

П. А. Гуревич, Ф. М. Харрасова, Е. А. Красильникова,
Н. А. Фанюк, Д. Б. Багаутдинова, Г. В. Андреева

РЕФРАКЦИИ СВЯЗИ $C_{арил} - P^{IV}$ В АРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: молекулярная рефракция, атомная рефракция, производные фосфористой и фосфорной кислот.

Исследовано влияние наличия фенильной группы на рефракцию. связи $C_{фенил} - P^{IV}$ в производных фенилфосфоновой, фенилалкил-(фенилвинил) и дифенилфосфоновой кислот. Полученные результаты позволят применять одно значение рефракции связи $C_{фенил} - P^{IV}$ вместо четырёх значений атомной рефракции и, при необходимости, ещё одной связи $C_{алкил} - P^{IV}$.

Key words: molecular refraction, atomic refraction, derivatives of phosphorous acids.

The influence of phenyl group was investigated on the refraction of $C(phenyl)-P(IV)$ bond in the derivatives of phosphonic, phenylalkyl-(phenylvinyl) and diphenylphosphonic acids. The results obtained will allow to apply the only one value of $C(phenyl)-P(IV)$ bond refraction instead of four values of atomic refraction. In certain cases the additional value of $C(alkyl)-P(IV)$ bond could be used.

Кафедра органической химии Казанского химико-технологического института создана основоположником изучения химии фосфорорганических соединений (ФОС) в России академиком А.Е. Арбузовым в 1930 г. Его ученик профессор А.И. Разумов развил работы в области ФОС в направлении их практического использования. И в настоящее время работы в этой области продолжают [1,2]

Молекулярная рефракция, основанная на показателе преломления и удельном весе, рассчитываемая по формуле Г. Лорентца и Л.Лоренца [3], нашла наибольшее применение в органической химии.

Наряду с изучением дипольных моментов, спектров квадрупольного резонанса, электронных спектров, констант Гаммета молекулярная рефракция может служить одним из инструментов доказательства наличия сопряжения в изучаемой системе.

Молекулярная рефракция для линии натрия имеет размерность $см^3 / г$ моль и обозначается формулой MR_D .

Экспериментально найденное значение MR_D сравнивается с величиной MR_D , рассчитанной по аддитивной схеме для предполагаемой формулы, с использованием атомных рефракций - чисел Эйзенлора для линии натрия и инкрементов ненасыщенных связей и циклов, входящих в состав соединения. Разница между найденным и вычисленным значением MR_D , называемая молекулярной экзальтацией, указывает на наличие в исследуемом соединении сопряжённых двойных связей или арильного ядра.

В литературе опубликованы сведения по изучению молекулярной рефракции большого числа фосфорорганических соединений.

Найдены значения атомной рефракции фосфора AR_P в соединениях как трёхвалентного, так и пятивалентного фосфора [3, с.337-342,390-392]. Установлено [3,4], что как в производных фосфористой, так и фосфорной, а также алкилфосфонистых и алкилфосфоновых кислот

замена атома хлора при атоме фосфора на алкоксигруппу не влияет на величину AR_P .

Так, например, в ряду фосфитов вида $(RO)_3P$, $ROPCl_2$, $(RO)_2PCl$ и PCl_3 AR_P составляет 7.04. В ряду фосфатов $(RO)_3P(O)$, $(RO)_2P(O)Cl$, $(RO)P(O)Cl_2$ и $POCl_3$ AR_P - 3.75.

Однако замена атома хлора или алкоксигруппы на алкил-, фенил- или его замещённый аналог как в соединениях P^{III} , так и P^{IV} приводит к увеличению AR_P по сравнению с AR_P в фосфитах и фосфатах [5,6]. Инкремент AR_P при такой замене на алкильную группу в ряду фосфитов составляет 0.7 единицы, в ряду фосфатов 0.52.

При аналогичной замене атома хлора или алкоксигруппы при атоме фосфора на фенил- или п-замещённый аналог инкремент AR_P = 1.59, AR_P = 8.87, у эфиров α -фосфонистой кислоты AR_P - 11.07, а у производных дифенилфосфонистой кислоты AR_P 10.33, у трифенилфосфонистой - 11.81 [7].

У эфиров фенилэтил- и фенилвинил фосфонистых кислот AR_P = 9.57 [8].

Выше указанная замена на фенил- или его замещённый аналог в производных P^{III} приводит также к инкременту рефракции связи $P^{III} - C$. В отличие от рефракции связи $C_{алкил} - P^{III}$ 3.71 [9], рефракция связи $C_{фенил} - P^{III}$ 4.04, связи $C_{арил} - P^{III}$ 4.67 [10].

Такой большой инкремент значения AR_P , а также инкремент рефракции связи $C_{алкил} - P^{III}$ при переходе от алкильных производных P^{III} к арильным с большой долей вероятности указывает на наличие сопряжения между π - электронной системой ароматического фрагмента и свободной парой электронов P^{III} .

Ввиду того, что величина AR_P сильно подвержена структурным изменениям в расчётах MR_D приходится вводить многочисленные инкременты, что приводит к многообразию значений AR_P .

В работах [8,10] было показано, что расчёты MR_D арильных производных P^{III} лучше проводить с помощью рефракции связей, используя для фенильных производных рефракцию связи $C_{фенил} -$

$P^{III} - 4.404$, для замещённых производных $C_{арил} - P^{III} - 4.67$.

Это позволяет вместо четырёх специальных значений AR_P для каждого типа соединения использование одной р. с. $C_{фенил} - P^{III}$ (или $C_{арил} - P^{III}$) и одной р. с. $C_{алкил} - P^{III}$ [3,9].

При расчёте MR_D по рефракциям связей и использовании указанных значений р. с. $C_{фенил} - P^{III}$ и $C_{арил} - P^{III}$ соблюдается хорошее совпадение экспериментально найденных и вычисленных значений MR_D [10].

В этой работе мы исследовали влияние наличия фенильной группы на р. с. $C_{фенил} - P^{IV}$ в производных фенилфосфоновой, фенилалкил- (фенилвинил) и дифенилфосфоновой кислот.

Для вычисления р. с. $C_{фенил} - P^{IV}$ мы также пользовались экспериментально найденными значениями MR_D и рефракциями связей - константами Фогеля для линии натрия:

$C - H - 1.676$; $C - C - 1.296$; для эфиров вида $-C - O -$ ацеталь $- 1.46$; $C - O -$ эфирный $- 1.54$ для $C - O - C$ и $P - O - C$ эфиров; $P - O - 3.22$; $P - C - 3.714$; $P = O - 1.032$ [3 стр. 341, 342], $P - H - 4.01$; $P - Cl - 8.856$ [11].

Найденные значения рефракции связи $C_{фенил} - P^{IV}$ для исследованных фенильных соединений приведены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы, если не учитывать резко отличающиеся цифры 2.916 и 4.842, то среднее значение рефракции связи $C_{фенил} - P^{IV}$ в хлорангидридах и эфирах фенилфосфоновой, фенилалкил (фенилвинил) и дифенилфосфоновой кислот составляет величину 3.723, что близко к значению $C_{алкил} - P^{IV} - 3.71$ [9]. Эти результаты позволяют сделать вывод, что в производных фенилфосфоновой, фенилалкил (фенилвинил) и дифенилфосфоновой кислот между фенильным ядром и фосфорильной группой $P=O$ сопряжение отсутствует или оно очень слабое.

Как и в работах [8,9] для расчётов MR_D исследуемых фенильных производных фосфора мы предлагаем пользоваться рефракциями связей. Это позволит избежать применения многочисленных инкрементов AR_P . Вместо четырёх значений AR_P достаточно будет применения лишь одного значения р. с. $C_{фенил} - P^{IV}$ и при необходимости ещё одной связи $C_{алкил} - P^{IV}$.

Таблица 1 - Рефракция связи (р. с.) $C_{фенил} - P^{IV}$ в фенильных производных четырёхкоординатного атома фосфора формул I и II. $C_6H_5P(O)(OR_1)OR_2 - I$, $C_6H_5P(O)(R_1)R_2 - II$

Формула	R_1	R_2	MR_D	AR_P	р. с. $C_{фенил}-P^{IV}$	Литература
1	2	3	4	5	6	7
I	CH_3	CH_3	46.69	4.55	3.528	12
I	C_2H_5	C_2H_5	56.20 56.30	4.82 4.92	3.742 3.842	13 12
I	$ClCH_2CH_2$	$ClCH_2CH_2$	65.82	4.71	3.700	12
I	$ClCH_2CH_2$	C_2H_5	60.89	4.65	3.598	15
I	$ClCH_2CH_2$	$CH_2=CH$	70.50	4.99	4.038	14
I	$CH_2=CH-CH_2$	$CH_2=CH-CH_2$	64.46 64.49	4.78 4.81	3.662 3.692	12 17
I	изо- C_3H_7	изо- C_3H_7	65.64	5.03	3.886	12
I	н- C_3H_7	н- C_3H_7	65.48	4.87	3.726	12
I	н- C_4H_9	н- C_4H_9	74.78	4.93	3.73	12
I	н- C_5H_{11}	н- C_5H_{11}	84.10	5.02	3.754	12
I	$CH_2=C(CH_3)CH_2$	$CH_2=C(CH_3)CH_2$	73.70	4.79	3.606	17
II	Cl	Cl	45.03	4.94	3.572	18
II	H	CH_3O	41.32	5.44	3.778	19
II	H	C_2H_5O	46.07	5.57	3.778	19

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5	6	7
II	H	CH ₂ =CH-CH ₂ O	50.27	5.62	3.908	19
II	H	H-C ₃ H ₇ O	50.72	5.60	3.88	19
II	H	изо-C ₃ H ₇ O	50.78	5.66	3.94	19
II	H	H-C ₄ H ₉ O	55.37	5.63	3.882	19
II	H	изо-C ₄ H ₉ O	55.42	5.68	3.932	19
II	H	H-C ₆ H ₁₃	64.56	5.59	3.776	19
II	CH ₃	CH ₂ =CHO	49.84	5.20	3.398	20
II	CH ₃	C ₂ H ₅ O	50.45	5.34	3.53	19
II	CH ₃	изо-C ₃ H ₇ O	55.03	5.30	3.462	19
II	CH ₃	H-C ₄ H ₉ O	59.71	5.36	3.494	21
II	C ₂ H ₅	Cl	49.48 49.75	5.39 5.66	3.292 3.762	20 19
II	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	55.04 55.47	5.31 5.74	3.472 3.902	19 14
II	C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇ O	59.74	5.39	3.524	19
II	ClCH ₂ CH ₂	CH ₃ O	55.82	5.84	4.066	22
II	ClCH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅ O	59.69	5.09	3.288	22
II	ClCH ₂ CH ₂	H-C ₃ H ₇ O	63.97	4.76	2.916	22
II	ClCH ₂ CH ₂	CH ₂ =CH-CH ₂ O	63.90	5.15	3.328	22
II	ClCH ₂ CH ₂	H-C ₄ H ₉ O	69.82	5.99	4.122	22
II	CNCH ₂ CH ₂	Cl	54.09	5.57	3.562	23
II	CNCH ₂ CH ₂	CH ₃ O	54.72	5.27	3.360	23
II	CNCH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅ O	59.33	5.16	3.33	23
II	CNCH ₂ CH ₂	H-C ₃ H ₇ O	64.30	5.52	3.704	23
II	H-C ₃ H ₇	Cl	54.05	5.26	3.73	23
II	ClCH=CH	Cl	54.31	5.82	3.966	24
II	ClCH=CH	CH ₃ O	55.11	5.60	3.834	24
II	ClCH=CH	C ₂ H ₅ O	59.85	5.72	3.920	24
II	ClCH=CH	H-C ₃ H ₇ O	64.66	5.91	4.088	24
II	ClCH=CH	H-C ₄ H ₉ O	69.28	5.91	4.060	24
II	ClCH=CH	изо-C ₄ H ₉ O	69.29	5.92	4.070	24

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
II	CICH=CH	H-C ₅ H ₁₁ O	73.65	5.67	3.782	24
II	C ₆ H ₅	Cl	63.74	4.78	3.388	25
II	C ₆ H ₅	H-C ₆ H ₁₃ O	88.78	5.71	3.614	25
II	C ₆ H ₅	H-C ₈ H ₁₇	98.81	6.50	3.98	25
II	CCl ₃	C ₄ H ₉ O	75.56	6.61	4.842	25

Литература

1. П.А. Гуревич, Л.Ф. Саттарова, Р.З. Мусин, Н.А. Фролова, Б.П. Струнин, Л.М. Юсупова / Вестник Казанского технол. ун-та. – 2009 – № 6– С. 113-114.
2. Ф.М.Харрасова, П.А. Гуревич, Л.Ф.Саттарова, Н.А.Фанюк, Б.П.Струнин, В.А.Антипов, А.С.Петровский / Вестник КГТУ, 2010, № 9, 147-156.
3. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. — Л.: «Химия», Ленинградское отделение, 1974. — 400 с.
4. М.И. Кабачник / Изв АН СССР, ОХН, 1948, с.217.
5. А.И. Разумов, О.А. Мухачева / ЖОХ, 1956, т.26 - с.1436.
6. А.И. Разумов, Н.Г.Забусова / ЖОХ, 1962, т.32, с.2688, 2691.
7. Г.Х. Камай, Ф.М. Харрасова / ЖОХ, 1963, т.33, с. 3846-3582.
8. Ф.М. Харрасова, Г.Х. Камай / ЖОХ, 1968, т. 38, с. 359-363.
9. А.А. Foxton, G.H. Jeffery, A.J. Vogel / J. Chem. Soc., 1966 A, 249.
10. Ф.М. Харрасова, Г.Х. Камай / ЖОХ, 1968, т. 38, с. 617-621.
11. R. Sayre / J. Am. Chem. Soc., 1958, p.5438.
12. Ф.М. Харрасова, Г.Х. Камай, Г. И. Матвеева / ЖОХ, 1968, т. 38, с. 1262-1267.
13. G.M. Kosolapoff, W.F. Huber / J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, p.2020.
14. В. В. Коршак, И. А. Грибова / изв. АН СССР, ОХН, 1946, с. 285.
15. Ф.М. Харрасова, Г.И. Рахимова, Т.В. Звекова, Р.А. Салахутдинов / ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1930-1934.
16. A. D. F. Toy, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, p.180.
17. Г.Х. Камай, В.А. Кухтин / ДАН СССР, 1957. - т. 112 - с. 8671, ЖОХ, 1957. -т. 27 — с. 2336.
18. А. И. Пудовик, М.А. Пудовик / ЖОХ, 1966, т.36, с. 1467.
19. Е.Л. Гефтер, М.И. Кабачник / ДАН СССР, 1957. - т. 114 - с. 541.
20. Г.С. Левская, А.Ф. Коломиен / ЖОХ, 1964, т.34, с. 2024.
21. Е.Л. Гефтер / ЖОХ, 1961, т.31, с. 552.
22. В.К. Хайруллин, Г.И. Собчук, А.Н. Пудовик / ЖОХ, 1968, т.38, с. 1584.
23. В.С. Цивунин, Г.Х. Камай, Р.Ш. Хисматуллина, Е.М. Смирнов / ЖОХ, 1965, т.35, с. 1231.
24. М.И. Кабачник, Т.Л. Матрюкова / изв. АН СССР, ОХН, 1954, с. 434.
25. М.И. Кабачник, Е.Н. Цветков / изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 1898.

© П. А. Гуревич – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, petr_gurevich@mail.ru; Ф. М. Харрасова – к.х.н., с.н.с.; Е. А. Красильникова – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ; Н. А. Фанюк – асп. той же кафедры; Д. Б. Багаутдинова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; Г. В. Андреева - асс. каф. ХТОСА КНИТУ.