А. Ершов, Г. Г. Кононенко, Л. Я. Малкес.—Теорет. и эксперим. химия, 1978, 14, № 3, с. 331—336.
7. Payne Ph. W. A new algorithm for molecular geometry optimization with illustrative application to methyl amine.—J. Chem. Phys., 1976, 65, N 5, p. 1920—1929.
8. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния.—М.: Мир, 1972.—448 с.
9. Niemeyer H. M. Optimal geometrical parameters for the CNDO/2 approximation.—Tetrahedron, 1977, 33, N 6, p. 1369—1370.
10. Turro H. Молекулярная фотохимия.—М.: Мир, 1967.—328 с.

Харьковский
государственный университет

Поступила
21 апреля 1982 г.

УДК 539.196:541.124.2

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТЬ И НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С Р=О- И Р=N-ГРУППАМИ ПРИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

И. Ф. Щымбал, Е. В. Рыльцев

В данном сообщении изложены результаты сравнительного изучения межмолекулярных взаимодействий (ММВ) с участием фосфазо- ($R_3P=NY$) и фосфорильных соединений. Обладая близким электронным строением групп $P=X$ ($X=O$ или NY), они способны играть роль и доноров, и акцепторов электронов в ММВ в зависимости от электронных свойств R и Y , а также от свойств партнеров в ММВ. Цель исследования — выявить наряду со сходством те характерные различия в электронных структурах фосфорильных и фосфазосоединений, которые приводят при определенных условиях к димеризации последних в отличие от их кислородных аналогов.

При изучении электронодонорной способности указанных соединений общим для них партнером был избран дейтерохлороформ, являющийся донором протона в Н-связи. Таким образом, электронодонорную способность соединений оценивали по их протонаакцепторной способности (ПАС) в Н-связи с $CDCl_3$. Оценку силы ММВ в этом случае проводили ИК-спектроскопически по величине смещения частоты $\Delta\nu$ валентного колебания группы C—D при образовании Н-комплекса [1].

Полученные результаты приведены в таблице, из которой видно, что для ряда фосфазогидридов (соединения 2, 4, 9, 13, 14, 17, 21, 24), а также для рядов фосфазоалканов (1, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 23) и фосфазохлоридов (5, 10, 20, 25) с увеличением электроотрицательности R ПАС фосфазосоединений уменьшается. Это является следствием отрицательного индуктивного влияния электроотрицательных заместителей R, в результате чего электронная плотность на иминном атоме азота уменьшается, смещающаяся в сторону R. На существенную роль в данном случае — I-эффекта R указывают расчетные данные [2]. Подтверждением этого является также увеличение протонодонорной способности фосфазогидридов при увеличении электроотрицательности R. Действительно, соединение 21 (см. таблицу), как донор протона по NH-группе, не образует H-связь с такими сильными основаниями, как Et₃PO и Et₃N. В то же время соединение 24 с этими же основаниями образует H-связь. Повышение протонодонорной способности NH-группы при переходе от соединения 21 к 24 является результатом понижения экранирования протона электронным облаком в окрестности иминного азота в результате смещения его в сторону электроотрицательной группировки (CCl₃)₂Cl.

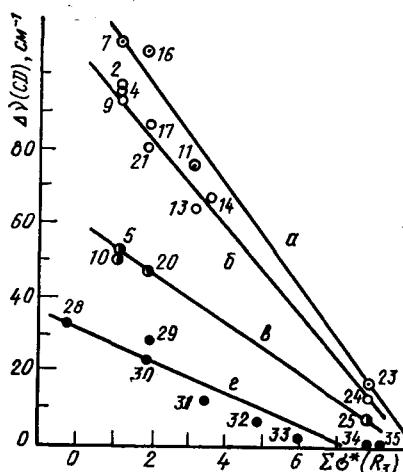
Сдвиги частот ν (CD) дейтерохлороформа при образовании H-связи с фосфазо- и фосфорильными соединениями

Номер соединения	Акцептор протона	$\Delta\nu$ (CD), см^{-1}	Растворитель
1	(Bu ₂ N) ₃ P=NBu	117	C ₆ H ₁₂
2	(Bu ₂ N) ₃ P=NH	100	C ₆ H ₁₂
3	(Pr ₂ N) ₃ P=NPr	113	C ₆ H ₁₂
4	(Pr ₂ N) ₃ P=NH	98/96	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
5	(Pr ₂ N) ₃ P=NCl	53/51	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
6	(Pr ₂ N)Cl ₂ P=NPr	45	CCl ₄
7	(Et ₂ N) ₃ P=NEt	110	C ₆ H ₁₂
8	(Et ₂ N) ₃ P=NMe	110	C ₆ H ₁₂
9	(Et ₂ N) ₃ P=NH	95/93	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
10	(Et ₂ N) ₃ P=NCl	52	C ₆ H ₁₂
11	(Et ₂ N) ₂ CCl ₃ P=NMe	75	CCl ₄
12	(Et ₂ N) ₂ CCl ₃ P=NEt	73	CCl ₄
13	(Et ₂ N) ₂ CCl ₃ P=NH	63	CCl ₄
14	(Et ₂ N) ₂ FP=NH	64	CCl ₄
15	(Me ₂ N) ₃ P=NBu	107	C ₆ H ₁₂
16	(Me ₂ N) ₃ P=NMe	107	C ₆ H ₁₂
17	(Me ₂ N) ₃ P=NH	90/87	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
18	(Me ₂ N) ₃ P=NPh	62/60	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
19	(Me ₂ N) ₂ ClP=NBu-t	58	C ₆ H ₁₂
20	(Me ₂ N) ₃ P=NCl	47	CCl ₄
21	Ph ₃ P=NH	82/80	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
22	Ph ₃ P=NPh	65	CCl ₄
23	(CCl ₃) ₂ ClP=NMe	16	CCl ₄
24	(CCl ₃) ₂ ClP=NH	13	CCl ₄
25	(CCl ₃) ₂ ClP=NCl	7	CCl ₄
26	Cl ₃ P=NCCl ₃	0	CCl ₄
27	Cl ₃ P=NCCl ₂ CCl ₃	0	CCl ₄
28	Et ₃ P=O	33	CCl ₄
29	(Me ₂ N) ₃ P=O	33/30	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
30	Ph ₃ P=O	24	CCl ₄
31	(EtO) ₂ MeP=O	12	CCl ₄
32	(EtO) ₃ P=O	11/8	C ₆ H ₁₂ /CCl ₄
33	(EtO) ₂ ClP=O	3	C ₆ H ₁₂ , CCl ₄
34	(CCl ₃) ₂ ClP=O	0	CCl ₄
35	Cl ₃ P=O	0	CCl ₄

Как видно из таблицы, ПАС фосфазосоединений существенно зависит от электронных свойств заместителей Y. Так, при переходе от фосфазогидридов к аналогичным фосфазофенилам и -хлоридам $\Delta\nu(CD)$ значительно уменьшается вследствие отрицательных мезомерного и индуктивного эффектов соответственно [1, 3].

Из сравнения величин $\Delta\nu(CD)$ для фосфазоалканов и соответствующих им фосфазогидридов и -хлоридов видно, что фосфазоалканы обладают наибольшей ПАС. Из данных таблицы также следует, что длина алкильного заместителя у иминного атома N практически не оказывается на величине $\Delta\nu(CD)$ (в противоположность их влиянию на ПАС при замещении у атома фосфора [1]). Этот результат является весьма неожиданным, так как данные таблицы, а также литературные данные [1] свидетельствуют о том, что на изменение

Зависимость протоакцепторной способности фосфазометанов (a), -гидридов (b), -хлоридов (c) и фосфорильных соединений (z) от электроотрицательности заместителей у атома фосфора (номера точек на рисунке соответствуют номерам соединений в таблице).



нение основности фосфазосоединений большее влияние оказывают заместители у атома азота, чем у атома фосфора. Поэтому можно предположить, что ожидаемый I -эффект алкильных радикалов Y существенной роли в повышении ПАС фосфазоалканов не играет. Данные квантово-химического расчета [4] показали, что замена Y=H на Me ведет к перераспределению заселенности связи P=N в результате смещения электронной плотности в сторону Y. Причем наиболее существенное смещение происходит не по σ -связи группы P=N, что свидетельствовало бы об $-I$ -эффекте заместителя Y=Me, а по ее π' -системе $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения, осуществляющемуся благодаря свободной электронной паре иминного азота и $3d$ -орбиталей атома фосфора. Полученные здесь экспериментальные результаты по ПАС фосфазоалканов, а также результаты расчетов [4] дают основание предположить, что при рассматриваемом алкилзамещении свободная электронная пара иминного азота вступает в $n-\sigma$ -сверхсопряжение с алкильной группой. При этом алкильная группа проявляет электроноакцепторные свойства [4]. Повышение ПАС фосфазоалканов по сравнению с аналогичными фосфазогидридами происходит вследствие снижения первого потенциала ионизации на 0,6–1,0 эВ (см. [1]).

Данные таблицы позволяют провести сравнительный анализ изменения ПАС (основности) фосфазоалканов, фосфазогидридов и -хлоридов в зависимости от электронных свойств заместителей у атома фосфора, выраженных суммой их индукционных констант σ^* . Из рисунка видно, что кривые фосфазосоединений пересекаются в одной точке и различаются углом наклона к оси абсцисс, причем этот угол возрастает при переходе от хлоридов к гидридам и метанам. Различие углов наклона прямых свидетельствует о том, что электронная оболочка в окрестности иминного азота по разному подвержена влиянию заместителей R. Такое явление можно объяснить различной поляризуемостью фосфазогрупп молекул этих соединений. Поляризуемость P=N-группы фосфазохлоридов оказывается наименьшей в связи с тем, что заместитель Y=Cl обладает сравнительно большой электроотрицательностью, и поэтому электронная плотность в окрестности группировки NCl менее подвержена поляризации под действием R, чем, например, электронная оболочка NMe или NH. Из таблицы и рисунка видно, что фосфазогид-

риды являются более сильными акцепторами протонов, чем фосфорильные соединения.

Причиной различия нуклеофильных свойств R_3PNH и R_3PO является разница в степени $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения между нуклеофильными центрами этих молекул и атомом фосфора [1]. Разница в степени $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения в группах $P=O$ и $P=N$ находит свое отражение и в электрофильности соответствующих соединений при ММВ. Действительно, от особенностей $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения в этих связях должна существенно зависеть величина положительного заряда на атоме фосфора, заселенность его $3d$ -орбиталей, а следовательно, и способность атома фосфора акцептировать электронную плотность соседней молекулы — донора электрона.

Для исследования электроакцепторной способности (ЭАС) фосфазо- и фосфорильных соединений были изучены их ММВ с соединениями, играющими в этом случае только роль доноров электронов: Et_3PO , Et_3PS , $(EtO)_3PO$, Et_3N . Из фосфазосоединений выбраны Ph_3PNH (I), $Ph_3PNCCl_2CCl_3$ (II), Cl_3PNCCl_3 (III), $(CCl_3)_2ClPNH$ (IV), $(CCl_3)_2ClPNMe$ (V), $(CCl_3)_2ClPNCI$ (VI). Фосфорильные соединения были представлены Ph_3PO (VII) и $(CCl_3)_2ClPO$ (VIII). Изучали растворы в CCl_4 , цикло- C_6H_{12} и C_2H_4Cl при 22° . Наблюдения проводились по полосам поглощения доноров электронов $\nu(P=O)$, $\nu(P=S)$, а в ряде случаев по полосам поглощения $\nu(P=N)$.

Наблюдающиеся изменения в спектрах первых трех исследуемых соединений могут быть истолкованы на основании представлений о ряде электрофильности фосфазосоединений как $III > II > I$. При этом критерием силы ММВ служили соответствующие значения $\Delta\nu$ для пар соединений, измеренные в одинаковых условиях с одним и тем же донором электрона. Схема рассуждений, в результате которой построен приведенный ряд электрофильности, следующая: $\Delta\nu$ для соединения I меньше, чем для соединения II; $\Delta\nu$ для соединения II меньше, чем для соединения III. Следовательно, и соединение III более электрофильно, чем соединение I. Указанный выше ряд электрофильности построен на основании результатов, полученных для различных доноров электрона в разных растворителях.

Из полученных данных следует, что электрофильность фосфазосоединений определяется электронными свойствами заместителей R и Y. Видно, что с увеличением их электроотрицательности растет способность фосфазосоединений акцептировать электронную плотность в ММВ своим электрофильным центром — атомом P, что подтверждается расчетами [4]. Такое представление согласуется также с результатами исследования остальных членов ряда избранных фосфазосоединений. Их можно расположить по электрофильности следующим образом: $I < IV < V$. Было найдено, что соединение VI также способно акцептировать электрон в ММВ. Однако оценить относительную силу его взаимодействия не удалось по техническим причинам.

Особого внимания заслуживает факт повышения ЭАС соединения V по сравнению с IV. Это, без сомнения, является следствием присоединения к иминному азоту метильного радикала, играющего в данном соединении роль внутримолекулярного электроакцепторного агента [4]. Природа его влияния на электронную оболочку молекулы R_3PNY определяется возможностью участия свободной пары иминного азота в сверхсопряжении и описана выше в разделе о ПАС фосфазосоединений.

Как показали опыты, соединения VII и VIII не образуют комплексов ни с одним из выбранных здесь доноров электронов. Это свидетельствует о меньшей ЭАС фосфорильных соединений по сравнению с фосфазосоединениями, а также о том, что убыль электронов с атома фосфора под действием электроотрицательных R в фосфорильных соединениях в значительной степени компенсируется их подачей с атома кислорода по достаточно развитой системе $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения. В фосфазосоединениях $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжение менее совершенно, и такая компенса-

ция осуществляется хуже. В результате фосфазосоединения оказываются более электрофильтральными, причем это свойство так же, как нуклеофильность, подвержено модуляции со стороны заместителей R и Y.

Таким образом, различие свойств фосфазо- и фосфорильных соединений можно объяснить, исходя из различия в степени электронного перекрывания в группах P=N и P=O, определяющих основные свойства рассматриваемых соединений. Меньшая степень такого перекрывания в P=N-группе, определяемая меньшим числом свободных электронных пар на атоме азота, приводит к более резкому разделению зарядов на этой группе и, следовательно, к ее большей реакционной способности.

1. Сравнительная характеристика протоноакцепторной способности в H-связи соединений с P=N- и P=O-группами /И. Ф. Цымбал, Е. В. Рыльцев, Ю. П. Егоров и др.— Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 1, с. 44—51.
2. Пеньковский В. В., Пироженко В. В., Егоров Ю. П. Электронные эффекты заместителей в молекулах фосфазосоединений.— Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 2, с. 193—196.
3. Строение и протоноакцепторная способность трифенилфосфазосоединений и дифенилкетиминов /Ю. П. Егоров, Е. В. Рыльцев, И. Ф. Цымбал, Г. А. Калягин.— Теорет. и эксперим. химия, 1976, 12, № 3, с. 336—341.
4. Тарасевич А. С., Пеньковский В. В., Егоров Ю. П. Изучение электронного строения фосфазосоединений методом ППДП/2.— Теорет. и эксперим. химия, 1977, 13, № 5, с. 589—598.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
19 апреля 1982 г.

УДК 547.732'299'279.3.22.07.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,4-ТИИРАНОТИОЛАН-1,1-ДИОКСИДА С ГАЛОГЕНВОДОРОДАМИ

Ю. В. Безуглый, А. А. Тухарь, В. И. Слуцкий, Т. Э. Безменова

Известно, что эпитетиосоединения склонны к полимерным превращениям в условиях катионотропного раскрытия цикла [1]. Однако галогенводороды в определенных условиях реагируют с тииранами, образуя преимущественно мономерные продукты [2, 3]. Интересно было изучить поведение в этой реакции нового бициклического соединения, 3,4-тииранотиолан-1,1-диоксида (I) [4], для чего проведены реакции данного соединения с галогенводородами в различных растворителях.

Установлено, что при взаимодействии I с концентрированными хлористо-водородной и бромисто-водородной кислотами на холода образуются соответствующие транс-3-галоген-4-тиолтиолан-1,1-диоксиды (IIa, b). Реакция I с хлористо-водородной кислотой катализируется небольшими количествами перхлората лития, тогда как взаимодействие с бромисто-водородной кислотой происходит без катализатора. В реакции соединения I с иодисто-водородной кислотой вместо ожидаемого транс-3-иод-4-тиолтиолан-1,1-диоксида (IIв) выделен [бис-(3-иод-1,1-диоксотиоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIв). Образование его, очевидно, происходит вследствие окисления получающегося первоначально иодтиола IIв иодом, присутствующим в смеси вследствие частичного разложения иодисто-водородной кислоты:

