

Г. В. РАТОВСКИЙ, В. В. ДОРОХОВА, Ю. Л. ФРОЛОВ,
Е. Ф. ГРЕЧКИН, А. В. КАЛАБИНА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМ ФОСФОРА ПРИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 8 VII 1969)

В литературе, посвященной исследованиям фосфорсодержащих молекул, отсутствует единое мнение относительно взаимодействия кратных связей с группами $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, $-\text{PCl}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и т. д. Кабачник ⁽¹⁾ отмечает противоречие в трактовке экспериментальных данных, полученных для такого рода молекул оптическими и химическими методами.

С целью изучения возможности сопряжения нами исследован ряд производных виниловых эфиров и стиролов, содержащих при двойной связи группы $-\text{PCl}_2$, $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Основные результаты представлены в табл. 1. Для всех молекул были измерены частоты и интегральные интенсивности линий комбинационного рассеяния (к.р.) характеристических колебаний основных структурных групп. Измерения интенсивностей проводились методом внутреннего эталона в среде диоксана на спектрометре ДФС-12. Для ряда соединений параллельные контрольные измерения сделаны в циклогексане.

Влияние фосфорсодержащих групп в β -замещенных виниловых эфирах приводит к понижению частоты валентных колебаний двойной связи на 20—30 см^{-1} и увеличению интенсивности I_{1620}^∞ в 3—4 раза. Основываясь на результатах работы Шорыгина ⁽²⁾, в которой показано, что I^∞ линий к.р. двойной связи практически одинаковы в моно- и дизамещенных этиленах, можно предполагать, что наблюдаемые нами изменения обусловлены в основном взаимодействием двойной связи с фосфорсодержащей группировкой.

Наличие групп $-\text{PCl}_2$, $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ в производных винилариловых эфиров отражалось и на характеристиках бензольного кольца. I_{1590}^∞ повышена в этих соединениях в 3—4 раза, несколько увеличено также значение I_{1000}^∞ . В производных стирола аналогичного строения также наблюдается существенное возрастание $I_{1600+1570}^\infty$ по сравнению с суммарной интенсивностью линий двойной связи (1626 см^{-1}) и бензольного кольца (1597 см^{-1}) в стироле. Такой результат, по нашему мнению, как и одновременное увеличение I_{1000}^∞ , является проявлением внутримолекулярных взаимодействий фосфорсодержащей группы и π -электронной системы радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$.

Аналогичное возрастание интенсивностей в производных стирола было обнаружено Шагидулиным ⁽⁴⁾ и ранее нами ⁽⁵⁾. При исследовании фосфорорганических соединений, содержащих диеновую группировку, Шагидулин с сотрудниками обнаружил увеличение интенсивности к.р. линий диеновой группировки.


Полученный нами результат подтверждается изменениями $I_{1600+1570}^\infty$ (для стиролов), а также I_{1590}^∞ (для винилариловых эфиров) в случае замены атомов хлора при фосфоре на алкокси- или алкильные радикалы.

Предполагаемые внутримолекулярные взаимодействия могут в свою очередь изменять характеристики фосфорсодержащих групп. Сопоставление интенсивности линии валентных колебаний $\text{P}=\text{O}$ -связи в производных

Таблица 1

Параметры линий комбинационного рассеяния фосфорсодержащих производных виниловых эфиров и стирола

Соединение	$\nu_{C=C}$, см ⁻¹	$I_{C=C}^{\infty}$ *	ν_B , см ⁻¹	I_B^{∞} *	$\nu_{P=O}$, см ⁻¹	$I_{P=O}^{\infty}$ *	ν_B , см ⁻¹	I_B^{∞} *	ν_{PCl_2} , см ⁻¹	$I_{PCl_2}^{\infty}$ *
C ₄ H ₉ OCH = CH ₂ **	1611, 1639, 1640	40								
C ₄ H ₉ OCH = CHP (O) Cl ₂	1595, 1608	130			1260	40			460	60
C ₂ H ₅ OCH = CHP (O) Cl ₂	1589, 1641	120			1262	55			460	65
C ₄ H ₉ OCH = CHPCl ₁₆	1584, 1604	470							463+490	320
C ₄ H ₉ OCH = CHP (S) Cl ₃	1585, 1605	130							444	65
C ₂ H ₅ OCH = CHP (O) (OC ₄ H ₉) ₂	1605, 1625	65								
C ₆ H ₅ OCH = CH ₂ **	1640	80	1589	55			999	110		
C ₆ H ₅ OCH = CHP (O) Cl ₂	1619	220	1589	90	1265	80	993	140	461	40
C ₆ H ₅ OCH = CHPCl ₃	1614	300	1589	150			999	180	468+491	580
C ₆ H ₅ OCH = CHP (S) Cl ₃	1620	340	1588	140			993	160	445	180
C ₆ H ₅ OCH = CHP (O) (OC ₂ H ₅) ₂	1613, 1635	175	1587	55	1256	20				
n-BrC ₆ H ₄ OCH = CH ₂ **	1641	110	1588	100						
n-BrC ₆ H ₄ OCH = CHP (O) Cl ₂	1619	410	1588	130	1268	80			460	50
n-BrC ₆ H ₄ OCH = CHP (S) Cl ₂	1618	330	1579	130					450	270
C ₆ H ₅ OCH = CBrP (S) Cl ₂	1612	470	1589	260					469	360
C ₆ H ₅ CH = CH ₂	1626	400	1597	270						
C ₆ H ₅ CH = CHP (O) Cl ₂	1570, 1600						996	270		
C ₆ H ₅ CH = CHPCl ₃	1568, 1598						996	180		
C ₆ H ₅ CH = CHP (S) Cl ₃	1570, 1600						996	340		
C ₆ H ₅ CH = CHP (O) (C ₂ H ₅) ₂	1589, 1609, 1574						997	290	456+491	510
							997			660

* I[∞] моля CCl₄, принята за 100 ед. ** Данные взяты из работы (*).Примечание. Б — 

винилалкиловых и винилариловых эфиров показало, что значение I_{1260}^{∞} в последних выше в два раза. В производных стирола значение I_{1260}^{∞} не удалось определить, вследствие наложения сильной линии 1230 см^{-1} , плоских С—Н-колебаний винильной группы.

В ходе исследования обнаружилось, что при взаимодействии с ненасыщенными связями значительно изменяется интенсивность симметричных и антисимметричных колебаний группы $-\text{PCl}_2$. Замена алкильного радикала на фенильный в соответствующих эфирах повышает ее $I_{460+490}^{\infty}$ почти в два раза. Последовательно повышается I_{450}^{∞} линии симметричных

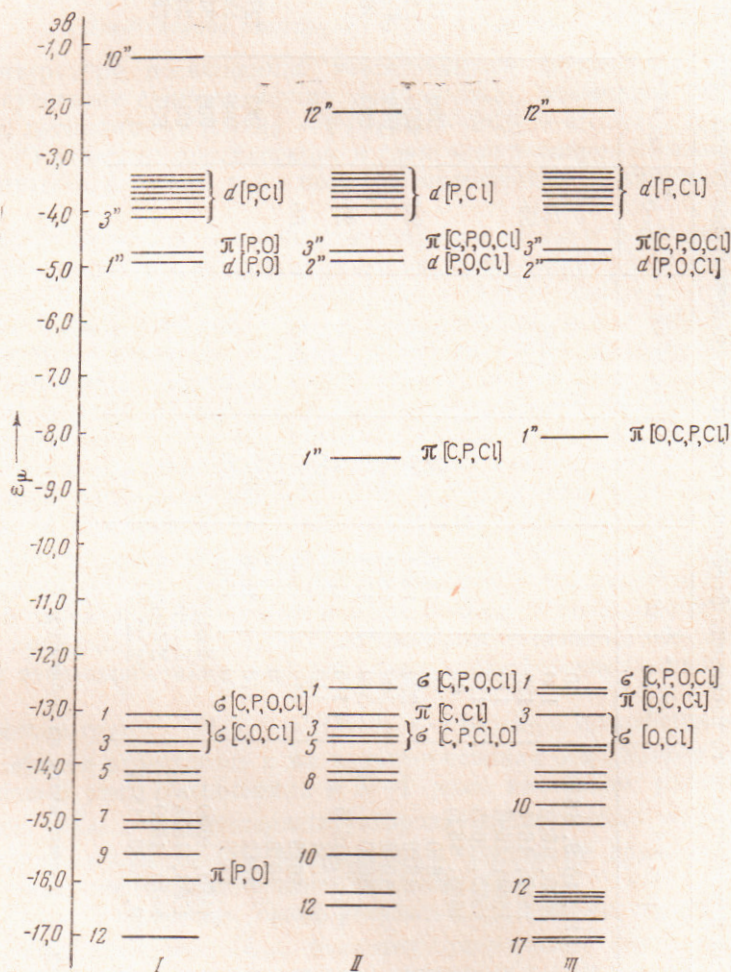


Рис. 1

колебаний Р—Сl-связей в группе $-\text{P(S)Cl}_2$ в ряду производных бутил-, фенил-, *n*-бромфенилвинилового эфиров и стирола. Подобное сопоставление I_{460}^{∞} для $-\text{P(O)Cl}_2$ -группы показывает, что ее величина не претерпевает больших изменений в ряду эфиров, но значительно возрастает в соответствующих производных стирола.

С целью более полной характеристики исследуемых соединений нами был выполнен расчет трех модельных молекул: $\text{CH}_3\text{P(O)Cl}_2$ (I), $\text{CH}_2=\text{CHP(O)Cl}_2$ (II) и $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CHP(O)Cl}_2$ (III) методом Хоффмана. Результаты расчета (табл. 2) показывают на ярко выраженный полярный характер Р=О- и Р—Сl-связей.

Обращает на себя внимание характер верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей (м.о.) (рис. 1). Если в молекулах II и III м.о. 1, 3, 4, ... и 2*, 3*, 4* ... обязаны своим происхождением главным образом группе —POCl₂, то π -орбитали 2 и 1* привнесены явно винильным фрагментом. М.о. 1, 3* и 2, 1* делокализованы, первый на двойную связь, вторые на атомы P, Cl и O. Интересно отметить, что орбитали 2—4 образованы преимущественно 3*p*-а.о. хлора. *d*-Орбиты хлора и фосфора в занятых м.о. участия практически не принимают, но в то же время они определяют природу сравнительно низко расположенных 2*, 4*, 11* вакантных м. о. Такие результаты позволяют предположить, что взаимодействие атомных

Т а б л и ц а 2

Полные заселенности на связях и атомах (по Малликену) в основном состоянии молекул

R	P	Cl	O	P=O	P—Cl	P—C
CH ₃ —	+2,935	—0,457	—1,661	0,376	0,493	0,475
CH ₂ =CH—	+2,873	—0,517	—1,493	0,471	0,416	0,542
CH ₃ OCH=CH—	+2,980	—0,525	—1,578	0,476	0,416	0,524

групп в исследуемых молекулах должно проявляться при их изучении в динамических условиях (химическая реакционная способность, спектры к.р.). При этом мы можем ожидать повышенного значения электронной поляризуемости, вследствие наличия ряда электронных переходов со сравнительно малой энергией возбуждения, сопровождающихся перестройкой электронной оболочки молекулы. Так, для молекул II, III большую роль должны играть переходы между делокализованными π -орбиталями (2 → 1*); возбуждение электрона с π -орбиты на вакантные орбиты хлора и фосфора (2 → 2*, 2 → 4* и с делокализованной σ -орбиты и *p*-орбит атома хлора на вакантную π -орбиту (1 → 1* и 3 → 1*). Поэтому очевидно, что наличие группы —POCl₂ должно отражаться на поляризуемости π -электронного облака, и, наоборот, изменение системы π -электронов должно воздействовать на свойства фосфорсодержащей группы. С некоторой долей вероятности можно ожидать, что участие атомов хлора в этом воздействии будет весьма значительным.

Иркутский государственный университет
Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
20 V 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Кавацхник, Tetrahedron, **20**, 3 (1964). ² П. П. Шорыгин, Усп. хим., **19**, 419 (1950). ³ Ю. Л. Фролов, А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, ЖСХ, **6**, 397 (1965). ⁴ Р. Р. Шагидулин, А. В. Чернова и др., ДАН, **173**, 135 (1967). ⁵ Г. В. Ратовский, В. В. Дорохова и др., Матер. конфер., Иркутск, 1967, стр. 159.