

## ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ И АКЦЕПТОРНЫЕ ФУНКЦИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### ХИМ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ОКСИМОВ С ФЕНОЛОМ И ДИФЕНИЛАМИНОМ

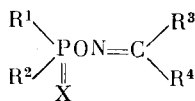
*В. Ю. Григорьев, В. П. Соловьев, О. А. Раевский, А. Н. Иванов,  
В. Б. Соколов, Л. А. Чапакова, В. К. Брель, И. В. Мартынов*

В предыдущей работе [2] нами рассмотрена термодинамика образования Н-комплексов одного из представителей класса фосфорилированных оксимов: О-метилхлорформимино-О-этилметилфосфоната  $\text{Me}(\text{EtO})\text{P}(\text{O})\text{ONC}(\text{Me})\text{Cl}$  с фенолом, дифениламино, анилином и уретаном в гексане. С целью выявления центров Н-связывания, а также влияния заместителей при фосфоре и в оксимной группе на термодинамику образования Н-комплексов этих соединений в настоящей работе проведена спектрофотометрическая и калориметрическая оценка термодинамических

---

\* Сообщение XI см. [1].

параметров комплексов с водородной связью фосфорилированных и тиофосфорилированных оксимов (I—XX), а также модельных соединений  $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$  (XXI),  $\text{PrONCMe}_2$  (XXII) с фенолом и дифениламином в гексане при 298 К.



I—XX

$\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{EtO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (I);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = i\text{-PrO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (II);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{BuO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (III);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{AmO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (IV);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{EtO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (V);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{EtO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Pr}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (VI);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{EtO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (VII);  $\text{R}^1 = \text{MeO}$ ,  $\text{R}^2 = \text{MeO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ,  $\text{X} = \text{O}$  (VIII);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{MeO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (IX);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{EtO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (X);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{PrO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XI);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{BuO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XII);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{MeO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XIII);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{EtO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XIV);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{PrO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XV);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{BuO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XVI);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{MeO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Pr}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XVII);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{EtO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Pr}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XVIII);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{PrO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Pr}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XIX);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{BuO}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Pr}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  (XX).

В табл. 1—3 суммированы данные по термодинамическим характеристикам комплексообразования. Представленные в табл. 1, 2 оценки значений  $\lg K$  получены методом спектрофотометрии. Величины  $\lg K$  и  $\Delta H$  в табл. 3 оценены методом калориметрии. Прежде всего обращает на себя

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические и спектроскопические характеристики Н-комплексов фосфорилированных оксимов и модельных соединений с фенолом в гексане при 298 К<sup>a</sup>

№ соединения	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{I}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{II}}$ , см <sup>-1</sup>
I	2.76 ± 0.07	1.23 ± 0.16 <sup>б</sup>	305	168
II	2.54 ± 0.11	1.04 ± 0.28	303	175
III	2.59 ± 0.09	1.22 ± 0.17	304	179
IV	2.68 ± 0.07	0.80 ± 0.28	305	172
V	2.54 ± 0.09	1.30 ± 0.15	306	180
VI	2.63 ± 0.06	1.33 ± 0.10	306	165
VII	2.24 ± 0.05	1.30 ± 0.09	292	175
VIII	2.86 ± 0.06	1.14 ± 0.15	303	166
XXI	3.37 ± 0.10	1.36 ± 0.16	442	213
XXII	1.03 ± 0.02	—	249	—

Примечание. а) Для некоторых соединений оценены  $\lg K$  и  $-\Delta H$  (в кДж/моль) методом калориметрии: (I)  $\lg K_1 = 3.11 \pm 0.29$ ,  $\lg K_2 = 2.03 \pm 0.54$ ,  $\Delta H_1 = 26.5 \pm 1.8$ ,  $\Delta H_2 = 21.5 \pm 9.4$ ; (VII)  $\lg K_1 = 2.63 \pm 0.22$ ,  $\lg K_2 = 1.54 \pm 0.51$ ,  $\Delta H_1 = 28.3 \pm 3.1$ ,  $\Delta H_2 = 13.7 \pm 14.8$ ; (VIII)  $\lg K_1 = 3.29 \pm 0.18$ ,  $\lg K_2 = 1.24 \pm 0.41$ ,  $\Delta H_1 = 28.2 \pm 0.4$ ; (XXI)  $\lg K_1 = 3.33 \pm 0.13$ ,  $\lg K_2 = 2.07 \pm 0.42$ ,  $\Delta H_1 = 38.7 \pm 0.8$ ,  $\Delta H_2 = 14.4 \pm 5.3$ ; (XXII)  $\lg K_1 = 1.35 \pm 0.06$ ,  $\Delta H_1 = 18.8 \pm 2.1$ . б) Различие с величиной  $\lg K_2$ , представленной в предыдущей работе [2], связано с тем, что оптическая плотность, соответствующая  $\nu_{\text{OH}}^{\text{св}}$ , относилась к комплексам 1:1 и 1:2.

внимание существенное различие параметров комплексообразования для фосфорильных и тиофосфорильных лигандов. Так, при одинаковых заместителях [соединения (VIII) и (XIII)] константы и энтальпии комплексообразования с фенолом фосфорильного соединения существенно больше, чем у тиофосфорильного. Одновременно наблюдается различный сдвиг полосы валентных колебаний  $\Delta \nu_{\text{OH}}$  фенола в спектрах растворов комплексов соединений (VIII) и (XIII) с фенолом в гексане. Указанное различие находится в соответствии с имеющимися в литературе сведениями о пониженной электронодонорной способности тиофосфорильной группы по сравнению с фосфорильной [3, 4]. Следует отметить, что различие связано не только с величинами  $K$  и  $\Delta H$ , но и с тем, что для фосфорильных

соединений обнаружено образование ассоциатов с фенолом состава как 1 : 1, так и 1 : 2, а для тиофосфорильных только 1 : 1. При исследовании реакций комплексообразования соединений (I, VII, VIII) с фенолом было обнаружено, что тепловой эффект взаимодействия зависит не только от начальных концентраций компонентов, но и от их взаимного обращения. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что наряду с комплексом состава 1 : 1 образуются комплексы другого состава, из-за чего,

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические и спектроскопические характеристики Н-комплексов тиофосфорилированных оксидов с фенолом в гексане при 298 К

№ соединения	lg K	$\Delta\nu_{OH}$ , см <sup>-1</sup>	№ соединения	lg K	$\Delta\nu_{OH}$ , см <sup>-1</sup>
IX	1.2 ± 0.1	197	XV	1.3 ± 0.1	206
X	1.37 ± 0.07	199	XVI	1.2 ± 0.1	207
XI	1.3 ± 0.1	205	XVII	1.1 ± 0.1	197
XII	1.1 ± 0.1	201	XVIII	1.4 ± 0.1	205
XIII	1.06 ± 0.08	197	XIX	1.2 ± 0.1	206
XIV	1.4 ± 0.1	205	XX	1.2 ± 0.1	205

Примечание. Для соединения (XIII) оценены lg K и  $\Delta H$  (кДж/моль) методом калориметрии: lg K = 1.49 ± 0.06;  $-\Delta H$  = 18.5 ± 1.1.

возможно, в спектрах растворов комплексов фосфорилированных оксидов вместе с интенсивными полосами при ~3320 см<sup>-1</sup> (валентное колебание  $\nu_{OH}$  связанной гидроксильной группы), относящимися к комплексу 1 : 1, наблюдаются полосы при ~3450 см<sup>-1</sup>. При оценке термодинамических параметров Н-связывания наилучшим образом по статистическим критериям (*R*-фактор [5] и анализ остатков [6]) экспериментальный материал

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические и спектроскопические характеристики Н-комплексов фосфорилированных оксидов с дифениламином в гексане при 298 К

№ соединения	lg K	$-\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta\nu_{NH}$ , см <sup>-1</sup>
I	1.52 ± 0.08	25.2 ± 2.0	110
II	1.51 ± 0.04	25.7 ± 0.9	113
III	1.49 ± 0.04	24.8 ± 0.9	112
IV	1.53 ± 0.03	25.9 ± 0.6	112
V	1.49 ± 0.01	25.2 ± 0.3	110
VI	1.43 ± 0.02	26.4 ± 0.4	110
VII	1.35 ± 0.07	20.6 ± 1.1	104
VIII	1.40 ± 0.08	22.1 ± 1.0	108
XIII	0.63 ± 0.08	19.5 ± 0.3	75

описывается совокупностью двух равновесий 1 : 1 и 1 : 2. Полученные результаты согласуются с имеющимися в литературе данными о возможности образования комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 при взаимодействии кислородсодержащих электронодооров, в состав которых входят группы C=O, P=O, S=O, с протонодонорами, содержащими группы OH и NH [7-9]. Необходимым условием образования комплекса 1 : 2 должно быть наличие в комплексе 1 : 1 свободных электронодонорных центров. Формально в качестве таковых в комплексах соединений (I—VIII) с фенолом

могут выступать: 1) вторая неподеленная электронная пара (НЭП) фосфорильного кислорода; 2) атомы кислорода эфирных групп при фосфоре; 3) атом азота оксимной группы; 4) атом кислорода фенола, связанного через атом водорода с фосфорильным кислородом. Необходимо отметить, что в рассматриваемых полифункциональных соединениях при Н-связывании могут участвовать все перечисленные электронодонорные центры. Кроме того, вследствие возможности поворотной изомерии способность этих центров к образованию водородной связи может изменяться. В такой ситуации можно обсуждать лишь наиболее сильные электронодонорные центры и параметры их связывания.

Возможность участия в комплексообразовании с фенолом эфирных атомов кислорода при фосфоре рассматривалась в ряде работ [10-14]. В настоящее время считается установленным, что ввиду большой электроотрицательности фосфорильной группы эфирные атомы кислорода, находящиеся при ней, не обладают существенной электронодонорной функцией и не способны к заметному связыванию с фенолом. Образование ассоциатов фенола исключается из-за проведения экспериментальных работ в такой области концентраций, в которой его самоассоциацией можно пренебречь. Кроме того, не согласуются с четвертым вариантом и сами величины  $\lg K_2$  комплексов соединений (I—VIII) с фенолом. Так, согласно работе [15],  $\lg K$  димеризации фенола в  $\text{CCl}_4$  при 303 К составляет 0.170.

Исходя из вышеуказанных общих представлений определенное предпочтение можно было бы, как это сделано в предыдущей работе, отдать оксимной группе или второй НЭП фосфорильного кислорода [2]. Определенным доводом в пользу участия оксимной группы в комплексообразовании можно считать данные работы [16] и величину оцененной нами константы и энтальпии связывания фенола с соединением (XXII): величина  $\lg K$  этого взаимодействия примерно такая же, как и  $\lg K_2$  соединений (I—VIII). Присоединение сильной электроотрицательной фосфорильной группы, вероятно, должно привести к существенному уменьшению способности к Н-связыванию оксимной группы.

Здесь уместно рассмотреть данные по комплексообразованию модельного соединения (XXI) с фенолом. В этом соединении отсутствуют как эфирные, так и оксимные группировки. Хлорметильная группа при фосфоре рассматривается в качестве второго электронодонорного центра не может ввиду малых значений констант Н-связывания с фенолом атомов хлора [17, 18]. Тем не менее для соединения (XXI), как и для (I—VIII), характерно образование комплексов с фенолом не только состава 1 : 1, но и 1 : 2. Это подтверждается зависимостью теплового эффекта реакции комплексообразования от обращения концентраций, существованием в спектре комплексов (XXI) с фенолом в гексане двух полос связанной гидроксильной группы (при 3183 и 3412  $\text{см}^{-1}$ ) и расчетными данными. Тем самым можно отдать предпочтение рассмотрению второй НЭП фосфорильного кислорода в качестве дополнительного электронодонорного центра. Согласуются с этими представлениями и данные по константам комплексообразования соединений (I—VIII) с фенолом при вариации заместителей при фосфорильной и оксимной группировках. Так, вариация алкильного заместителя при оксимной группе не сказывается на величинах констант  $K_1$  и  $K_2$ . Заслуживают в этом отношении особого интереса данные, полученные для соединения (VII). Достаточно электроотрицательный заместитель при оксимной группе привел, как это явствует из сдвига  $\nu_{\text{OH}}$ , к изменению электронодонорного фактора фосфорильного атома кислорода. В результате этого уменьшилось и значение константы  $K_1$ . Величина же  $K_2$  осталась такой же, как в случае соединений, у которых в качестве заместителей при оксимной группе фигурируют алкильные заместители.

При изучении комплексообразования соединений с дифениламином наблюдается существенно меньшая константа связывания. При этом значение  $\Delta H$  примерно такое же, как при образовании комплексов с фенолом.

Во всех случаях образуется ассоциат состава 1 : 1. Представляется, что этот материал свидетельствует о существенной роли стерического фактора при комплексообразовании. Действительно, два бензольных кольца при азоте в дифенилаmine могут затруднить подход этого акцептора к электронодонорным центрам, в результате чего при достаточно большой электроакцепторной способности дифениламина уменьшается константа образования комплекса 1 : 1 и затрудняется подход второй молекулы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре РЕ-283В с использованием кювет из  $\text{CaF}_2$  толщиной 1 и 2.87 мм. Точность определения максимумов полос поглощения  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ . Теплоты реакций измерялись на дифференциальных изотермических калориметрах ЛКВ-2107/112 и ДАК-1-1А по методике смешения растворов реагентов и в отдельных случаях методом калориметрического титрования. Теплоты разбавления реагентов определялись по разбавлению исходных растворов растворителем. Начальные концентрации (моль/л) оксимов в растворе составляли 0.001—0.060, фенола 0.002—0.020, дифениламина 0.010—0.150.

Расчет стехиометрии существующих в равновесной системе Н-комплексов, логарифмов констант равновесий, энтальпий реакций и мольных экстинкций компонентов проводился с использованием ЭВМ Nord-10 и программы EQ на языке ФОРТРАН-77, алгоритм которой изложен в работах [19, 20]. По данным калориметрии (теплоты реакций, начальные концентрации реагентов и объемы растворов) рассчитывались энтальпии и константы равновесий, по данным спектрофотометрии [оптическая плотность растворов, соответствующая  $\nu_{\text{OH}}^{\text{своб.}}$  и  $\nu_{\text{OH}}^{\text{связ.}}$  (относящаяся к комплексу 1 : 1) или  $\nu_{\text{NH}}^{\text{своб.}}$  и  $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ.}}$ , начальные концентрации реагентов и толщина слоя раствора] рассчитывались константы равновесий и мольные экстинкции фенола, дифениламина и их Н-комплексов. По программе EQ проводилась также совместная обработка калориметрических и спектрофотометрических данных, что позволяло повысить точность и надежность полученных результатов.

Разделение перекрывающихся полос в ИК спектрах проводилось по программе, осуществляющей их аппроксимацию функциями Лорентца или Гаусса с использованием метода наименьших квадратов.

Очистка реагентов и растворителя описаны в работе [2]. Сведения по синтезу, физико-химические характеристики и данные элементного анализа оксимов (I—XX) приведены в работах [21, 22].

## Выводы

1. На основе спектрофотометрического и калориметрического изучения Н-связывания фосфорилированных и тиофосфорилированных оксимов с фенолом и дифениламином в гексане установлено, что фосфорильные соединения образуют с фенолом комплексы как состава 1 : 1, так и 1 : 2.

2. Вторым электронодонорным центром в комплексах фосфорильных соединений состава 1 : 1, наиболее вероятно, является вторая неподеленная электронная пара фосфорильного атома кислорода.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Раевский О. А., Чепышева Н. В., Иванов А. Н., Соколов В. Б., Мартынов И. В. — ЖОХ, 1987, т. 57, вып. 12, с. 2720—2725.
- [2] Раевский О. А., Григорьев В. Ю., Соловьев В. П., Иванов А. Н., Соколов В. Б., Мартынов И. В. — ЖОХ, 1987, т. 57, вып. 9, с. 2073—2078.
- [3] Jarva M. — Acta Univ. Oul. (A), 1978, vol. 64, N 5, p. 1—37.
- [4] Ruostesuo P., Salminen U. — Spectr. acta (A), 1983, vol. 39, N 7, p. 583—586.
- [5] Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. — М.: Мир, 1983, с. 86—87.
- [6] Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. — М.: Мир, 1980, с. 160—163.

- [7] *Bellamy L. J., Pace R. J.* — Spectr. acta (A), 1971, vol. 27, N 5, p. 705—713.
- [8] *Detoni S., Hadzi D., Smerkolj R., Hawranek J., Sobczyk L.* — J. Chem. Soc. (A), 1970, N 17, p. 2851—2859.
- [9] *Wolny R., Koll A., Sobczyk L.* — J. Phys. Chem., 1985, vol. 89, N 10, p. 2053—2058.
- [10] *Aksness G., Gramstad T.* — Acta Chem. Scand., 1960, vol. 14, p. 1485.
- [11] *Gramstad T.* — Acta Chem. Scand., 1961, vol. 15, p. 1387.
- [12] *Wolf R., Houlla D., Mathis F.* — Spectr. acta (A), 1967, vol. 23, p. 1641.
- [13] *Раевский О. А., Гилязов М. М., Левин Я. А.* — ЖОХ, 1983, т. 53, вып. 3, с. 563.
- [14] *Мартынов И. В., Раевский О. А.* — Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 3, с. 664.
- [15] *Seidel H., Ritter C., Fruwert J., Greiseler C.* — Spectr. acta (A), 1976, vol. 32, N 4, p. 705—708.
- [16] *Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К.* Оксимы. — М.: Наука, 1977, с. 52.
- [17] *Скрунц Л. К., Геллер Б. А.* — ТЭХ, 1975, т. 11, № 3, с. 402—406.
- [18] *Futsaeter N., Gramstad T.* — Spectr. acta (A), 1980, vol. 36, N 12, p. 1083—1088.
- [19] *Новиков В. П., Игнатьева Т. И., Раевский О. А.* — ЖНХ, 1986, т. 31, № 6, с. 1474—1478.
- [20] *Новиков В. П., Раевский О. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 6, с. 1336—1341.
- [21] *Чепанова Л. А., Брель В. К., Пушкин А. Н., Мартынов И. В.* — ЖОХ, 1987, т. 57, вып. 12, с. 2716—2719.
- [22] *Соколов В. Б., Иванов А. Н., Епишина Т. А., Мартынов И. В.* — ЖОХ, 1987, т. 57, вып. 4, с. 952—953.

Институт физиологически  
активных веществ  
Академии наук СССР  
Черноголовка

Поступило в Редакцию  
7 января 1987 г.