

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 продолжаются [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 см³ /г моль и обозначается формулой MRD. Экспериментально найденное значение MRD сравнивается с величиной MRD, 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 MRD, 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. Найденны значения атомной рефракции фосфора ARP в соединениях как трёхвалентного, так и пентавалентного 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 ARP. Так, например, в ряду фосфитов вида (RO)₃P, ROPCl₂, (RO)₂PCl и PCl₃ ARP составляет 7.04. В ряду фосфатов (RO)₃P(O), (RO)₂P(O)Cl, (RO)P(O)Cl₂ и POCl₃ ARP - 3.75. Однако замена атома хлора или алкоксигруппы на алкил-, фенил- или его замещённый аналог как в соединениях PIII, так и PIV приводит к увеличению ARP по сравнению с ARP в фосфитах и фосфатах [5,6]. Инкремент ARP 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 n-замещённый аналог инкремент ARP = 1.59, ARP = 8.87, у эфиров α-фосфонистой кислоты ARP -11.07, а у производных дифенилфосфонистой кислоты ARP 10.33, у трифенилфосфонистой - 11.81 [7]. У эфиров фенилэтил- и фенилвинил фосфинистых кислот ARP = 9.57 [8]. Выше указанная замена на фенил- или его замещённый аналог в производных PIII приводит также к инкременту рефракции связи PIII - C. В отличие от рефракции связи Салкил - PIII 3.71 [9], рефракция связи Сфенил - PIII 4.04, связи Сарил - PIII 4.67 [10]. Такой большой инкремент значения ARP, а также инкремент рефракции связи Салкил - PIII при переходе от алкильных производных PIII к

арильным с большой долей вероятности указывает на наличие сопряжения между π -электронной системой ароматического фрагмента и свободной парой электронов PIII. Ввиду того, что величина ARP сильно подвержена структурным изменениям в расчётах MRD приходится вводить многочисленные инкременты, что приводит к многообразию значений ARP. В работах [8,10] было показано, что расчёты MRD арильных производных PIII лучше проводить с помощью рефракции связей, используя для фенильных производных рефракцию связи Сфенил – PIII – 4.404, для замещённых производных Сарил – PIII – 4.67. Это позволяет вместо четырёх специальных значений ARP для каждого типа соединения использовать одну р. с. Сфенил – PIII (или Сарил – PIII) и одну р. с. Салкил – PIII [3,9]. При расчёте MRD по рефракциям связей и использовании указанных значений р. с. Сфенил – PIII и Сарил – PIII соблюдается хорошее совпадение экспериментально найденных и вычисленных значений MRD [10]. В этой работе мы исследовали влияние наличия фенильной группы на р. с. Сфенил – PIV в производных фенилфосфоновой, фенилалкил-(фенилвинил) и дифенилфосфоновой кислот. Для вычисления р. с. Сфенил – PIV мы также пользовались экспериментально найденными значениями MRD 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 Сфенил – PIV 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 Сфенил – PIV в хлорангидридах и эфирах фенилфосфоновой, фенилалкил (фенилвинил) и дифенилфосфоновой кислот составляет величину 3.723, что близко к значению Салкил – PIV — 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 MRD исследуемых фенильных производных фосфора мы предлагаем пользоваться рефракциями связей. Это позволит избежать применения многочисленных инкрементов ARP. Вместо четырёх значений ARP достаточно будет применения лишь одного значения р. с. Сфенил – PIV и при необходимости ещё одной связи Салкил – PIV. Таблица 1 - Рефракция связи (р. с.) Сфенил – PIV в фенильных производных четырёхкоординатного атома фосфора формул I и II. C6H5P(O)(OR1)OR2 - I, C6H5P(O)(R1)R2 - II

Формула	R1	R2	MRD	ARP	р. с. Сфенил-PIV	Литература			
I	CH3	CH3	46.69	4.55	3.528	12			
I	C2H5	C2H5	56.20	56.30	4.82	4.92	3.742	3.842	13
I	ClCH2CH2	ClCH2CH2	65.82	4.71	3.700	12			
I	ClCH2CH2	C2H5	60.89	4.65	3.598	15			
I	ClCH2CH2	CH2=CH	70.50	4.99	4.038	14			
I	CH2=CH-CH2	CH2=CH-CH2	64.46	64.49	4.78	4.81	3.662	3.692	12
I	изо-C3H7	изо-C3H7	65.64	5.03	3.886	12			
I	н-C3H7	н-							

C3H7 65.48 4.87 3.726 12 I н-C4H9 н-C4H9 74.78 4.93 3.73 12 I н-C5H11 н-C5H11
84.10 5.02 3.754 12 I CH2=C(CH3)CH2 CH2=C(CH3)CH2 73.70 4.79 3.606 17 II Cl Cl
45.03 4.94 3.572 18 II H CH3O 41.32 5.44 3.778 19 II H C2H5O 46.07 5.57 3.778 19
Продолжение табл.1 1 2 3 4 5 6 7 II H CH2=CH-CH2O 50.27 5.62 3.908 19 II H н-
C3H7O 50.72 5.60 3.88 19 II H изо-C3H7O 50.78 5.66 3.94 19 II H н-C4H9O 55.37 5.63
3.882 19 II H изо-C4H9O 55.42 5.68 3.932 19 II H н-C6H13 64.56 5.59 3.776 19 II CH3
CH2=CHO 49.84 5.20 3.398 20 II CH3 C2H5O 50.45 5.34 3.53 19 II CH3 изо-C3H7O
55.03 5.30 3.462 19 II CH3 н-C4H9O 59.71 5.36 3.494 21 II C2H5 Cl 49.48 49.75 5.39
5.66 3.292 3.762 20 19 II C2H5 C2H5O 55.04 55.47 5.31 5.74 3.472 3.902 19 14 II
C2H5 изо-C3H7O 59.74 5.39 3.524 19 II ClCH2CH2 CH3O 55.82 5.84 4.066 22 II
ClCH2CH2 C2H5O 59.69 5.09 3.288 22 II ClCH2CH2 н-C3H7O 63.97 4.76 2.916 22 II
ClCH2CH2 CH2=CH-CH2O 63.90 5.15 3.328 22 II ClCH2CH2 н-C4H9O 69.82 5.99 4.122
22 II CNCH2CH2 Cl 54.09 5.57 3.562 23 II CNCH2CH2 CH3O 54.72 5.27 3.360 23 II
CNCH2CH2 C2H5O 59.33 5.16 3.33 23 II CNCH2CH2 н-C3H7O 64.30 5.52 3.704 23 II н-
C3H7 Cl 54.05 5.26 3.73 23 II ClCH=CH Cl 54.31 5.82 3.966 24 II ClCH=CH CH3O 55.11
5.60 3.834 24 II ClCH=CH C2H5O 59.85 5.72 3.920 24 II ClCH=CH н-C3H7O 64.66 5.91
4.088 24 II ClCH=CH н-C4H9O 69.28 5.91 4.060 24 II ClCH=CH изо-C4H9O 69.29 5.92
4.070 24 Окончание табл. 1 1 2 3 4 5 6 7 II ClCH=CH н-C5H11O 73.65 5.67 3.782 24
II C6H5 Cl 63.74 4.78 3.388 25 II C6H5 н-C6H13O 88.78 5.71 3.614 25 II C6H5 н-
C8H17 98.81 6.50 3.98 25 II CCl3 C4H9O 75.56 6.61 4.842 25