

Для исследования строения органических соединений важными являются закономерности в изменениях показателя преломления в зависимости от состава и строения вещества. Показатель преломления является одной из констант, хорошо характеризующих чистоту и индивидуальность жидких органических веществ. Молекулярная рефракция, основанная на показателе преломления и плотности соединения и рассчитываемая по формуле Г. Лоренца и Л. Лоренца, нашла широкое применение в органической химии для идентификации соединений. Наряду с физическими методами, молекулярная рефракция, связанная с поляризуемостью всего электронного облака, является одним из инструментов доказательства наличия сопряжения в изучаемой системе. Исследования Ландольта, Брюля и Канноникова показали, что молекулярная рефракция органических веществ, так же как и молекулярный объём, может быть выражена суммой величин атомных рефракций, изменяющихся на определенную величину в зависимости от характера связей атомов. Так, например, атомная рефракция углерода (для желтой линии D натрия), равная 2,418, при условии, что атом углерода связан с другими атомами лишь простыми связями, увеличивается на определенную величину, если этот атом связан с другим углеродным атомом кратной связью. При наличии в молекуле кратных связей к молекулярной рефракции, вычисленной из атомных рефракций, добавляют соответствующий инкремент на каждую кратную связь. Для ацетиленовой связи этот инкремент больше, чем для этиленовой [1]. Разницу между экспериментально найденными и вычисленными по атомным рефракциям значениям молекулярной рефракции называют молекулярной экзальтацией, или инкрементом молекулярной рефракции. Она является признаком отсутствия или наличия сопряжения в изучаемом соединении [1]. Изучение молекулярной рефракции большого числа фосфорорганических соединений показало, что атомная рефракция фосфора AR_p подвержена структурным изменениям и, что в расчетах MRD ФОС (фосфороорганических соединений) приходится вводить многочисленные инкременты, и наблюдается многообразие значений AR_p [1, стр. 337-392]. Найдено, что в производных фосфористой и фосфорной кислот, а также в их фосфонистых, фосфоновых и фосфиновых аналогов замена атома хлора при атоме фосфора на алкоксигруппу, или, наоборот, алкоксигруппы на хлор, не влияет на величину AR_p соединений одного типа [1-5]. Но при замене хлора или алкоксигруппы на алкил и фенил или его замещенный аналог, наблюдается инкремент AR_p и MRD. Так, если при замене хлора или алкоксигруппы на алкил в ряду фосфитов, инкремент $AR_p = 0.7$ [2-4], то при аналогичной замене в фосфитах на фенил или его заменяющий аналог наблюдаемый инкремент AR_p составляет 1.59, $AR_p = 8.87$ [5]. На примере полных эфиров арилфосфонистых кислот установлено [6,7], что при такой замене на арил наблюдается инкремент и рефракция связи C-P. В отличие от P-Салкил-P он равен 3.71 [9], рефракция связи Сфенил-PIII = 4.90 [6], а у замещенных

производных в фенильном ядре рефракция связи Сарил-PIII = 4.67 [7]. Оказалось, что при замене алкильной группы в диалкиловых эфирах алкилфосфоновых на водород наблюдается инкремент $AR_p = 0.23$ [10]. В соответствие с этим инкремент AR_p в диалкилфосфитах равен $4.27 + 0.23 = 4.5$ [10,11]. В работе [10] определены значения AR_p для моноалкиловых эфиров фенил- и п-полифосфонистой кислот: AR_p для $C_6H_5(H)P(O)OR$ равна 5.6; а в п- $CH_3C_6H_4(H)P(O)OR$ - 6.1. Большой инкремент значений AR_p и рефракций связи C-PIII при переходе от алкильных производных к арильным без сомнения указывает на наличие сопряжения между p-электронной системой ароматического ядра и свободной парой электронов трёхвалентного фосфора. Увеличение инкремента при введении в фенильное ядро заместителя служит дополнительным подтверждением этого заключения [7]. Исследование влияния фенила, необремененного различными заместителями, на рефракцию связи алкил-фосфор в производных фенилфосфоновой, фенилалкил-, фенилвинил- и дифенилфосфиновой кислот показывает [12], что в этих соединениях сопряжение между фосфорильной группой и фенильным ядром слабое. Оно фактически не проявляется на рефракции связи C-P. Значения рефракции связи Сфенил-PIV равно 3.72 и не отличается от рефракции связи Салкил - PIV, равной 3.71 [9]. Слабыми были признаки сопряжения между фенильным ядром и фосфорильной группой [10] и в моноалкиловых эфирах фенилфосфонистой кислоты вида $C_6H_5(H)P(O)OR$. Для этих соединений рефракция связи Сфенил- PIV составило для: R- $CH_3=3.78$; $C_2H_5=3.88$; н- $C_3H_7=3.985$; изо- $C_3H_7=3.951$, $C_3H_5=3.91$ и н- $C_6H_{13}=3.45$, среднее значение рефракции связи Сфенил- PIV равно 3.853, мало отличается от значения рефракции связи Салкил-PIV=3.71 у моноалкиловых эфиров п-толилфосфонистой кислоты вида н- $CH_3C_6(H)(H)P(O)OR$ значения рефракции связи Столил- PIV составило для R: $C_2H_5=4.33$; н- $C_3H_7=4.302$; изо- $C_3H_7=4.396$; н- $C_4H_9=4.364$; изо- $C_4H_9=4.414$, н- $C_6H_{13}=4.20$; н- $C_7H_{15}=4.227$ и н- $C_8H_{17}=4.212$. Среднее значение рефракции связи Столил-PIV=4.297. Эти результаты указывают на возможность сопряжения между ароматическим ядром и фосфорильной группой при удлинении цепи сопряжения. В настоящей работе мы изучали рефракцию связи Сарил-PIV ряда хлорангидридов и эфиров арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот. Молекулярную рефракцию определяли по формуле Г.Лоренца и Л.Лоренца исходя из показателей преломления для линии натрия и удельных весов соединений [1]. Для вычисления рефракции связи Сарил - PIV использовали значения рефракций связей, опубликованные в работах [1,9,13]. По данным [1 стр. 341] значения рефракций связей составили: C-H = 1.676; C-C = 1.296; C=C = 4.17, C-Оэф = 1.54; C-Оацетальная = 1.46 для эфиров вида $-P(O)(OR)_2$, C-Cl = 6.51, C-Br = 2.39. По данным [9] и [13] связь P-Оэф = 3.22; P-Салкил=3.71; P-Cl=8.856; P-H=4.01 и P=O=-1.032. Рефракцию связи Сарил-PIV определяли по разнице между экспериментально найденными значениями MRD и суммой

рефракций связи элементов, входящих в состав фосфорного соединения, без учета искомой рефракции связи Сарил-PIV. Расчеты проводили до 3 знака после запятой. Полученные результаты округляли. В качестве примера рассмотрим определение рефракции связи Сарил-PIV для этилового эфира п-толилфосфонистой кислоты $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{OR}$, у которого $\text{MRD} = 51.142$ [10], определена по молекулярному весу, $n_{20D} = 1.5210$ и $d_{204} = 1.0966$. Рефракции связей: $5\text{C-C} = 5 \cdot 1.296 = 6.48$, $3\text{C}=\text{C} = 12.51$, $1\text{-P-H} = 4.01$, $1\text{POэф} = 3.22$, $1\text{-COэф} = 1.54$; $12\text{C-H} = 20.112$; $1\text{P=O} = 1.032$, сумма = 46.84. Отсюда значение рефракции связи Сарил-PIV равно $51.142 - 46.84 = 4.302$. Аналогично определяли значения Сарил-PIV для изученных в этой работе соединений. При этом были использованы опубликованные значения MR. При возникновении сомнений повторяли расчеты MR D. Значения рефракций связей Сарил-PIV, изученных соединений приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены соединения, не вошедшие в опубликованные работы, по материалу статьи [19].

Таблица 1 - Рефракция связи Сарил-PIV в производных арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот

Формула	п	п/п	Формулы	X	R	MRD	Сумма	р.с. элементов	р.с. Сарил-PIV	Литература
$n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ -I	1	2	3	4	5	6	7	8	1	CH ₃ - 50.181 46.106 4.075 [8]
$n\text{-XC}_6\text{H}_4(\text{R})\text{P}(\text{O})\text{OR}$ -III	2	1	C ₂ H ₅ - 55.048 50.754 4.294 [14]	3	1	Br - 53.787 49.172 4.615 [19]	4	II	CH ₃ CH ₃ 51.78 47.81 3.970 [8]	
$n\text{-XC}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{OR}$ -IV №	5	II	CH ₃ C ₂ H ₅ 61.273 57.108 4.167 [8]	6	II	CH ₃ изо-С ₃ H ₇ 70.588 66.402 4.186 [8]	7	II	CH ₃ н-С ₃ H ₇ 70.480 66.402 4.078 [8]	
	8	II	CH ₃ н-С ₄ H ₉ 79.792 75.698 4.094 [8]	9	II	CH ₃ н-С ₅ H ₁₁ 89.120 84.994 4.126 [8]	10	II	CH ₃ С ₃ H ₅ 69.508 65.446 4.062 [15]	
	11	II	CH ₃ С ₄ H ₇ 78.921 77.744 4.177 [15]	12	II	CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ (металлил) н-С ₃ H ₇ 80.182 75.698 4.484 [16]	13	II	Br C ₂ H ₅ 64.595 60.172 4.423 [8]	
	14	II	Br н-С ₄ H ₇ 82.735 78.764 3.971 [19]	15	II	Cl CH ₃ 52.038 47.996 4.042 [8]	16	II	Cl C ₂ H ₅ 61.653 57.292 4.363 [8]	
	17	II	Cl С ₃ H ₅ 70.047 65.632 4.415 [19]	18	II	Cl н-С ₃ H ₇ 70.882 65.588 4.294 [8]	19	II	Cl н-С ₃ H ₉ 80.080 75.884 4.196 [8]	
	20	II	Cl С ₄ H ₇ 79.351 74.928 4.428 [15]	21	II	Cl н-С ₅ H ₁₁ 89.408 85.180 4.228 [8]	22	II	CH ₃ О C ₂ H ₅ 63.351 58.590 4.461 [18]	
	23	II	CH ₃ О н-С ₄ H ₉ 81.511 77.432 4.179 [18]	24	II	CH ₃ О н-С ₈ H ₁₇ 118.760 114.660 4.094 [18]	25	II	CH ₃ ОC(О) CH ₃ 58.451 54.254 4.197 [16]	
	26	III	Br ClCH ₂ CH ₂ 73.325 68.950 4.375 [17]	27	III	CH ₃ ClCH ₂ CH ₂ 70.159 65.884 4.268 [17]	28	III	CH ₃ CH ₃ 55.571 51.568 4.003 [19]	
	29	III	IV CH ₃ C ₂ H ₅ 60.334 56.216 4.118 [20]	30	III	IV CH ₃ н-С ₃ H ₇ 64.974 60.864 4.110 [19]	31	IV	CH ₃ н-С ₄ H ₉ 69.521 65.512 4.009 [23]	
	32	IV	Cl C ₆ H ₅ 75.598 71.754 4.513 [19]	33	IV	Cl CH ₃ 56.267 51.754 4.513 [19]	34	III, IV	Cl C ₂ H ₅ 60.660 56.402 4.258 [23]	
	35	IV	Cl н-С ₃ H ₇ 65.028 61.050 3.978 [23]	36	IV	Cl н-С ₄ H ₉ 69.763 65.598 4.165 [23]	37	IV	Cl н-С ₅ H ₁₁ 74.292 70.346 3.945 [23]	

Как видно из данных таблицы 1, значения рефракции связи Сарил-PIV в производных арилфосфоновых и арилэтилфосфиновых кислот, являющихся замещенными в фенильном ядре аналогами фенилфосфоновой и фенилалкилфосфиновых кислот, значительно больше значений рефракции связи

Сфенил-Р IV у незамещенных в ядре производных [12]. Влияние введения заместителя в фенильное ядро на рефракцию связи Сфенил-Р IV при введении алкила (метил-, этил- и изопропил) видно на примерах соединений (№№ 1,2,4-12,27-32). Среднее значение рефракции связи Сарил-PIV для этих соединений равно 4.329. Но если принять во внимание рассмотренное нами значение рефракции связи Столил-PIV для моноалкиловых эфиров п-толилфосфонистой кислоты, равную 4.297, то среднее значение рефракции связи Сарил-PIV для алкилзамещенных производных арилфосфоновых, арилалкилфосфиновых кислот будет иметь значение $(4.329+4.297)/2 = 4.313$. Разницу между рефракцией связи Сарил-PIV и рефракцией связи Сфенил-PIV, равную $4.313 - 3.71 = 0.603$, можно принять за инкремент замещения водорода в фенильном ядре на алкил. Влияние замещения водорода в фенильном ядре на хлор или бром видно на примерах №№ 3, 13-21, 26, 33-37. Среднее значение рефракцией связи Сарил-PIV для галогенозамещенных производных арилфосфосфоновых и арилалкилфосффиновых кислот равно 4.216. Значения рефракции связи Сарил-PIV для метокси- и карбометокси- замещенных (№№ 22-25) равны 4.22. Суммируя полученные результаты можно сделать вывод, что при замещении водорода в фенильном ядре на алкил - галоген, алкокси- и карбоалкоксигруппы среднее значение рефракции связи Сарил-PIV равно $(4.329+4.216+4.22)/3 = 4.255$, с учетом данных для моноалкиловых эфиров и толилфосфонистой кислоты [10] $(4.297+4.255)/2 = 4.244$.

Таблица 2 - Список неопубликованных соединений № по таб 1 Ф о р м у л а X R Ме-тодсин-теза В ы х о д, % Н а й д е н о, %*Р Формула Выч и с л е н о, %P 3 I Br - [21] 46.6 11.52 C₆H₄BrCl₂OP 11.31 14 II Br C₄H₉ [25] 65 8.43 C₁₄H₂₂BrO₃P 8.87 17 II Cl C₂H₅ 43 11.22 C₁₂H₁₄ClO₃P 11.36 28 III CH₃ CH₃ 50 15.23 C₁₀H₁₅O₂P 15.60 33 IV Cl CH₃ 23 37.2 13.85 C₉H₁₂ClO₂P 14.17 *среднее из двух определений Диаллиловый эфир п-хлорфенилфосфоновой кислоты (№17 в табл. 1) получали по разработанному нами способу [22]. К раствору 10 г. (0.04 г-моль) диаллилового эфира п-хлорфенилфосфонистой кислоты в 10 г. (0.11 г-моль) аллилового спирта медленно при перемешивании добавляют по каплям 15 мл. четыреххлористого углерода. По завершению экзотермической реакции смесь кипятят с обратным холодильником 4 часа, упаривают и перегоняют при пониженном давлении. Выделено 4.5 г. (46.6%) диаллилового эфира п-хлорфенилфосфонистой кислоты (табл. 2. № 17 в табл. 1).

Таблица 3 - Свойства неопубликованных соединений № по таб 1 Формула Т кипения η_D20 d₄20 °C мм. рт.ст. 3 I C₆H₄BrCl₂OP 158.5 12 1.5991 1.7400 14 II C₁₄H₂₂BrO₃P 209.5-211 15 1.5146 1.2720 17 II C₁₂H₁₄ClO₃P 118.5 14 1.5277 1.1981 28 III C₁₀H₁₅O₂P 152.5-153.5 12 1.5248 1.0920 33 IV C₉H₁₂ClO₂P 93-94.5 0.15 1.5400 1.2191 Аналогично окисляют ди-п-бутиловый эфир 4-бромфенилфосфонистой кислоты обработкой смесью бутилового спирта и четыреххлористого углерода (№14 в табл. 1). При окислении смесью метанола и четыреххлористого углерода метилового эфира полиэтилфосфиновой кислоты получают метиловый эфир п-

толилэтилфосфиновой кислоты (Табл. 1 № 33) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OCH}_3)_2$.
Обработка смесью метанола и четыреххлористого углерода этилового эфира 4-хлорфенилэтилфосфинистой кислоты приводит к метиловому эфиру 4-хлорфенилэтилфосфиновой кислоты (№ 33). Выводы Изучение изменения рефракции связи Сарил-PIV производных ряда арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот позволило установить: рефракция связи Сарил-PIV составляет 4.244; разницу между рефракциями Сарил-PIV и Сфенил-PIV, равную 0.434, можно принять за инкремент связи Сфенил-PIV при замещении водорода в фенильном ядре на алкил- или галоген, алкокси- и карбоалкоксигруппы.