

УДК 541.67 : 546.18

## ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ ЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ, МЕЧЕННЫХ $^{15}\text{N}$

*Томас Б., Гроссманн Г.*

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  циклофосфазенов, меченых  $^{15}\text{N}$ , содержат по сравнению с немеченными соединениями дополнительную информацию, а именно, кроме констант спин-спиновой связи  $J_{\text{PN}}$  можно даже в случае равнозамещенных соединений получить сведения о константах спин-спиновой связи  $J_{\text{PP}}$  и  $J_{\text{NN}}$ . Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  этих соединений позволяют получить эту же информацию и, кроме того, химический сдвиг сигнала  $^{15}\text{N}$ . Все эти параметры ЯМР чувствительны к изменениям электронной структуры циклических Р—N-систем, зависящим от вида и количества заместителей, а также от размера циклов. Рассмотрены исследования меченых галогенидов, амидов, эфиров, тиоэфиров и алкилзамещенных циклических фосфазенов, содержащих от трех до шести структурных единиц Р—N. Данные ЯМР-спектроскопии интерпретируются на основании эмпирических соотношений, а также при помощи полуэмпирических методов квантовой химии.

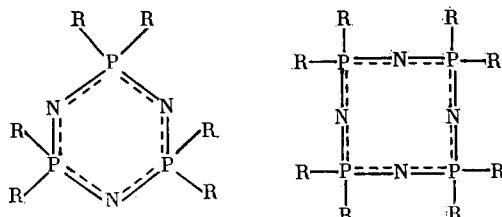
Библиография — 109 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1124
II. Химические сдвиги $^{31}\text{P}$ . . . . .	1126
III. Химические сдвиги $^{15}\text{N}$ . . . . .	1132
IV. Константы спин-спинового взаимодействия $^{31}\text{P}$ — $^{15}\text{N}$ . . . . .	1135
V. Константы спин-спинового взаимодействия $^{31}\text{P}$ — $^{31}\text{P}$ . . . . .	1141
VI. Заключение . . . . .	1143

### I. ВВЕДЕНИЕ

Циклофосфазены — неорганические циклические соединения с чередующимися атомами фосфора и азота. Их простейшими представителями являются циклотрифосфазены с тремя фрагментами  $\text{NPR}_2$  и циклотетрафосфазены с четырьмя фрагментами  $\text{NPR}_2$ .



Длина связи Р—N равна промежуточной величине между длинами простой и двойной связи. В случае одинаковых заместителей все связи в цикле одинаковы, т. е. не наблюдается чередования двойных и одинарных связей между атомами Р и N. Согласно модели Крейга и Педдока [1] предполагается более или менее выраженная циклическая делокализация молекулярных  $\pi$ -орбиталей, в то время как Дьюар, Люкен и Уайтхэд [2] предполагают, что на каждом атоме фосфора происходит обрыв сопряжения (островная модель). Кроме того, некоторые авторы [3, 4, 5] предполагают наличие трансаннулярных Р—Р-связей, которые особенно велики в гексафторциклотрифосфазене.

Имеется большое число различных производных циклофосфазенов, которые отличаются друг от друга разной величиной цикла, а также ви-

дом, числом и положением заместителей R; для идентификации и исследования этих соединений наиболее пригодным оказывается метод ЯМР-спектроскопии.

Первое измерение химического сдвига сигнала  $^{31}\text{P}$  в ЯМР-спектре циклофосфазенов было проведено Ван Везером и сотр. [6] в 1956 г. Среди двухсот исследованных соединений фосфора находились также гексахлорциклотрифосфазен и, кроме того, по мнению авторов, линейный фосфазен. В 1959 г. для идентификации олигомеров и полимеров циклофосфазенов авторы работы [7] применили спектроскопию  $^{31}\text{P}$  ЯМР [7]. В том же году для исследования амидоциклотрифосфазенов с различным числом заместителей был также использован метод спектроскопии  $^{31}\text{P}$  ЯМР [8]. О возможности исследования спектров ЯМР подходящих магнитных ядер, входящих в состав заместителя R, для определения молекулярной структуры циклофосфазенов, а также их изомеров было впервые сообщено в 1961 г. Рей и Шоу изучили спектры ЯМР  $^1\text{H}$  диметиламидоциклотрифосфазенов [9], а Чепмен и сотр. [10], а также Хеффернен и Уайт [11] — спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  тримерных фторид-хлоридов.

В последующие годы одним из главных методов определения структуры амидопроизводных циклофосфазенов, а также их сложных эфиров и тиоэфиров и других фосфазенов с протоносодержащими заместителями, явился метод ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ . Для упрощения спектров в некоторых случаях применялась гомоядерная связь [12]. Этот метод позволил в большом числе случаев однозначно идентифицировать продукты замещения (геминальное, *цис*- или *транс*-негеминальное положение заместителей).

Широкое применение спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  для определения структуры циклофосфазенов началось только в середине семидесятых годов. В качестве примера можно привести работу [13], посвященную амидофосфазенам. С развитием фурье-спектроскопии и связанной с ней возможности регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений с природным распределением изотопов углерода появилась возможность применения этого метода для исследования циклофосфазенов с органическими заместителями [14—18]. Масон с сотр. опубликовала в 1977 г. работу [19], в которой описаны исследования циклофосфазенов методом ЯМР-спектроскопии широких линий на ядрах  $^{14}\text{N}$ . Таким образом, были впервые исследованы другие ядра, входящие в состав P—N-циклов, и измерены химические сдвиги по азоту для некоторых циклотри- и циклотетрафосфазенов с одними и теми же заместителями.

В большинстве работ, касающихся циклических фосфазенов, ЯМР-спектроскопия применяется с целью идентификации продуктов реакции или для изучения структуры синтезированных соединений, но не для систематических исследований, позволяющих интерпретацию параметров ЯМР-спектров. Цель наших работ — путем исследования ЯМР-спектров меченых  $^{15}\text{N}$  циклофосфазенов определить дополнительные параметры, дающие возможность получить большую информацию о таких циклических P—N-системах.

Фосфазены с одними и теми же заместителями, полностью меченные  $^{15}\text{N}$ , представляют собой в случае тримерных соединений спиновые системы типа AA'A''XX'X'', а в случае тетрамерных — типа AA'A''A'''XX'X''X''' при условии, что отсутствуют или подавляются спин-спиновые связи с заместителями. Получаемые спектры ЯМР высшего порядка дают возможность определить следующие параметры: 1) химические сдвиги  $\delta_{\text{P}}$  и  $\delta_{\text{N}}$ , 2) константы взаимодействия  $^1J_{\text{PN}}$  и  $^2J_{\text{PP}}$ , 3) константы взаимодействия  $^2J_{\text{NN}}$  и  $^3J_{\text{PN}}$ . Последние величины в циклофосфазенах очень малы; они не разрешены в получающихся экспериментально спектрах. Об этом свидетельствуют результаты исследований, проведенных на смешанно-замещенных циклофосфазенах [20—23]. Пренебрежение этими константами взаимодействия сильно упрощает анализ спектров. То же касается и констант взаимодействия  $^4J_{\text{PP}}$  [20, 24—26] и  $^4J_{\text{NN}}$  в спектрах тетрамерных фосфазенов.

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^{15}\text{N}$  циклических фосфазенов с одними и теми же заместителями симметричны, положение их центров дает информацию о химических сдвигах (см. рис. 1). Константа взаимодействия  $^1J_{\text{NN}}$  получается из обоих спектров; для ее определения берется расстояние между внешними интенсивными линиями, равное

$$2^1J_{\text{PN}} + ^3J_{\text{PN}}$$

Так как  $^3J_{\text{PN}}$  пренебрежимо мало, то половина этого расстояния и представляет значение  $^1J_{\text{PN}}$ . Для получения констант взаимодействия  $^2J_{\text{PP}}$  для циклотрифосфазенов [27] и циклотетрафосфазенов [28] мы разработали графические методы, исходящие из закономерного изменения расстояний между дополнительными линиями спектра в зависимости от соотношения  $^2J_{\text{PP}}/J_{\text{PN}}$ .

Таким образом, можно обходиться без машинного моделирования симуляции спектров. Отметим, что анализ спектров в этих случаях не дает информации об относительном знаке констант взаимодействия.

Смешанно-замещенные циклофосфазены, меченные  $^{15}\text{N}$ , дают также спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^{15}\text{N}$ , содержащие линии высокого порядка. В большинстве случаев из этих спектров можно извлечь предварительные данные путем анализа по первому порядку. Моделирование спектров позволяет уточнить эти оценки [20, 21, 23]. При этом в отдельных случаях возможно определение относительных знаков констант взаимодействия.

Эмпирическая интерпретация параметров спектров ЯМР позволяет сделать вывод о первостепенном влиянии на них атомов заместителей, непосредственно связанных с фосфором, т. е. кислорода в эфирах, азота в амидах и т. д. При этом обнаруживаются связи между параметрами ЯМР-спектров и положением соответствующих элементов в периодической системе [29]. Такое упрощенное рассмотрение целесо-

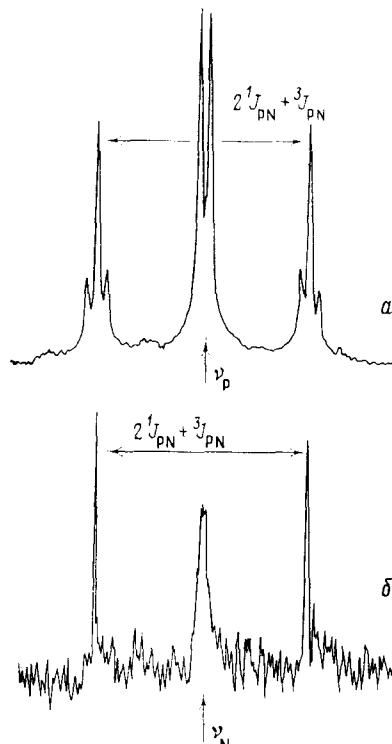


Рис. 1. Экспериментальные спектры соединения  $(^{15}\text{NPBr}_2)_3$ : а — спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ; б — спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$

образно также при интерпретации данных ЯМР-спектроскопии с помощью полуэмпирического квантовомеханического расчета модельных соединений [30, 31].

В этой связи представляет интерес изучение того, как изменяются параметры спектров ЯМР с изменением а) заместителей R (причем в первую очередь рассматриваются заместители одного и того же вида); б) величины цикла (при тех же условиях); в) степени замещения (при рассмотрении смешанно-замещенных циклофосфазенов). Основное внимание будет уделено в данном обзоре возможности получения на основании ЯМР-данных информации об особенностях системы связи P—N в циклофосфазенах.

## II. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ $^{31}\text{P}$

Практически для всех синтезированных гексазамещенных циклотрифосфазенов определен химический сдвиг в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$ , например, для R=F [32—35], Cl [6—8, 35—41] и др., Br [32, 35, 42, 43], NCS [41, 44, 45], N<sub>3</sub> [46], OMe [30, 39, 47], OEt [30, 39, 44, 47], OPh [30, 39, 48, 49], SMe [50], SEt [37, 51], SPPh [20], NH<sub>2</sub> [21, 32, 41], NHMe [8, 13, 30], NHEt [13, 30], NHPr-изо [13], NHPh [30], NMe<sub>2</sub> [8, 13, 30], NEt<sub>2</sub> [13,

Таблица 1

Химические сдвиги  $^{31}\text{P}$  (в м. д.<sup>1</sup>) циклофосфазенов вида  $(\text{NPR}_2)_n$ 

Соединение	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
$(\text{NPMe}_2)_n$	26,1	19,9	14,9	—
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$	15,9 <sup>2</sup>	—	—	—
$[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$	22,3	10,2	—	—
$[\text{NP}(\text{NHEt})_2]_n$	18,1	6,4	—	—
$[\text{NP}(\text{NHPH})_2]_n$	4,9 <sup>3</sup>	—	—	—
$[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_n$	26,0	10,2	3,1 <sup>4</sup>	0,5 <sup>4</sup>
$[\text{NP}(\text{NEt}_2)_2]_n$	21,9	6,2	—	—
$[\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$	20,8	2,4	-2,0	-4,3
$[\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$	17,6	0,8	—	—
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	8,7	-12,4	—	—
$[\text{NP}(\text{SEt})_2]_n$	46,3	25,1	—	—
$[\text{NP}(\text{SPh})_2]_n$	43,4	—	—	—
$(\text{NPF}_2)_n$	9,3	-17,7	-21,9	—
$(\text{NPCl}_2)_n$	20,0	-6,5	-15,5	-17,5
$(\text{NPBr}_2)_n$	-44,2	-69,9	-78,1	—

<sup>1</sup> Эталон—85%-ная фосфорная кислота; положительные значения—сдвиг в сторону слабого поля.<sup>2</sup> В водном растворе.<sup>3</sup> Насыщенный раствор в  $\text{CDCl}_3$ .<sup>4</sup> Значение δρ сильно зависит от растворителя.

[30],  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$  [13], Me [30, 52] и Ph [41, 53, 54]. То же самое относится и к октазамещенным циклотетрафосфазенам при  $R=F$  [32, 35], Cl [7, 32, 35–37], Br [32, 35, 42], NCS [32, 44], OMe [28, 47], OEt [44], OPh [28], SEt [51], NHMe [13], NHEt [13, 28], NHВи-трет [13], NMe<sub>2</sub> [13, 28], Me [28, 52] и Ph [13], а также к некоторым деказамещенным циклопентофосфазенам с  $R=F$  [55], Cl [35, 36], OMe [47, 55], NMe<sub>2</sub> [55] и Me [52] и додеказамещенным циклогексаfosфазенам с  $R=Cl$  [35, 36], OMe [47, 55] и NMe<sub>2</sub> [55] и, наконец, упомянем  $(\text{NPCl}_2)_7$  [35, 36] и  $(\text{NPCl}_2)_8$  [36].

В табл. 1 приведены значения химического сдвига  $^{31}\text{P}$  некоторых одинаковым образом замещенных циклофосфазенов. Приведенные результаты были получены в нашей лаборатории [28, 30, 55], так как имеющиеся в литературе данные для химического сдвига были получены при различных условиях, что затрудняет их сопоставление. Так например, для соединения  $(\text{NP}(\text{NCS})_2)_3$  данные работ [41] и [45] совершенно несопоставимы, в других случаях различие химических сдвигов, полученных в разных работах для одних и тех же соединений, достигает нескольких м. д., например, для  $(\text{NPMe}_2)_{3,4}$  (работы [54] и [30] или [28]),  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  ([32] и [41]),  $(\text{NPF}_2)_3$  ([53] и [54]),  $[\text{NP}(\text{OEt})_2]_3$  ([44] и [47]),  $(\text{NPBr}_2)_3$  ([33] и [32]) и  $(\text{NPBr}_2)_3$  ([42] и [43]). Такие различия становятся понятными, если учесть, что измерения проводились на спектрометрах разных классов точности и, кроме того, при различных состояниях вещества, например, без растворителя, в расплавленном состоянии или после растворения в различных растворителях, таких как вода, эфир, бензол,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и т. д., причем концентрация вещества также изменялась в широких пределах. Наши измерения были выполнены при 302 К после растворения вещества в  $\text{CDCl}_3$ ; в большинстве случаев концентрация вещества поддерживалась постоянной (равной  $\sim 0,5 \text{ M}$ ), исключение составлял только раствор  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ .

В упомянутой выше первой большой работе Ван Везера и сотр. [6], посвященной соединениям фосфора, обсуждалось влияние заместителей на химический сдвиг  $^{31}\text{P}$ . В случае четырехкоординированного фосфора найден следующий ряд влияния заместителей:



Подобный ряд установлен и для циклофосфазенов, за исключением  $[NP(NHPh)_2]_n$  или  $[NP(OPh)_2]_n$ , у которых фенил как заместитель при азоте или кислороде оказывает влияние и на химический сдвиг фосфора.

Авторы работы [40] установили наличие качественной корреляции между электроотрицательностью группы, связанной с фосфором, и химическим сдвигом  $^{31}P$ . Электрофильный характер группы R, связанной с атомом фосфора, обуславливает частичную делокализацию свободной электронной пары атомов азота в циклах и образование дополнительных  $\pi$ -связей P—N; это приводит к уменьшению химического сдвига фосфора.

Из данных табл. 1 видно, что у циклофосфазенов с данным размером цикла замена заместителей при движении слева направо по одному и тому же периоду таблицы Менделеева приводит к уменьшению химического сдвига  $^{31}P$  (от алкилфосфазенов к фторидам и от тиоэфиров к хлоридам), а при изменении заместителей, относящихся к одной группе, при переходе от элемента второго к элементу третьего периода  $\delta_p$  увеличивается (от эфиров к тиоэфирам, от фторидов к хлоридам). Бромиды, подобно фосфорилгалогенидам, имеют очень низкие значения химических сдвигов, для которых еще не найдено удовлетворительное объяснение.

При переходе от тримерных к тетramerным фосфазенам с сохранением числа и природы заместителей  $\delta_p$  значительно уменьшается, а при дальнейшем увеличении размера цикла значение сдвига уменьшается медленнее, постепенно достигая некоторого предела. Этим изменениям соответствуют уменьшение длины связи P—N при увеличении размера цикла [56]. Это можно объяснить тем же эффектом, которым обусловлено и влияние заместителей, т. е. более или менее сильным включением свободной электронной пары азота в систему  $\pi$ -связи. Таким образом, наблюдается соответствие с результатами квантовомеханического расчета [57], согласно которому существует удовлетворительная корреляция между химическим сдвигом в спектре ЯМР  $^{31}P$  соединений  $(NPCl_2)_n$  (где  $n=3, 4, 5$ ) и суммарным перекрыванием  $\pi$ -связей  $\Sigma_{\pi}(PN)$ .

Значительное различие химических сдвигов  $^{31}P$  и, как будет показано нами ниже, других ЯМР-параметров для циклотри- и циклотетрафосфазенов обусловлено, по нашему мнению, изменением геометрии молекул. В то время как циклотрифосфазены обладают практически планарной структурой кольца, более высокие олигомеры представляют собой непланарные кольца. Эта особая структура циклотрифосфазенов отражается и на других свойствах этих соединений, например на их дипольных моментах [58], что, в свою очередь, проявляется в соответствующем поведении при хроматографическом разделении веществ [29, 59].

С целью более глубокой интерпретации связи параметров  $\delta_p$ ,  $\delta_N$ ,  $J_{PN}$  и  $J_{PP}$  исследованных циклофосфазенов со свойствами заместителей, влияющих на геометрию и систему P—N-связей кольца, были проведены полуэмпирические квантовохимические расчеты модельных соединений методом ППДП/2 и рассчитаны парамагнитные вклады констант экранирования, а также константы взаимодействия [29–31, 35]. Расчеты проводились в параметризации Попла [60] и Сантри [61]; для фосфора учитывались  $d$ -орбитали, в то время как для заместителей — элементов 3-го периода (Cl, S) использовались только  $s,p$ -орбитали.

Константа экранирования  $\sigma_A$  некоторого ядра A в молекуле, согласно [62], может быть представлена как сумма двух вкладов, величины которых зависят от выбора начала координат:

$$\sigma_A = \sigma_{dia, A} + \sigma_{para, A} \quad (1)$$

Парамагнитный вклад в этом уравнении может быть оценен согласно приближению, предложенном Поплом [63]. Изменения диамагнитных вкладов при переходе от одного соединения к другому невелики, и поэтому их можно не учитывать. Соответственно упомянутому приближению Попла, парамагнитный вклад рассматриваемого ядра A может быть рассчитан следующим образом:

$$\sigma_{para, A} = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \langle r_p^{-3} \rangle \cdot \sum_B Q_{AB} \quad (2)$$

где

$$Q_{AB} = \frac{4}{3} \delta_{AB} (p_{x_A x_B} + p_{y_A y_B} + p_{z_A z_B}) - \frac{2}{3} (p_{y_A y_B} p_{z_A z_B} + p_{z_A z_B} p_{x_A x_B} + p_{x_A x_B} p_{y_A y_B}) + \\ + \frac{2}{3} (p_{y_A z_B} p_{z_A y_B} + p_{z_A x_B} p_{x_B z_A} + p_{x_A y_B} p_{y_A x_B})$$

Здесь В — любой атом в молекуле,  $\delta_{AB}$  — дельта-символ Кронекера,  $p_{ij}$  — элементы матрицы плотности,  $\langle r_p^{-3} \rangle$  — ожидаемая величина обратного значения куба радиуса  $3p$ -орбитали фосфора или  $2p$ -орбитали азота. Последние значения были рассчитаны из атомных функций Хартри — Фока [64, 65] с применением линейной интерполяции для нецелочисленных зарядов.

Для описания химических связей в циклофосфазенах, вероятно, имеют значение и  $3d$ -орбитали атома фосфора, но их влияние на химический сдвиг невелико, поскольку ожидаемая величина обратного значения куба радиуса  $3d$ -орбиталей фосфора на несколько порядков меньше той же величины для  $3p$ -орбиталей; поэтому в формуле (2) этот вклад  $3d$ -орбиталей не учитывается.

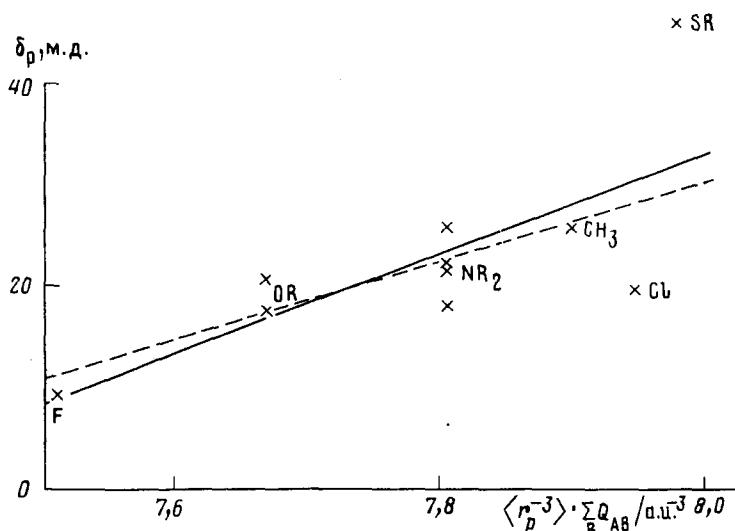


Рис. 2. Корреляция между химическим сдвигом  $^{31}\text{P}$  в спектре ЯМР соединений типа  $(^{15}\text{NPR}_2)_3$  и величиной  $\langle r_p^{-3} \rangle \cdot \sum_B Q_{AB}$ ; коэффициент корреляции  $r=0,74$  (сплошная линия) и  $r=0,88$  (пунктирная линия); крестиками показаны экспериментальные точки

При расчетах химического сдвига сигнала  $^{31}\text{P}$  в спектрах ЯМР циклофосфазенов величину  $\Delta E$  можно считать постоянной, и, таким образом, можно сопоставлять экспериментально полученные химические сдвиги с произведением  $\langle r_p^{-3} \rangle \cdot \sum_B Q_{AB}$ . При этом оказывается, что учет только

распределения заряда на атоме фосфора  $\langle r_p^{-3} \rangle \cdot Q_{PP}$  приводит к результатам, которые не в достаточной степени соответствуют экспериментальным данным. Очевидно, связь фосфора с соседними атомами азота, учитываемая величиной  $2Q_{PN}$ , вносит значительный вклад в химический сдвиг  $^{31}\text{P}$ , так что сопоставление экспериментальных химических сдвигов с произведением  $\langle r_p^{-3} \rangle \cdot (Q_{PP}+2Q_{PN})$  приводит к удовлетворительным результатам [35]. Дополнительный учет влияния атомов заместителей, выраженный через  $2Q_{PX}$ , не приводит к заметному улучшению согласия расчета с экспериментом.

Квантовохимические расчеты проведены для следующих соединений:  $(\text{NPF}_2)_3$ ,  $(\text{NPF}_2)_4$ ,  $(\text{NPCl}_2)_3$ ,  $(\text{NPCl}_2)_4$ ,  $[\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_3$ , а в качестве мо-

дельных соединений для эфиров, тиоэфиров и амидов были взяты  $[NP(OH)_2]_3$ ,  $[NP(OH)_2]_4$ ,  $[NP(SH)_2]_3$ ,  $[NP(NH_2)_2]_3$  и  $[NP(NH_2)_2]_4$  [30, 31]. Для циклотрифосфазенов и тетрамерного фторида была принята планарная структура молекулы, а для других циклотетрафосфазенов — структура в форме седла с приблизительной  $D_{2d}$ -симметрией [29]. Длины связей и углы между ними были взяты из литературы (например [56]) или оценены для модельных соединений.

На рис. 2 показана корреляция между химическим сдвигом  $\delta_p$  и величиной  $\langle r_p^{-3} \rangle \cdot \sum_B Q_{AB}$  для циклотрифосфазенов. С возрастанием положительного заряда у атома фосфора значение парамагнитной составляющей, как правило, уменьшается. Это видно при сравнении данных для заместителей в рядах C, N, O, F, а также Cl, F и S, O. Однако если сравнивать заместители C и Cl, то наблюдается увеличение парамагнитного вклада. Коэффициент корреляции между химическим сдвигом и рассчитанным парамагнитным вкладом, равный 0,74, не является удовлетворительным. Точки для хлорида и тиоэфира на рис. 2 сильно отклоняются от линии регрессии. Если учитывать только соединения с атомами заместителей — элементами второго периода таблицы Менделеева, то получается лучший коэффициент корреляции (0,88). То же самое наблюдается и для корреляции с другими ЯМР-параметрами (см. ниже). Отклонения, наблюдаемые для атомов заместителей, относящихся к третьему периоду, возникают из-за несостоятельности примененного метода приближения. На рис. 2 не приведены соединения, содержащие фенильные группы (анилид, фениловый эфир и фениловый тиоэфир), так как фенильная группа сильно влияет на химический сдвиг  $^{31}P$ .

Для циклотетрафосфазенов наблюдается аналогичная корреляция между химическим сдвигом  $^{31}P$  и величиной  $\langle r_p^{-3} \rangle \cdot \sum_B Q_{AB}$ . Изменение

$\delta_p$  в направлении более высокого поля с увеличением размера цикла и, особенно, сильное изменение  $\delta_p$  при переходе от циклотри- к циклотетрафосфазену нельзя объяснить только распределением электронов у атома фосфора, поскольку оно практически одинаково для тримеров и тетramerов; и в этих случаях необходимо учитывать вклады от связей с соседними атомами азота. Причину изменения химического сдвига нужно прежде всего искать в изменении вклада связывающих орбиталей  $3p-2p$  при переходе от планарных тримерных соединений к непланарным тетрамерным [35]. В случае фторида большое изменение  $\delta_p$  при переходе от циклотри- к циклотетрафосфазенам должно иметь другие причины, поскольку здесь сохраняется планарная структура [29]. И действительно, оказывается, что изменение  $\delta_p$  не достаточно хорошо описывается значениями  $\langle r_p^{-3} \rangle \cdot \sum_B Q_{AB}$ , если принять, что  $\sum_B Q_{AB} = Q_{PP} + 2Q_{PN}$ . Это изменение  $\delta_p$  описывается более адекватно, если учесть трансаннулярные связи с другими атомами фосфора ( $2Q_{P...P}$ ). Эти трансаннулярные связи в случае гексафторциклотрифосфазена особенно велики [35].

Смешанно-замещенным циклофосфазенам посвящено большое количество работ. В монографиях [56, 67–70] и более поздних многочисленных публикациях приведены данные о химическом сдвиге  $^{31}P$ . Исследованы были прежде всего смешанно-замещенные циклотрифосфазены, дающие спектры типа  $A_2X$ ,  $A_2B$ ,  $AMX$ ,  $ABX$  или  $ABC$ , а также ряд смешанно-замещенных циклотетрафосфазенов, для которых возможны спектры типа  $A_2X_2$ ,  $A_2B_2$ ,  $AA'XX'$ ,  $A_2MX$ ,  $A_2BX$ ,  $A_2BC$ ,  $ABMX$ ,  $ABXY$ ,  $ABCX$ ,  $ABCD$  и  $AA'BB'$ . Поскольку во многих случаях наблюдаются спектры высшего порядка, точные химические сдвиги и константы взаимодействия можно получить только путем моделирования спектров.

Имеющиеся химические сдвиги  $^{31}P$  позволяют дать ответы на вопросы о том, как меняется химический сдвиг, если на одном и том же атоме фосфора находятся два разных заместителя, и какое влияние оказывают заместители, находящиеся на других атомах фосфора. Ответы на эти

Таблица 2

Химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  (в м. д.) для этилтиохлорциклотрифосфазенов

Соединение	Структурные группы у атомов Р		
	$\equiv\text{PCl}_2$	$\equiv\text{PClSEt}$	$\equiv\text{P(SEt)}_2$
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	20,0	—	—
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{SEt}$	24,0	33,1	—
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SEt})_2$	18,7	—	51,3
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{SEt})_3$	18,1	38,5	50,6
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SEt})_4$	17,4	—	49,2
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}(\text{SEt})_5$	—	37,1	48,0
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SEt})_6$	—	—	46,5
Среднее значение	19,0	36,2	49,1

Таблица 3

Химические сдвиги  $^{31}\text{P}$  (в м. д.) для этилтиохлорциклотетрафосфазенов

Соединение	Структурные группы у атомов Р		
	$\equiv\text{PCl}_2$	$\equiv\text{PClSEt}$	$\equiv\text{P(SEt)}_2$
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	—6,5	—	—
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{SEt})_2$	—7,1; —8,2	—	30,4
$2,2,4-\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_5(\text{SEt})_3$	—8,0; —8,9	13,5	29,7
$2,2,6-\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_5(\text{SEt})_3$	—8,2	14,6	29,4
$2,2,4,4-\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_4(\text{SEt})_4$	—8,7	—	27,9
$2,2,6,6-\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_4(\text{SEt})_4$	—8,8	—	29,4
$2,2,4,4,6-\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_3(\text{SEt})_5$	—9,4	12,7	26,9
$2,2,4,6,6-\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_3(\text{SEt})_5$	—9,5	12,2	28,1
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2(\text{SEt})_6$	—9,5	—	26,9; 26,0
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{SEt})_8$	—	—	25,1
Среднее значение	—8,4	13,3	28,0

вопросы будут даны на примерах рядов  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{SEt})_n$ ,  $n=0-6$ , и  $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_{8-n}(\text{SEt})_n$ ,  $n=0-8$ , в которых образуются исключительно геминально замещенные соединения [51]. В выбранных примерах химические сдвиги для атомов фосфора с двумя одинаковыми заместителями, т. е. для  $\text{PX}_2$  и  $\text{PY}_2$ , сильно различаются, а величина химического сдвига смешанно-замещенных атомов фосфора ( $\text{PXY}$ ) всегда лежит между этими значениями (но не посередине). В случае амидохлорфосфазенов, у которых сдвиги при переходе от  $\text{PX}_2$  к  $\text{PY}_2$  меняются незначительно (см. табл. 1), значения  $\delta_p$  для  $\text{PXY}$  иногда не попадают между этими значениями [13, 22]. Таким образом, и для циклофосфазенов подтверждается тот известный для других соединений фосфора факт, что зависимость химического сдвига фосфора от вкладов заместителей не является аддитивной. Поэтому больше не предпринимаются попытки создать систему инкрементов для эмпирического расчета химических сдвигов подобно системам, существующим для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Отмеченная в работе [72] закономерность, что химический сдвиг смешанно-замещенных атомов фосфора чаще всегомещен в сторону слабого поля по сравнению со средним значением, наблюдается также и для циклофосфазенов (табл. 2 и 3).

Влияние на  $\delta_p$  заместителей, находящихся на других атомах фосфора, также видно из данных, приведенных в табл. 2 и 3. Изменение  $\delta_p$  в случае одинакового непосредственного окружения фосфора составляет несколько м. д., причем не наблюдается четко выраженной закономерности. Известно, что длина связей и углы между ними в циклофосфазенах довольно сильно меняются с введением заместителей. Изменение геометрии окружения фосфора может в какой-то степени быть ответственно за изменение  $\delta_p$ . Недавно была сделана попытка [74] рассчитать из инкрементов сдвигов заместителей химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  для ряда геминально дизамещенных тетрахлорциклотрифосфазенов. Очень хорошие результаты были получены для диалкилпроизводных, вероятно потому, что изменения химических сдвигов в этой группе невелики. В случае смешанных алкилгалогензамещенных соединений наблюдаются за-

метные отклонения, если не вводить специальных поправок. В случае *пара*-замещенных моноарилфосфазенов автор [74] обнаружил хорошую корреляцию с  $\sigma$ -параметрами Гаммета.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ $^{15}\text{N}$

Данные о химических сдвигах для эндоциклических атомов азота были опубликованы нами для циклофосфазенов, меченых  $^{15}\text{N}$  [20–23, 28, 30, 35, 55]. Кроме этих данных в литературе имеются только результаты Масона с сотр. [19], которые использовали метод ЯМР-спектроскопии широких линий на ядрах  $^{15}\text{N}$ . Эти результаты не точны, так как получены в различных условиях (без растворителя, в расплаве, в различных растворителях), и, кроме того, ширина линий лежит в пределах 165–700 Гц. Детальный анализ химического сдвига азота возможен только при применении спектроскопии ЯМР  $^{15}\text{N}$ .

Таблица 4

Химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  (в м. д. относительно нитрометана) для циклофосфазенов с одними и теми же заместителями и различным размером цикла

Соединение	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
$(^{15}\text{NPMe}_2)_n$	—319,5	—300,0	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{NH}_2)_2)_n$	—298,3*	—	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{NHMe})_2)_n$	—315,1	—	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{NHEt})_2)_n$	—312,4	—306,7	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_n$	—320,8	—314,8	—317,0	—317,6
$(^{15}\text{NP}(\text{NEt}_2)_2)_n$	—316,3	—	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{OMe})_2)_n$	—317,8	—313,7	—318,9	—320,0
$(^{15}\text{NP}(\text{OEt})_2)_n$	—314,3	—	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{OPh})_2)_n$	—305,9	—302,5	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{SEt})_2)_n$	—284,2	—270	—	—
$(^{15}\text{NP}(\text{SPh})_2)_n$	—285,0	—	—	—
$(^{15}\text{NPF}_2)_n$	—314,5	—314,4	—322,8	—
$(^{15}\text{NPCl}_2)_n$	—258,8	—248,0	—253,1	—253,3
$(^{15}\text{NPBr}_2)_n$	—240,1	—230,8	—	—

\* Раствор в воде; в остальных случаях — раствор в  $\text{CDCl}_3$ .

В табл. 4 приведены химические сдвиги азота для циклофосфазенов с одними и теми же заместителями, которые были нами получены при исследовании эндоциклически меченых  $^{15}\text{N}$ -соединений. Измерения проводились для растворов соединений в  $\text{CDCl}_3$ ; на исключение будет указано отдельно.

Масон и сотр. [19] получили следующий ряд влияния заместителей у атомов фосфора на химический сдвиг азота:



Эта последовательность не совпадает ни с той, которая наблюдается для химического сдвига  $^{31}\text{P}$ , ни с обратной. Авторы [19] попытались дать полуэмпирическое объяснение химическим сдвигам фосфора и азота; они сумели установить некоторую корреляцию, сравнивая парамагнитные вклады системы атом — лиганд для случаев фосфора и азота, т. е. те вклады, которые включают диамагнитную составляющую лигантов [75].

При рассмотрении химического сдвига азота бросается в глаза практическое отсутствие различия в  $\delta_{\text{N}}$  для разных атомов заместителей у фосфора, относящихся ко второму периоду. Например, в ряду циклотрифосфазенов при переходе от алкилфосфазена к фториду  $\delta_{\text{N}}$  меняется только на 5 м. д. Этот факт тем более удивителен, что основность уломя-

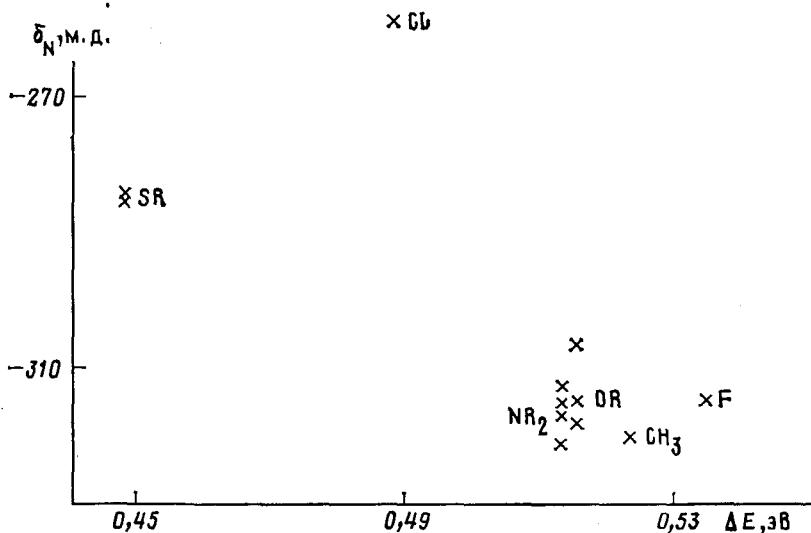


Рис. 3. Зависимость химического сдвига  $^{15}\text{N}$  от вычисленного значения  $\Delta E$  для циклофосфазенов типа  $(^{15}\text{NPR}_2)_3$

нутых фосфазенов сильно различается [76], а центры основности находятся как раз у рассматриваемых атомов азота в кольце. Очевидно, непосредственная связь между основностью и химическим сдвигом азота отсутствует.

Для фосфазенов с заместителями — элементами одной и той же группы химический сдвиг  $^{15}\text{N}$  сильно меняется. Так например, в циклотрифосфазенах при переходе от фторида к бромиду химический сдвиг увеличивается на 74,4 м. д., а в циклотетрафосфазенах на 83,6 м. д. Для объяснения этих изменений уже нельзя считать  $\Delta E$  постоянным в ряду похожих соединений, поскольку узловые плоскости  $\pi$ -орбиталей или несвязывающих  $p$ -орбиталей проходят через ядро  $^{15}\text{N}$  или вблизи него [35]. Такие орбитали оказывают большое влияние на экранирование ядра [77]. Подобно тому, как были интерпретированы химические сдвиги  $^{17}\text{O}$  в работе [78], за меру  $\Delta E$  принималась разность энергий низшей свободной и высшей занятой орбиталей, на которых в основном локализованы  $\pi$ -электроны азота:

$$\Delta E = \varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_{\text{VMO}}$$

Взаимосвязь между  $\delta_N$  и  $\Delta E$  представлена на рис. 3. Небольшое изменение  $\delta_N$  в случае заместителей — элементов второго периода соответствует небольшому изменению  $\Delta E$ , а сильное изменение  $\delta_N$  внутри групп соответствует также сильному изменению  $\Delta E$ . Однако значение  $\Delta E$  для тиоэфиров меньше, чем ожидаемое на основании смещения  $\delta_N$  в сторону сильного поля относительно хлорида. Это отклонение может быть вызвано довольно большим участием орбиталей серы в ВЗМО.

Химический сдвиг  $^{15}\text{N}$  в спектре ЯМР циклотетрафосфазенов смешен по сравнению со спектром циклотрифосфазенов в сторону слабого поля. Причиной этого является, вероятно, изменение структуры молекулы на непланарную, на что указывают одинаковые значения химического сдвига для соединений  $(^{15}\text{NPF}_2)_3$  и  $(^{15}\text{NPF}_2)_4$ . Химический сдвиг  $^{15}\text{N}$  для пентамерных циклофосфазенов смешен по сравнению со спектром тетramerных циклофосфазенов в сторону сильного поля. Это можно объяснить тем, что при переходе от  $(\text{NPR}_2)_4$  к  $(\text{NPR}_2)_5$  величина  $\Delta E$  должна изменяться только незначительно, в то время как значение  $Q_{\text{PN}}$  должно уменьшаться, что находится в согласии с изменением химического сдвига  $^{31}\text{P}$ . При расчете параметрического вклада в случае  $^{15}\text{N}$  учитываются те же значения  $Q_{\text{PN}}$ , как и для  $^{31}\text{P}$ , и поэтому указанная аналогия в данных случаях понятна. При дальнейшем увеличении размера цикла  $\delta_N$

Таблица 5

Химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  (в м. д.) фениламидохлорциклотрифосфазенов [22]

Соединение	$\text{PCl}_2-\text{N}-\text{PCl}_2$	$\text{PCl}_2-\text{N}-\text{PClNHPh}$	$\text{PCl}_2-\text{N}-\text{P}(\text{NHPH})_2$
$^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	-258,8	—	—
$^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NHPH}$	-256,3	-268,1	—
$^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPH})_2^*$	-255,1	—	-279,1
Среднее значение	-256,7	—	—

\* Геминальное замещение.

Таблица 6

Химический сдвиг  $^{15}\text{N}$  (в м. д.) фениламидохлорциклотетрафосфазенов [23]

Соединение	$\text{PCl}_2-\text{N}-\text{PCl}_2$	$\text{PCl}_2-\text{N}-\text{PClNHPh}$	$\text{PClNHPh}-\text{N}-\text{PClNHPh}$
$^{15}\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	-248,0	—	—
$^{15}\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_7\text{NHPH}$	-246,7	-260,1	—
$6,8\text{-}^{15}\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHPH})_2$	-244,5	-259,2	-275,5
$4,8\text{-}^{15}\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHPH})_2$	—	-259,2*	—
Среднее значение	-246,4	-259,5	—

\* Раствор в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

незначительно смещается в сторону сильного поля и, вероятно, приближается к предельному значению [55].

Смешанно-замещенные циклофосфазены с одинаковыми заместителями на соседних с атомом азота атомах фосфора характеризуются химическим сдвигом  $^{15}\text{N}$ , значения которого практически не зависят от заместителей у атомов фосфора, удаленных от атома азота в цикле. В этом случае наблюдается более простая картина, чем для спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Значение  $\delta_{\text{N}}$  для фениламидоциклотри- и -циклотетрафосфазенов приведены для примера в табл. 5 и 6.

Значения  $\delta_{\text{N}}$  при одном и том же размере цикла зависят в основном от природы заместителей на соседних атомах фосфора. Соблюдается довольно хорошая линейная зависимость между  $\delta_{\text{N}}$  и степенью замещения, независимо от того, является ли замещение геминальным или негеминальным. Как легко можно проверить, значения сдвига, приведенные в средних столбцах табл. 5 и 6, примерно равны арифметическим средним значений крайних столбцов. Такая же зависимость наблюдается и для линейных фосфазенов; так например, в ряду соединений  $(\text{EtO})_n\text{Cl}_{3-n}\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_m\text{Cl}_{2-m}$ , где  $n=0-3$ ,  $m=0$  или  $n=3$ ,  $m=1, 2$ , при постепенном замещении хлора эфирными группами происходит равномерное смещение положения  $\delta_{\text{N}}$  в сторону сильного поля [79]. Аддитивность влияния заместителей на химический сдвиг азота имеет место и для всех других исследованных нами циклофосфазенов:  $^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{F}_2$  [21],  $^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SEt})_2$  [20, 21],  $^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPH})_2$  и  $^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2 \cdot (\text{SPH})_4$  [20],  $^{15}\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_4(\text{SEt})_4$  [20] и  $^{15}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$  [21].

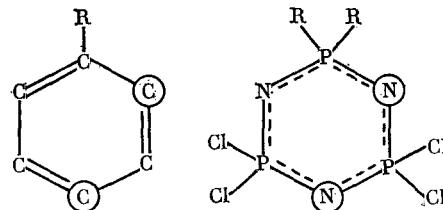
Влияние на  $\delta_{\text{N}}$  заместителей у тех атомов фосфора, которые не являются соседними по отношению к рассматриваемому атому азота, незначительно во всех исследованных случаях. Электронное строение циклофосфазенов четко отличается от делокализованной ароматической системы связи циклических органических соединений (табл. 7). Для монозамещенных бензолов во многих случаях наблюдается заметное влияние заместителей на химический сдвиг ЯМР  $^{13}\text{C}$  для атомов, находящихся как в орто-, так и в пара-положении (передача влияния заместителя через циклическую делокализованную систему π-электронов), в то время как для геминально дизамещенных циклотрифосфазенов наблюдается сильное влияние только на соседний атом азота. Отсутствие заметного дальнего влияния свидетельствует против циклической делокализации π-электронов в циклофосфазенах (см. также [22]).

#### IV. КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $^{31}\text{P}-^{15}\text{N}$

В последние годы были определены константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{PN}}$  для отдельных соединений, а также для ряда классов соединений (в основном для фосфорорганических соединений); при этом использовались как обогащенные  $^{15}\text{N}$  материалы, так и соединения с естественным распределением изотопов [81–90]. Определенные нами константы взаимодействия  $^1J_{\text{PN}}$  получены для меченых  $^{15}\text{N}$  циклофосфазенов [20–23, 27, 28, 30, 35, 55]. В табл. 8 сопоставлены константы взаимодействия для разных циклофосфазенов с одними и теми же заместителями.

Таблица 7

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  монозамещенных бензолов [80] и химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  геминально дизамещенных циклотрифосфазенов [21]



R	$\delta_{\text{C}}$	$\Delta\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{N}}$	$\Delta\delta_{\text{N}}$	$\Delta\delta_{\text{N}}/nR$
o-Положение					
Cl	128,9	0	-258,0	0	0
F	115,1	-13,8	-286,9	-28,1	-14,05
NH <sub>2</sub>	115,5	-13,4	-272,8	-14,4	-7,05
SEt	129,2	0,3	-270,0	-12,1	-6,05
n-Положение					
Cl	126,6	0	-258,8	0	0
F	124,1	-2,5	-259,8	-4,0	-0,5
NH <sub>2</sub>	118,5	-8,1	-255,5	3,3	1,65
SEt	125,9	-0,7	-255,9	2,9	1,45

Таблица 8

Константы взаимодействия  $^1J_{\text{PN}}$  (в Гц) для циклофосфазенов с одними и теми же заместителями и различным размером цикла \*

Соединение	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
$(^{15}\text{NPMe}_2)_n$	-26,4	-23,8	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$	1,6**	—	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$	-7,7	—	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{NHEt})_2]_n$	-7,8	5,5	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{NHPH})_2]_n$	-6,6	—	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_n$	-7,5	14,2	19,4	29,3
$[^{15}\text{NP}(\text{NET}_2)_2]_n$	-6,1	—	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$	7,5	32,7	39,0	41,5
$[^{15}\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$	6,4	—	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	7,1	37,5	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{SEt})_2]_n$	-51,0	-34,0	—	—
$[^{15}\text{NP}(\text{SPh})_2]_n$	-53,3	—	—	—
$(^{15}\text{NPF}_2)_n$	24,9	68,8	71,8	—
$(^{15}\text{NPCL}_2)_n$	-31,7	-6,9	-3,0	-2,0
$(^{15}\text{NPBr}_2)_n$	-55,8	-35,5	—	—

\* Знаки констант не были определены экспериментально.

\*\* Для такого малого значения константы невозможно предсказать знак.

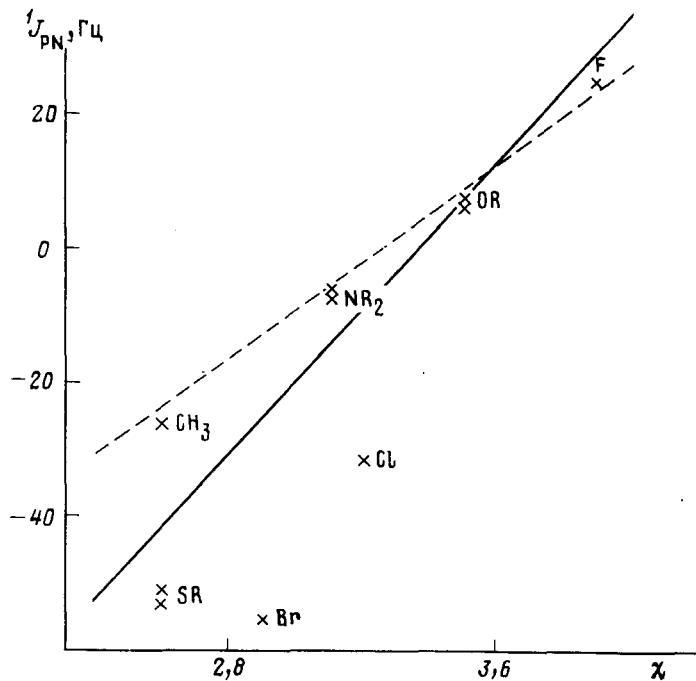


Рис. 4. Корреляция между константой взаимодействия  $^1J_{PN}$  для соединений типа  $(^{15}NPR_2)_3$  и электроотрицательностью атомов заместителей  $\chi$ ; коэффициент корреляции  $r=0,83$  (сплошная линия) и  $r=0,99$  (пунктирная линия)

Оказалось, что абсолютные значения констант взаимодействия  $^1J_{PN}$  не коррелируют ни с параметрами Р–N-связи, ни с параметрами заместителей. Чтобы объяснить наблюдаемые изменения  $^1J_{PN}$  в зависимости от положения в таблице Менделеева заместителей, непосредственно связанных с рассматриваемым атомом фосфора, необходимо было принять, что при возрастании порядкового номера атома заместителя в периоде и в группе знак  $^1J_{PN}$  меняется на обратный. Из литературы [90–92] известно, что значение  $^1J_{PN}$  может быть как положительным, так и отрицательным. Изменение знака происходит, вероятно, в рамках одного класса соединений. Так как в большинстве случаев невозможно было определить экспериментально знак константы взаимодействия для циклофосфазенов, то эти знаки были выбраны таким образом, чтобы изменения  $^1J_{PN}$  имели разумные значения (см. табл. 8). Правомерность такого подхода подтверждается результатами, полученными для геминально дизамещенных циклотрифосфазенов [21] и для эндоциклически меченных  $^{15}N$  фениламидохлорциклотетрафосфазенов [23] (см. ниже).

Полученные таким образом константы взаимодействия удовлетворительно коррелируют с электроотрицательностью атомов заместителей, непосредственно связанных с фосфором, что видно на примере циклотрифосфазенов (рис. 4). Коэффициент корреляции составляет 0,83; улучшенная корреляция ( $r=0,991$ ) может быть получена, если рассматривать только заместители — элементы второго периода. В ряду циклотетрафосфазенов обнаруживаются такие же соотношения [28]. Установленная корреляция констант взаимодействия  $^1J_{PN}$  с электроотрицательностью атомов заместителей соответствует ожидаемой, так как структура системы связей Р–N в циклофосфазенах в сильной степени зависит от природы заместителей.

Кроме того, из табл. 8 видно, что значение  $^1J_{PN}$  увеличивается с увеличением размера цикла, если рассматривать циклофосфазены с одинаковыми заместителями, причем в большинстве случаев наибольшее изменение наблюдается при переходе от тримерных к тетramerным фосфазенам.

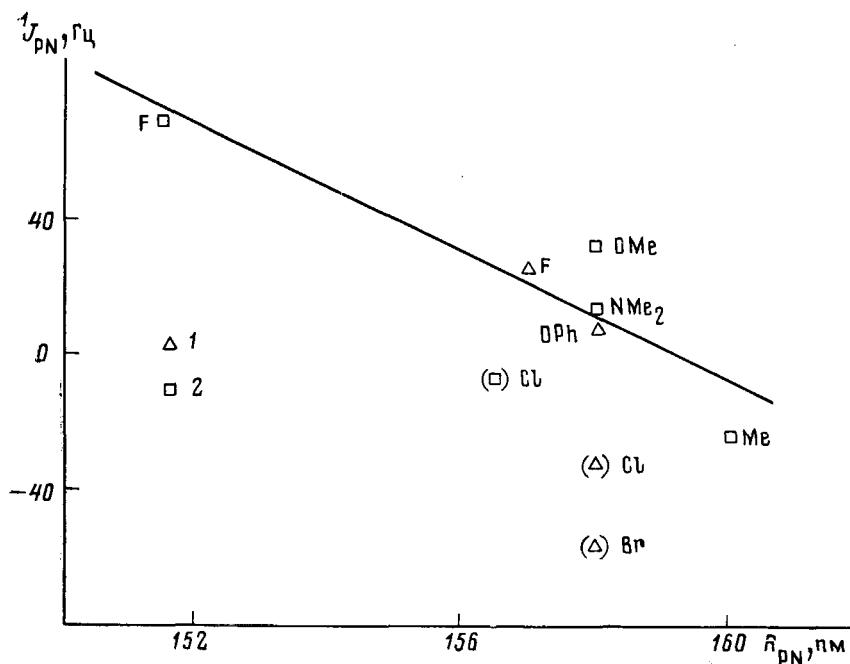


Рис. 5. Корреляция между  ${}^1J_{PN}$  и длиной связи P—N ( $R_{PN}$ ) для циклотрифосфазенов (1) и циклотетрафосфазенов (2). Сплошная линия отвечает коэффициенту корреляции  $r=0,91$

На приведенных ниже примерах можно увидеть, что существует линейная корреляция между константой взаимодействия P—N и другими экспериментальными данными для молекул. При сравнении  ${}^1J_{PN}$  и длины связи P—N для циклотри- и циклотетрафосфазенов (рис. 5) опять бросается в глаза, что хорошая корреляция наблюдается в том случае, если учесть только заместители, у которых атомы, связанные с фосфором, есть элементы второго периода. Некоторый разброс точек вокруг линии регрессии можно в какой-то мере объяснить тем, что, с одной стороны, значения длин связей даны только с точностью до 0,5 пм или даже 1 пм (в основном литературные данные взяты из работ 60-х годов), и, с другой стороны, тем, что при переходе от твердого тела к раствору длина связи может несколько изменяться.

Значение  ${}^1J_{PN}$  циклофосфазенов оказывается в данном случае чрезвычайно чувствительным к изменению длины связи P—N: при изменении  $d_{PN}$  от 151 пм в  $N_4P_4F_8$  до 160 пм в  $N_4P_4Me_8$  константа взаимодействия P—N изменяется от +68,8 Гц до -23,8 Гц. По сравнению с этим константа взаимодействия  ${}^1J_{CC}$  при сильном изменении длины связи C—C при переходе от этана (153 пм) к этилену (134 пм) и к ацетилену (121 пм) меняется относительно мало — от 34,6 Гц [94] до 67,6 Гц [95] и 171,5 Гц [95].

При сопоставлении констант взаимодействия P—N с частотами антисимметричных валентных колебаний, полученными из ИК-спектров, обнаруживается очень хорошая корреляция для заместителей, у которых с фосфором связан элемент второго периода (рис. 6). Для других заместителей обнаруживается заметное отклонение от этой зависимости; однако, как видно из рис. 6, для них тоже можно обнаружить некоторые закономерности (что показано пунктирными линиями, соединяющими точки для заместителей — элементов третьего периода и для галогенов).

Как обнаружено авторами работы [93] на примере пиридина и иона пиридиния, свободная электронная пара, локализованная на атоме азота, оказывает влияние на константу взаимодействия  ${}^1J_{NC}$ . Так как в циклофосфазенах свободная электронная пара, локализованная на атоме азота, является ответственной за их основные свойства, то должна была

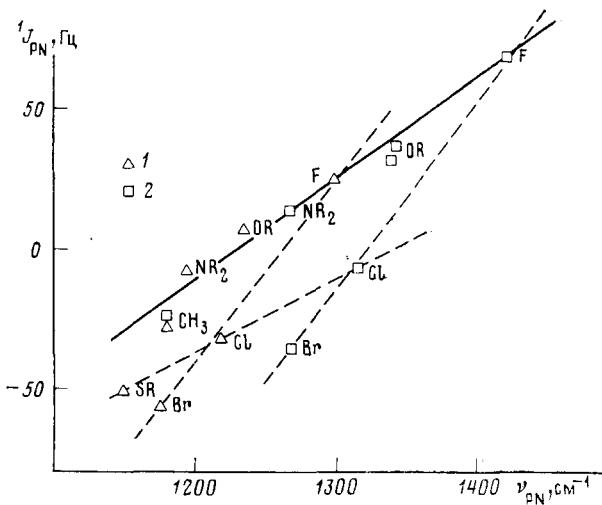


Рис. 6. Корреляция между  ${}^1J_{PN}$  и частотой антисимметричных валентных колебаний для циклотрифосфазенов (1) и циклотетрафосфазенов (2); во всех случаях коэффициент корреляции  $r=0,87$

бы существовать непосредственная связь между  ${}^1J_{PN}$  и основностью соответствующих соединений. На самом деле такая взаимосвязь наблюдается только в пределах одного периода. Увеличение основности циклофосфазенов [76] соответствует уменьшению константы взаимодействия Р—Н.

С целью качественной интерпретации констант взаимодействия были проведены квантовохимические модельные расчеты методом ППДП/2. Константа непрямого спин-спинового взаимодействия определяется тремя вкладами: Ферми-контактным вкладом ( $FC$ ), орбитальным вкладом ( $OD$ ) и спин-дипольным вкладом ( $SD$ ). Два последних вклада в случае взаимодействия через одну связь намного меньше Ферми-контактного взаимодействия, поэтому оказывается возможным рассмотрение только  $FC$ -вклада. Наши расчеты действительно показали, что  $FC$ -вклад на два порядка больше, чем остальные; это подтверждается и данными ряда других авторов. Так например, обнаружена [83, 84] линейная корреляция между экспериментально найденными константами взаимодействия и  $FC$ -вкладами, рассчитанными также по методу ППДП/2 с применением теории конечных возмущений. В то же время авторы работы [96], применяя метод ЧПДП, нашли, что, хотя  $SD$ -вклад остается небольшим, однако орбитальный  $OD$ -вклад играет заметную роль, особенно в том случае, когда требуется получить абсолютные значения константы взаимодействия.

Выражение для  $FC$ -вклада, согласно Поплу, в приближении  $\Delta E$  имеет вид:

$$J_{AB}^{FC} = \frac{32}{9} \pi \hbar \gamma_A \gamma_B \beta^2 ({}^3\Delta E)^{-1} \langle s_A | \delta(r_A) | s_A \rangle \langle s_B | \delta(r_B) | s_B \rangle p_{s_A s_B}^2 \quad (4)$$

где  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  — гиromагнитные отношения взаимодействующих ядер,  $\beta$  — магнетон Бора,  ${}^3\Delta E$  — «усредненная энергия триплетного возбуждения»,  $\langle s | \delta(r) | s \rangle$  — ожидаемая величина функции  $2s$  или  $3s$  в месте нахождения ядра,  $p_{s_A s_B}$  — порядок  $s$ -связи. Принимая

$$K_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar \gamma_A \gamma_B} J_{AB} \quad (5)$$

можно получить условную константу взаимодействия  $K_{AB}$ :

$$K_{AB}^{FC} = \frac{64}{9} \pi^2 \beta^2 ({}^3\Delta E)^{-1} \langle s_A | \delta(r_A) | s_A \rangle \langle s_B | \delta(r_B) | s_B \rangle p_{s_A s_B}^2 \quad (6)$$

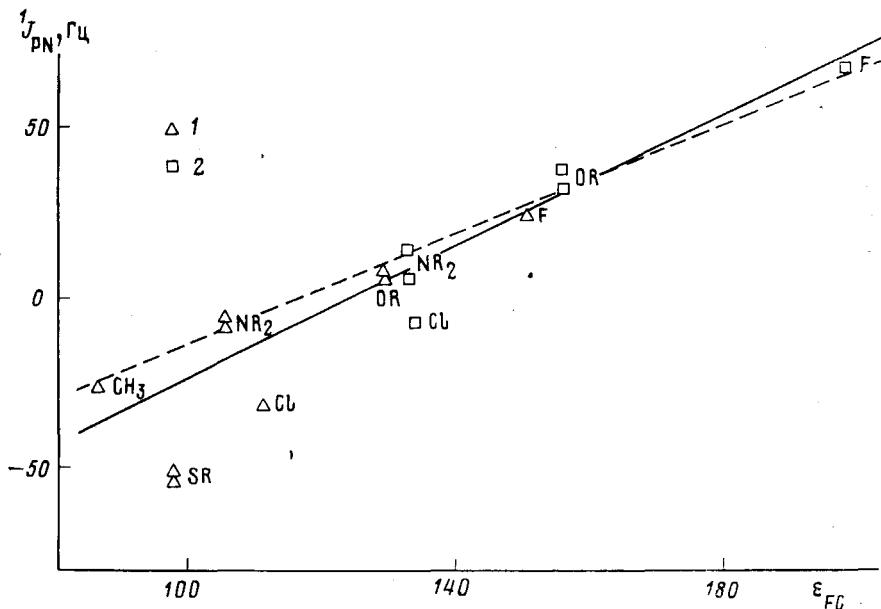


Рис. 7. Корреляция между  ${}^1J_{PN}$  и вкладом Ферми-контактного взаимодействия  $\varepsilon_{FC}$  для циклотрифосфазенов (1) и циклотетрафосфазенов (2); коэффициенты корреляции  $r=0,90$  (сплошная линия) и  $r=0,990$  (пунктирная линия)

Если предположить, что  $\Delta E$  и ожидаемые величины  $s$ -функции не меняются, то интерпретация экспериментальных констант взаимодействия сводится к сравнению их со значением квадрата порядка  $s$ -связи.

При рассмотрении экспериментальных констант взаимодействия  ${}^1J_{PN}$  как функции рассчитанных  $FC$ -вкладов совместно для циклопри- и циклотетрафосфазенов получается зависимость в виде линии регрессии (рис. 7). Для соединений с заместителями — элементами второго периода получен очень хороший коэффициент корреляции, равный 0,990. Включение в рассмотрение соединений с заместителями — элементами третьего периода приводит к заметному ухудшению корреляции.

Примененный нами способ расчета не позволяет обнаружить изменение знака константы взаимодействия. Методы квантовохимического расчета, примененные в работах [83] и [96], приводят к разным знакам  ${}^1J_{PN}$ . Однако найденные в [83, 96] изменения знаков констант взаимодействия обусловлены значительными различиями в структурах рассматриваемых соединений. Авторы работы [90] нашли, что значение  ${}^1J_{PN}$  сильно зависит от координационного числа и, таким образом, от системы связи атома фосфора, участвующего во взаимодействии. Эти наблюдения были подтверждены в дальнейшем. В более поздней работе [96], посвященной интерпретации известных к тому времени констант взаимодействия  ${}^1J_{PN}$ , были сделаны некоторые уточнения: для константы взаимодействия с трехкоординированным фосфором был найден положительный знак, причем электроотрицательные заместители при взаимодействующих атомах Р или N повышают плотность  $s$ -электронов на ядрах и, таким образом, увеличивают константу взаимодействия. В случае четырехкоординированного фосфора часто наблюдаются отрицательные значения констант взаимодействия. При этом решающим фактором, определяющим знак константы, становится  $s$ -характер свободной электронной пары у атома азота.

В циклофосфазенах с одинаковым размером цикла не наблюдается сильного изменения геометрии при изменении природы заместителя; исключение составляет фторид тетрамера, имеющий в отличие от других циклотетрафосфазенов плоскую структуру кольца. Сильное изменение констант взаимодействия при переходе от  $({}^{15}NPF_2)_3$ , для которого  $J_{PN}=+24,9$  Гц, к  $({}^{15}NPBr_2)_3$  с  $J_{PN}=-55,8$  Гц, должно быть, вызвано различ-

Таблица 9

Константы взаимодействия  ${}^1J_{PN}$  (в Гц) \* для соединений вида  
 ${}^{15}N_3P_3Cl_{6-n}(SPh)_n$ , где  $n=0, 2, 4, 6$

Соединение	Тип P—N-связи **			
	I	II	III	IV
$N_3P_3Cl_8$	-31,7	—	—	—
$N_3P_3Cl_4(SPPh)_2$	-33,7	-39,4	-50,6	—
$N_3P_3Cl_2(SPPh)_4$	—	-39,7	-50,9	-53,5
$N_3P_3(SPPh)_6$	—	—	—	-53,3
Среднее значение	-32,7	-39,55	-50,75	-53,4

\* Знаки констант не были определены экспериментально.

\*\* Типы P—N-связи I, II, III и IV отвечают выделенным связям P—N во фрагментах  $Cl_3P—N—PCl_3$ ,  $Cl_2P—NP(SPPh)_2$ ,  $Cl_2PN—P(SPPh)_2$  и  $(PhS)_2P—N—P(SPPh)_2$  соответственно.

Таблица 10

Константы взаимодействия  ${}^1J_{PN}$  (в Гц) фениламидохлорциклотетрафосфазенов, меченные эндоциклически  ${}^{15}N$

Соединение	Тип P—N-связи *			
	I	II	III	IV
$N_4P_4Cl_8$	-6,9	—	—	—
$N_4P_4Cl_7NPh$	-6,2; -7,0	-2,9	5,7	—
$6,8-N_4P_4Cl_6(NPh)_2$	-8,6	-3,0	8,0	6,7
$4,8-N_4P_4Cl_6(NPh)_2$	—	-3,5	6,6	—
Среднее значение	-7,2	-3,1	6,8	6,7

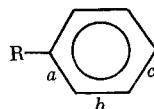
\* Типы P—N-связи I, II, III и IV отвечают выделенным связям P—N во фрагментах  $Cl_2P—N—PCl_3$ ,  $Cl_2P—NPCl(NPh)$ ,  $Cl_2PN—PCl(NPh)$  и  $(PhNH)ClP—N—PCl(NPh)$  соответственно.

ной электроотрицательностью заместителей при атомах фосфора, см. рис. 4.

В табл. 9 и 10 на примере фенилтиохлорциклотрифосфазенов [20] и фениламидохлорциклотетрафосфазенов [16] показано влияние природы заместителей на константы взаимодействия  ${}^1J_{PN}$ . Значения  ${}^1J_{PN}$  в первую очередь зависят от природы заместителей при атоме фосфора, участвующем в рассматриваемом взаимодействии P—N, и только затем от заместителей при другом атоме фосфора, связанном с данным атомом азота. Из табл. 9 и 10 видно, что различия между константами взаимодействия связей типов II и III гораздо больше, чем между I и II или III и IV, причем различия констант для связей одного типа незначительны.

Обнаруженное влияние природы заместителей на  ${}^1J_{PN}$  позволило нам подтвердить изменение знака  ${}^1J_{PN}$  на примере геминального дифторида  ${}^{15}N_3P_3Cl_4F_2$  [21]. В случае фениламидохлорциклотетрафосфазенов даже удалось путем моделирования спектров высшего порядка непосредственно определить относительный знак  ${}^1J_{PN}$  в предположении, что значение  ${}^2J_{PP}$  положительно. Таким образом, предложенные нами в табл. 8 знаки оказываются действительно оправданными.

Представляет интерес сравнить влияние заместителей на константу взаимодействия  ${}^1J_{PN}$  в циклофосфазенах с их влиянием на константу взаимодействия  ${}^1J_{CC}$  в монозамещенных производных бензола. Авторы работы [97] определили значения  ${}^1J_{CC}$  для связей C—C, занимающих различное положение в молекуле (см. схему) для более чем 30 различных производных бензола.



По их данным, максимальные изменения констант взаимодействия C—C для связи *a* достигают 21,3 Гц при переходе от  $R=F$  к  $R=SiH_3$ , для связи *b* — до 4,7 Гц при переходе от  $R=NHMe$  к  $R=I$  и для связи *c* изме-

нение равно 1,9 Гц при переходе от R=NCS к R=CHNOH. Значение константы взаимодействия  $^1J_{\text{cc}}$  зависит от электроотрицательности атома заместителя, связанного с атомом углерода [96]. Таким образом, наблюдается глубокая аналогия между закономерностями изменения  $^1J_{\text{PN}}$  геминально дизамещенных циклотрифосфазенов [21] и  $^1J_{\text{cc}}$  монозамещенных производных бензола. Влияние отдаленных заместителей на константу взаимодействия в соединениях с циклическими делокализованными  $\pi$ -системами мало, в отличие от этого влияния на химический сдвиг сигнала  $^{13}\text{C}$ .

Отметим, что эндоциклические константы взаимодействия  $^3J_{\text{PN}}$  пре-небрежимо малы; экзоциклические константы  $^3J_{\text{PN}}$  амидоциклофосфазенов [22, 23] рассматриваться здесь не будут.

## V. КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $^{31}\text{P}$ — $^{31}\text{P}$

Впервые константы взаимодействия  $^2J_{\text{PP}}$  были определены для фторхлорциклотрифосфазенов [10, 11]. Во многих случаях определение  $^2J_{\text{PP}}$  осложнялось дополнительными взаимодействиями ядер  $^{31}\text{P}$  с другими магнитными ядрами, прежде всего с протонами. Возникновение метода протонной связки ядер  $^{31}\text{P}$  явилось важным шагом как для определения констант взаимодействия, так и для точного определения значений  $\delta_p$ . В литературе приводится большое количество таких констант для циклотрифосфазенов. Для циклотетрафосфазенов количество этих данных значительно меньше, так как для определения  $^2J_{\text{PP}}$  часто необходимо проводить модельные расчеты спектров. Эти константы были определены для некоторых тетрамерных тиоэфиров [16, 37, 51, 98], эфиров [99] и амидов [13, 23, 100, 101].

На основании анализа экспериментальных констант взаимодействия P—P для циклотрифосфазенов Файннер [102] пришел к выводу, что  $^2J_{\text{PP}}$  зависит практически только от природы заместителей, расположенных около участвующих во взаимодействии атомов фосфора, но не зависит от заместителей при третьем атоме фосфора. Файннер предложил формулу, по которой для любого циклотрифосфазена можно приблизительно рассчитать константы взаимодействия P—P (в Гц):

$$^2J_{\text{PP}} = (\lambda_A + \lambda_B) (\lambda_C + \lambda_D) \quad (7)$$

При этом  $\lambda_A - \lambda_D$  представляют собой специально подобранные параметры для заместителей при взаимодействующих атомах фосфора. Значения  $\lambda$  находятся в хорошей линейной корреляции с электроотрицательностью тех атомов заместителей, которые непосредственно связаны с фосфором. По формуле Файнера во многих случаях удается предсказать с достаточной точностью константы взаимодействия  $^2J_{\text{PP}}$  или дополнить набор значений  $\lambda$  для других заместителей [103–105]. Проведенное нами детальное исследование значений  $^2J_{\text{PP}}$  для разнозамещенных этилтиохлорциклотрифосфазенов показало, что формула Файнера не во всех случаях приводит к правильным предсказаниям (табл. 11). Иногда значения  $^2J_{\text{PP}}$  для одинаковой комбинации взаимодействующих ядер сильно отличаются друг от друга. Судя по средним значениям, приведенным в табл. 11, по мере роста числа групп SEt, замещающих хлор, значение  $^2J_{\text{PP}}$  проходит через минимум. Для этого явления затруднительно найти удовлетворительное объяснение. Поэтому мы предполагаем, что в этом ряду по достижении минимума знак  $^2J_{\text{PP}}$  меняется на обратный. Формула Файнера не может отразить отмеченную выше закономерность.

В случае замещенных 2,2,6,6-тетраэтилтиоциклотетрафосфазенов [16] изменение знака  $^2J_{\text{PP}}$  также должно иметь место (табл. 12). Действительно, для 2,2-диэтилтиохлорциклотетрафосфазена путем модельного расчета спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  были получены разные знаки для константы взаимодействия P—P [51]. Ход изменения средних значений  $^2J_{\text{PP}}$  в зависимости от степени замещения для соединений вида  $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_{8-n}(\text{SEt})_n$  и  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{SEt})_n$  показан на рис. 8. Кривые для  $^2J_{\text{PP}}$  соединений тримерного и тетрамерного рядов проходят параллельно, если предположить,

Таблица 11

Константы взаимодействия  $|^2J_{pp}|$  (в Гц) для этилтиохлорциклогексофосфазенов

Соединение	Взаимодействующие ядра в фрагментах				
	PCl <sub>2</sub> , PCl <sub>2</sub>	PCl <sub>2</sub> , PClSEt	PCl <sub>2</sub> , P(SEt) <sub>2</sub>	PClSEt, P(SEt) <sub>2</sub>	P(SEt) <sub>2</sub> , P(SEt) <sub>2</sub>
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub>	50*	—	—	—	—
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> SEt	—	32,9	—	—	—
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (SEt) <sub>2</sub>	54,7*	—	5,0	—	—
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (SEt) <sub>3</sub>	—	17,3	3,5	14,1	—
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (SEt) <sub>4</sub>	—	—	5,2	—	17,8*
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl(SEt) <sub>5</sub>	—	—	—	9,9	—
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (SEt) <sub>6</sub>	—	—	—	—	14,7*
Среднее значение	52,4	25,1	4,6	12,0	16,3
Расчет по формуле (7)	51,0	27,9	4,9	2,7	0,5

\* Значения получены из спектров соединений, меченных <sup>15</sup>N.

Таблица 12

Константы взаимодействия  $|^2J_{pp}|$  для замещенных 2,2,6,6-тетраэтилтиохлорциклотетрафосфазенов

Взаимодействующие ядра в фрагментах	$ ^2J_{pp} $ , Гц	Соединение
P(SEt) <sub>2</sub> , P(SEt) <sub>2</sub>	34,6*	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>8</sub>
P(SEt) <sub>2</sub> , P(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4,0	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
То же	4,4	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
P(SEt) <sub>2</sub> , PCl <sub>2</sub>	11,8	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>
То же	11,7	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
P(SEt) <sub>2</sub> , PCIOEt	9,6	цис-N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OEt) <sub>2</sub>
То же	10,6	транс-N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OEt) <sub>2</sub>
»	10,1	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> Cl(OEt) <sub>3</sub>
P(SEt) <sub>2</sub> , P(OEt) <sub>2</sub>	18,5	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> Cl(OEt) <sub>3</sub>
То же	18,5	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> (OEt) <sub>4</sub>
P(SEt) <sub>2</sub> , P(OMe) <sub>2</sub>	20,0	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (SEt) <sub>4</sub> (OMe) <sub>4</sub>

\* Значение получено из спектра соединения, меченного <sup>15</sup>N.

что при переходе от фрагмента PCl<sub>2</sub>—N—PCl<sub>2</sub> к фрагменту P(SEt)<sub>2</sub>—N—P(SEt)<sub>2</sub> знак константы  $^2J_{pp}$  меняется. Эти константы для циклопропанофосфазенов несколько больше, чем для циклотетрафосфазенов. Такая же тенденция отмечена для амидохлорциклофосфазенов [99] и для фениксихлорциклофосфазенов [101] (см. также [106, 107]).

Почти все упомянутые до сих пор константы взаимодействия Р—Р были получены для смешанно-замещенных циклосфофазенов. Определение констант  $^2J_{pp}$  для равнозамещенных циклопропанофосфазенов (NPR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и циклотетрафосфазенов (NPR<sub>2</sub>)<sub>4</sub> возможно только в случае, если в этих соединениях присутствуют кроме фосфора другие магнитные ядра с  $I = \frac{1}{2}$ , так что получаются спектры высшего порядка, в которых отражаются искомые константы. Однако Файнери и сотр. [108] не удалось на основании протонного спектра таких соединений путем модельных расчетов спектров получить константы  $^2J_{pp}$ , так как результирующие спектры не имели достаточного разрешения.

О возможности получения констант взаимодействия Р—Р для равнозамещенных циклосфофазенов, меченных <sup>15</sup>N, мы упомянули во введении. Графический способ нахождения этих констант подробно обсуждается в работах [27, 28]. Полученные константы представлены в табл. 13, причем некоторые значения можно было получить только в приближенном виде, так как в том случае, если отношение  $|^2J_{pp}| / |^1J_{pn}|$  велико, спектры не отражают в достаточной степени искомую константу [27, 28]. Спектры высокосимметричных соединений не содержат информации об относительном знаке  $^2J_{pp}$  по сравнению с  $^1J_{pn}$ . Указанные в табл. 13 знаки выбраны в соответствии с соображениями, изложенными выше.

На рис. 9 представлена зависимость  $^2J_{pp}$  для циклопропанофосфазенов от электроотрицательности атомов заместителей; видно, что

имеется достаточно хорошая корреляция значений, причем прямая для тримерных соединений проходит выше прямой для тетramerных соединений.

Квантовохимический расчет этих констант взаимодействия согласно приближению  $\Delta E$  не приводит к удовлетворительным результатам. Расчитанные по уравнению (6) Ферми-контактные вклады для взаимодействия P-P оказались примерно на два порядка меньше, чем для P-N, в то время как экспериментально определенные константы взаимодействия  $^2J_{pp}$  и  $^1J_{pn}$  были в основном величинами одного порядка. Дополнительный учет других вкладов (OD и SD) не привел к заметному улучшению соответствия экспериментальных и расчетных данных. Приближенный метод расчета констант взаимодействия, очевидно, непригоден в случае спин-спиновых взаимодействий атомов, расположенных через две связи друг от друга.

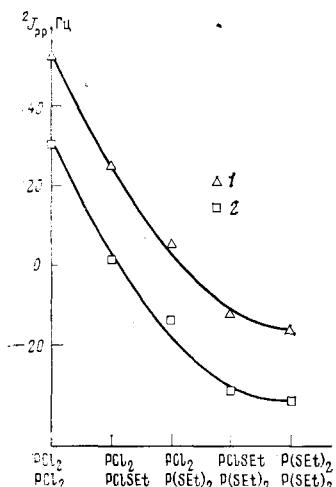


Рис. 8

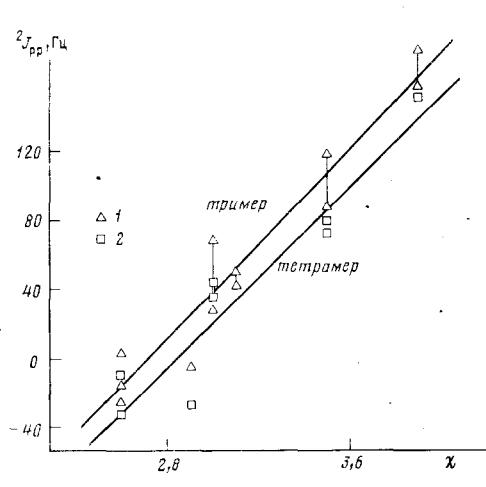


Рис. 9

Рис. 8. Константы взаимодействия  $^2J_{pp}$  для циклотрифосфазенов (1) и циклотетрафосфазенов (2) с различным числом заместителей Cl и SEt во фрагментах вида  $R_2PNPR_2$

Рис. 9. Константы взаимодействия  $^2J_{pp}$  для гексазамещенных циклотрифосфазенов (1) и октазамещенных циклотетрафосфазенов (2) в зависимости от электроотрицательности атомов заместителей

Константы взаимодействия  $^4J_{pp}$  для циклотетрафосфазенов невелики, как и можно было ожидать. Только в некоторых случаях удалось провести их определение [99, 101, 109]; значения, полученные для амидохлоридов, эфирхлоридов и эфиримидов, лежат в пределах от  $-0,7$  до  $-2,2$  Гц.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа заместителей R при атомах фосфора в циклофосфазенах на электронную структуру ( $P-N$ )<sub>n</sub>-цикла заметно влияет как на химические сдвиги  $^{31}P$  и  $^{15}N$ , так и на константы взаимодействия  $^1J_{pn}$  и  $^2J_{pp}$ . Изменение размера цикла также приводит к изменению параметров спектра ЯМР. Наблюдается корреляция между электроотрицательностью атомов заместителей и величиной  $\delta_p$ , а также константами взаимодействия  $^1J_{pn}$  и  $^2J_{pp}$ , в то время как для  $\delta_N$  такая корреляция отсутствует. Это подтверждается и расчетами по методу ППДП/2, согласно которым имеется линейная корреляция значений  $\delta_p$  с той частью парамагнитного вклада, которая зависит от распределения электронов, в то время как для  $\delta_N$  такая корреляция не прослеживается.

Рассматривая значения отдельных параметров, можно сделать ряд выводов. Химический сдвиг фосфора  $\delta_p$  непосредственно зависит от при-

Таблица 13

**Константы взаимодействия  ${}^2J_{\text{PP}}$  (в Гц) \* для гексазамещенных циклотрифосфазенов  
и октазамещенных циклотетрафосфазенов**

Соединение	$n = 3$	$n = 4$
$({}^{15}\text{NPM}_{\text{e}_2})_n$	4,4	10,7
$[{}^{15}\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$	—	—
$[{}^{15}\text{NP}(\text{NHEt}_2)]_n$	—	—
$[{}^{15}\text{NP}(\text{NHPH})_2]_n$	30—70	35—45
$[{}^{15}\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_n$	—	—
$[{}^{15}\text{NP}(\text{NEt}_2)_2]_n$	—	—
$[{}^{15}\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$	—	74,3
$[{}^{15}\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$	90—120	—
$[{}^{15}\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	—	80,6
$[{}^{15}\text{NP}(\text{SET})_2]_n$	—14,7	—31,6
$[{}^{15}\text{NP}(\text{SPh})_2]_n$	—23,5	—
$({}^{15}\text{NPF}_2)_n$	160—180	155,0
$({}^{15}\text{NPCl}_2)_n$	45—55	—
$({}^{15}\text{NPBr}_2)_n$	(—)4,8	—27,2

\* Знаки констант не были определены экспериментально.

роды заместителей, находящихся на рассматриваемом атоме фосфора. Заместители, находящиеся на других атомах фосфора, оказывают только незначительное влияние на  $\delta_p$ . Несмотря на это, невозможно с достаточной точностью рассчитать  $\delta_p$  с помощью системы инкрементов. С увеличением размера цикла значение  $\delta_p$  смещается в направлении сильного поля.

Химический сдвиг азота  $\delta_N$  зависит от природы заместителей при обоих соседних атомах фосфора, но не зависит от заместителей при более удаленных атомах фосфора. В этом смысле циклофосфазены сильно отличаются от ароматических соединений с делокализованной  $\pi$ -системой. Величина  $\delta_N$  меняется линейно со степенью замещения. При переходе от тримерных к тетрамерным фосфазенам значение  $\delta_N$  смещается в направлении слабого поля, а при дальнейшем увеличении размера цикла — в направлении сильного поля.

Константы взаимодействия  ${}^1J_{\text{PN}}$  могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Они зависят в первую очередь от природы заместителей при атомах фосфора, участвующих во взаимодействии. В меньшей степени их значение определяется влиянием заместителей при другом атоме фосфора, связанном с рассматриваемым атомом азота. Влияния заместителей при более удаленных атомах фосфора не наблюдается. С увеличением размера цикла значение  ${}^1J_{\text{PN}}$  возрастает. Существует однозначная связь между  ${}^1J_{\text{PN}}$  и длиной связи P—N, а также частотой валентных колебаний P—N. Полуэмпирические квантовохимические расчеты показывают, что имеется хорошая корреляция между экспериментально определенными константами взаимодействия и Ферми-контактными вкладами. Таким образом,  ${}^1J_{\text{PN}}$  является наиболее информативным параметром спектра ЯМР с точки зрения описания электронной системы скелета  $(\text{P—N})_n$ -циклов.

Константы взаимодействия  ${}^2J_{\text{PP}}$  могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Эти константы взаимодействия зависят в основном от природы заместителей при обоих атомах фосфора, участвующих в рассматриваемом взаимодействии, и в меньшей степени от заместителей при других атомах фосфора. С увеличением размера цикла значение  ${}^2J_{\text{PP}}$  уменьшается.

Все параметры спектра ЯМР с увеличением размера цикла стремятся к некоторым граничным значениям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Craig D. P., Paddock N. L. J. Chem. Soc., 1962, p. 4118.
2. Dewar M. J. S., Lucken E. A., Whitehead M. H. Ibid., 1960, p. 2423.
3. Armstrong D. R., Longmuir G. H., Perkins P. G. Chem. Communns., 1972, p. 464.
4. Faucher J.-P., Labarre J.-F. Phosphorus, 1974, v. 3, p. 265.
5. Faucher J.-P., Labarre J.-F., Shaw R. A. J. Mol. Struct., 1975, v. 25, p. 109.
6. Van Wazer J. R., Callis C. F., Shoolery J. N., Jones R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5715.
7. Becke-Goehring M., Koch G. Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 1188.
8. Becke-Goehring M., John K., Fluck E. Z. anorg. allgem. Chem., 1959, B. 302, S. 103.
9. Ray S. K., Shaw R. A. J. Chem. Soc., 1961, p. 872.
10. Chapman A. C., Paine D. H., Searle H. T., Smith D. R., White R. F. M. Ibid., 1961, p. 1768.
11. Heffernan M. L., White R. F. M. Ibid., 1961, p. 1382.
12. Hewlett C., Shaw R. A. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 56.
13. Keat R., Shaw R. A., Woods M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1582.
14. Allen C. W. J. Organomet. Chem., 1977, v. 125, p. 215.
15. Thomas B., Scheler H. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 342.
16. Thomas B., Grossmann G. Ibid., 1981, B. 21, S. 152.
17. Krishnamurthy S. S., Ramabrahman P., Woods M. Org. Magn. Reson., 1981, v. 15, p. 205.
18. Dhathathreyan K. S., Krishnamurthy S. S., Vasudeva Murthy A. R., Shaw R. A., Woods M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, p. 1928.
19. Mason J., Van Bronswijk W., Vinter J. G. Ibid., 1977, p. 2337.
20. Thomas B., Grossmann G. Z. anorg. allgem. Chem., 1979, B. 448, S. 107.
21. Thomas B., Grossmann G., Scheller D. Ibid., 1981, B. 480, S. 163.
22. Thomas B., John A., Grossmann G. Ibid., 1982, B. 489, S. 131.
23. Thomas B., Grossmann G., Bieger W., Porzel A. Ibid., 1983, B. 504, S. 138.
24. Krishnamurthy S. S., Sau A. C., Woods M. Adv. Inorg. Chem. Fadiochem., 1978, v. 21, p. 41.
25. Krishnamurthy S. S., Ramachandran K., Sau A. C., Sudheendra Rao M. N., Vasudeva Murthy A. R., Keat R., Shaw A. R. Phosphorus and Sulfur, 1978, v. 5, p. 117.
26. Dhathathreyan K. S., Krishnamurthy S. S., Woods M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 2151.
27. Thomas B., Grossmann G. J. Magn. Reson., 1979, v. 36, p. 333.
28. Thomas B., Grossmann G., Meyer H. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 10, p. 375.
29. Thomas B. Dissertation B, Dresden, 1982.
30. Thomas B., Seifert G., Grossmann G. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 217.
31. Thomas B., Bieger W., Grossmann G. Ibid., 1981, B. 21, S. 292.
32. Moeller T. Unpublished results, см. [69].
33. Allen C. W., Tsang F. Y., Moeller T. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 2183.
34. Zumbulyadis N., Dailey B. P. J. Magn. Reson., 1974, v. 13, p. 189.
35. Thomas B., Seifert G., Grossmann G., Scheller D. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1979, B. 260, S. 225.
36. Lund L. G., Paddock N. L., Proctor J. E., Searle H. T. J. Chem. Soc., 1960, p. 2542.
37. Boden N., Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. Chem. Ind., 1962, p. 1909.
38. Kobayashi Y., Chasin L. A., Clapp L. B. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 212.
39. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Ibid., 1966, v. 5, p. 1709.
40. Heatley E., Todd S. M. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 1152.
41. Latscha H. P. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 362, S. 7.
42. John K., Moeller T. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 22, p. 199.
43. Engelhardt G., Steger E., Stahlberg R. Z. Naturforsch., 1966, B. 21B, S. 586.
44. Nielsen M. L., Pustlinger J. V., Strobel J. J. Chem. Eng. Data, 1964, v. 9, p. 167.
45. Fluck E. Z. Naturforsch., 1964, B. 19, S. 869.
46. Müller J., Schröder H. F. Z. anorg. allgem. Chem., 1979, B. 450, S. 149.
47. Dhathathreyan K. S., Krishnamurthy S. S., Vasudeva Murthy A. R., Shaw R. A., Woods M. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1981, p. 1928.
48. Allcock H. R., Kugel R. L. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1016.
49. Kupeev B. B., Астрина В. И., Чернышев Е. А. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 2270.
50. Thomas B., Schadow H., Scheler H. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 26.
51. Thomas B., Grossmann G. Z. anorg. allgem. Chem., 1979, B. 448, S. 100.
52. Searle H. T., Dyson J., Ranganathan T. N., Paddock N. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 203.
53. Reddy G. S., Weis C. D. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1822.
54. Grushkin B., Gali-Sanchez M., Ernest M. V., McClanahan J. L., Ashby G. E., Rice R. G. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1538.
55. Thomas B., Grossmann G. Z. Chem., 1983, B. 23, S. 27.
56. Allcock H. R. Phosphorus-Nitrogen Compounds, Cyclic, Linear and High Polymeric Systems. N. Y.—L.: Acad. Press, 1972.
57. Clipsham R. M., Whitehead M. H. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1972, v. 68, p. 72.
58. Krause H. J. Z. Electrochem., 1955, B. 59, S. 1004.
59. Novobilsky V. Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B. 427, S. 189.
60. Pople J. A., Segal G. A. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 129.
61. Santry D. P., Segal G. A. Ibid., 1967, v. 47, p. 158.
62. Ramsay N. F. Phys. Rev., 1950, v. 78, p. 699; 1952, v. 86, p. 243.

63. Pople J. A., Santrup P. Mol. Phys., 1964, v. 8, p. 1.  
 64. Брагцев В. Ф. Таблицы атомных волновых функций. М.: Изд-во АН СССР, 1966.  
 65. Velenik A., Lynden-Bell R. M. Mol. Phys., 1970, v. 19, p. 371.  
 66. Faucher J.-P., Devanneaux J., Leibovici C., Labarre J.-F. J. Mol. Struct., 1971, v. 10, p. 439.  
 67. Pantel S., Becke-Goehring M. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. 10, Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1969.  
 68. Keat R., Shaw R. A. Cyclophosphazenes and Related Ring Compounds, in Inorganic Phosphorus Compounds, v. 6/Ed. by Kosolapoff G. M., Maier L. N. Y.—L.—Sydney; John Wiley 1973, p. 833.  
 69. Mark V., Dungan C. H., Crutchfield M. M., Van Wazer J. R. In: Topics in Phosphorus Chemistry, v. 5. N. Y.—L.—Sydney: John Wiley, 1967.  
 70. Mooney E. F. Annual Reports on NMR Spectroscopy, v. 5B. L.—N. Y.: Acad. Press, 1973.  
 71. Jones R. A. Y., Katriitzky A. R. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 60.  
 72. Mark V., Van Wazer J. R. Unpublished results, см. [69].  
 73. Fluck E. Chemikerzeitung, 1972, B. 96, S. 517.  
 74. Harris P. J. Inorg. Chim. Acta, 1983, v. 71, p. 233.  
 75. Mason J. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, v. 18, p. 197.  
 76. Peakins D., Last W. A., Neemuchwala N., Shaw R. A. J. Chem. Soc., 1965, p. 2804.  
 77. Ludwig B. Dissertation, München 1970.  
 78. Grossmann G., Gruner M., Seifer G. Z. Chem., 1976, B. 16, S. 362.  
 79. John A., Thomas B., Pfützner A., Grossmann G. Z. anorg. allgem. Chem., в печати.  
 80. Ewing D. F. Org. Magn. Reson., 1979, v. 12, p. 499.  
 81. McFarlane W., Wrackmeyer B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 2351.  
 82. Gray G. A., Albright T. A. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3857.  
 83. Gray G. A., Albright T. A. Ibid., 1977, v. 99, p. 3243.  
 84. Gray G. A., Buchanan G. W., Morin F. G. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1768.  
 85. Buchanan G. W., Morin F. G., Fraser R. R. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 2442.  
 86. Stec W. J., Zielinski W. S. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 1361.  
 87. Gouesnard J.-P., Dorie J., Martin G. J. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 1295.  
 88. Gouesnard J.-P., Dorie J. J. Mol. Structure., 1980, v. 67, p. 297.  
 89. Arnold D. E. J., Rankin D. W. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 889.  
 90. Schweiger J. R., Cowley A. H., Cohen A. A., Kroon P. A., Manatt S. L. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7122.  
 91. Levy G. C., Lichter R. L. Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, N. Y.—Chichester — Brisbane — Toronto: John Wiley, 1979.  
 92. Martin G. J., Martin M. L., Gouesnard J.-P. NMR Basic Principles and Progress. v. 18: Nitrogen-15 NMR Spectroscopy. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1981.  
 93. Radeglia R., Steiger T., Wolff R. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1982, B. 263, S. 188.  
 94. Gray G. A., Ellis P. D., Traficante D. D., Maciel G. E. J. Magn. Reson., 1969, v. 1, p. 41.  
 95. Graham D. M., Holloway C. E. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, p. 2114.  
 96. Duangthai S., Webb G. A. Org. Magn. Reson., 1982, v. 20, p. 33.  
 97. Wray V., Ernst L., Lund T., Jakobsen H. J. J. Magn. Reson., 1980, v. 40, p. 55.  
 98. Carroll A. P., Shaw R. A., Woods M. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 2736.  
 99. Dhathathreyan K. S., Krishnamurthy S. S., Woods M. Ibid., 1982, p. 2151.  
 100. Keat R., Krishnamurthy S. S., Sau A. C., Shaw R. A., Sudheendra Rao M. N., Vasudeva Murthy A. R., Woods M. Z. Naturforsch., 1974, B. 29B, S. 701.  
 101. Krishnamurthy S. S., Ramachandran K., Sau A. C., Sudheendra Rao M. N., Vasudeva Murthy A. R., Keat R., Shaw R. A. Phosphorus and Sulfur, 1978, v. 5, p. 117.  
 102. Finer E. G. J. Mol. Spectrosc., 1967, v. 23, p. 104.  
 103. Finer E. G., Harris R. K. Progr. NMR Spectrosc., 1971, v. 6, p. 61.  
 104. Schumann K., Schmidpeter A. Phosphorus, 1973, v. 3, p. 51.  
 105. Thomas B., Gehlert P., Schadow H., Scheler H. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 438, S. 249.  
 106. Сулковски В., Володин А. А., Брандт К., Киреев В. В., Коршак В. В. Журн. орган. химии, 1981, т. 51, с. 1221.  
 107. Samir A. A., Herrmann E., Thomas S. Z. Chem., 1984, B. 24, S. 188.  
 108. Finer E. G., Harris R. K., Bond M. R., Keat R., Shaw R. A. J. Mol. Spectrosc., 1970, v. 33, p. 72.  
 109. Krishnamurthy S. S., Sau A. C., Woods M. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1978, v. 21, p. 41.

Технический университет,  
Дрезден