

УДК 541.572.5+541.572.8

ХИМИЯ

И. П. РОММ, Э. М. САДЫКОВА, Е. Н. ГУРЬЯНОВА, И. Д. КОЛЛИ,
академик К. А. КОЧЕШКОВ

***pπ*-СОПРЯЖЕНИЕ В ТРИФЕНИЛФОСФИНЕ**

В литературе нет единой точки зрения по вопросу о *pπ*-сопряжении в ароматических фосфинах, т. е. о взаимодействии неподеленной пары электронов фосфора с π -электронами ароматической системы. Авторы (^{1, 2}) считают, что сопряжение имеет место, другие (³) отрицают возможность такого взаимодействия, авторы (⁴) полагают, что если сопряжение и есть, то оно невелико и во всяком случае слабее, чем в ароматических аминах.

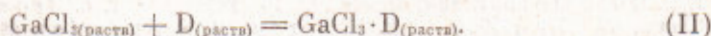
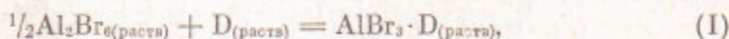
Таблица 1

Дипольные моменты и тепловые эффекты реакций образования комплексов $R_3P \cdot MX_3$

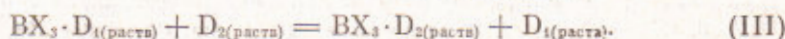
№	R_3P	P_{∞}	R_D	μ_K	$-\Delta H_K$
Комплексы бромистого алюминия					
1	Трибутилфосфин	2274,0	112,9	10,2	34,2
2	Тригексилфосфин	2407,0	140,6	10,5	33,2
3	Трифенилфосфин (1 : 1)	2175,8	129,4	10,0	21,6
	(1 : 2)	2820,3	174,4	11,3	22,6
Комплексы треххлористого галлия					
4	Трибутилфосфин	2479,9	97,4	10,7	35,0
5	Триоктилфосфин	—	—	—	36,3
6	Трифенилфосфин (1 : 1)	2421,1	122,4	10,6	24,4
	(1 : 2)	3172,7	160,4	12,1	25,7
Комплексы треххлористого бора					
7	Трибутилфосфин	1248,2	89,3	7,5	—
8	Трифенилфосфин	1193,0	105,9	7,25	—

Исследование комплексообразования фосфинов с различными акцепторами может быть весьма полезным для решения этого вопроса, так как фосфины являются сильными *n*-донорами и, следовательно, свойства комплексов должны определяться состоянием неподеленной пары электронов атома фосфора. Для определения величины энергии *pπ*-сопряжения мы применили предложенный недавно некоторыми из нас (^{5, 6}) «метод комплексообразования».

Экспериментальная часть работы заключалась в измерении дипольных моментов (д.м.) и теплот образования комплексов фосфинов с рядом акцепторов. В табл. 1 приведены молярные поляризации (P_{∞}), молярные рефракции, вычисленные по аддитивной схеме (R_D) и д.м. ($\mu_K D$) комплексов. В той же таблице указаны величины тепловых эффектов реакций комплексообразования ($-\Delta H_K$, ккал/моль, точность $\pm 0,3 \div 1,0$ ккал/моль)



В табл. 2 приведены тепловые эффекты реакций замещения



Методика эксперимента описана ранее (5, 7, 8). Все опыты проводились в бензоле при 25°.

Анализ полученных величин позволяет сделать интересные выводы о полярности и прочности комплексов. В настоящей статье мы рассмотрим лишь вопрос о сопряжении в трифенилфосфине. Другие вопросы будут рассмотрены в дальнейших публикациях. Упомянем лишь о том, что трифенилфосфин образует с бромистым алюминием комплексы двух составов 1:1 и 1:2. Комплекс состава 1:1 образуется в результате взаимодействия неподеленной пары электронов атома фосфора с галогенидом металла (*nv*-комплекс). В комплексе состава 1:2 вторая молекула бромистого алюминия взаимодействует с π -системой ароматического фосфина, т. е. в этом комплексе Ph_3P является одновременно и *n*-донором и π -донором. При обсуждении результатов мы будем рассматривать лишь комплекс состава $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{AlBr}_3$.

Суммарный д.м. комплекса можно представить в виде векторной суммы $\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{а}} + \mu_{\text{д}} + \mu_{\text{да}}$, где три вектора в правой части уравнения являются д.м. акцепторной, донорной частей комплекса и д.м. донорно-акцепторной связи. В исследуемых комплексах все три вектора направлены по одной прямой.

Таблица 2

Тепловые эффекты реакций замещения
 $\text{VX}_3 \cdot \text{D}_1 (\text{раств.}) + \text{D}_2 (\text{раств.}) = \text{VX}_3 \cdot \text{D}_2 (\text{раств.}) + \text{D}_1 (\text{раств.})$

№ реакции	D_1	D_2	$-\Delta H$
Комплексы трехфтористого бора			
1	Трибутилфосфин	Диметилциклогексилламин	6,8
2	Тригексилфосфин	Диметилциклогексилламин	7,5
3	Трифенилфосфин	Диметилциклогексилламин	19,3
Комплексы треххлористого бора			
4	Трифенилфосфин	Трибутилфосфин	15,0

Рассмотрим комплексы Ph_3P с бромистым алюминием. Как видно, д.м. комплексов AlBr_3 с алифатическими фосфинами и трифенилфосфином близки между собой. Во всех трех комплексах вклад $\mu_{\text{а}}$ один и тот же. Вклады $\mu_{\text{д}}$ также должны быть близки. Некоторые различия в д.м. исходных фосфинов: $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ 2,22D (°); $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 1,44D (°), объясняются мезомерным моментом (°). Как будет показано ниже, эта разница снимается при комплексообразовании. Следовательно, из величин д.м. комплексов следует, что д.м. донорно-акцепторных связей комплексов $(\text{алк})_3\text{P} \cdot \text{AlBr}_3$ близки $\mu_{\text{да}}$ комплекса $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{AlBr}_3$.

В комплексах донорно-акцепторного типа имеет место прямая пропорциональная зависимость между степенью переноса заряда от донора к акцептору $\mu_{\text{да}}/e \cdot r$ и теплотой образования донорно-акцепторной связи ($-\Delta H_{\text{да}}$) (°). Тогда из изложенного выше следует, что теплоты образования донорно-акцепторных связей в комплексах $(\text{алк})_3\text{P} \cdot \text{AlBr}_3$ близки $-\Delta H_{\text{да}}$ в комплексе $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{AlBr}_3$.

Между тем, как видно из данных табл. 1, теплота образования комплекса $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{AlBr}_3$ намного ниже $-\Delta H_{\text{к}}$ комплексов $(\text{алк})_3\text{P} \cdot \text{AlBr}_3$. Теплоту образования комплекса можно представить в виде суммы: $\Delta H_{\text{к}} = \Delta H_{\text{да}} + \Delta H_{\text{а}} + \Delta H_{\text{д}}$, где $\Delta H_{\text{а}}$ и $\Delta H_{\text{д}}$ — энергия перестройки молекул акцептора и донора при комплексообразовании. Величина $\Delta H_{\text{а}}$ постоянна в комплексах бромистого алюминия. Значит разница в теплотах образования комплексов AlBr_3 с алифатическими фосфинами и трифенилфосфином возникает из-за различия в энергии перестройки фосфинов ($\Delta H_{\text{д}}$). Пере-

стройка трифенилфосфина заключается в разрыве $p\pi$ -сопряжения при комплексообразовании. В комплексах с сильными акцепторами типа MX_3 , неподделенная пара p -электронов трифенилфосфина, будучи сильно связанной с акцептором, не может принимать участие в $p\pi$ -сопряжении. Следовательно, разница в величинах $-\Delta H_{\kappa}$ комплексов $(\text{алк})_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$ ($-\Delta H_{\text{ср}} = 33,7$ ккал/моль) и $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$ (21,6 ккал/моль) может быть отнесена к энергии $p\pi$ -сопряжения трифенилфосфина ($E_c = 12,1$ ккал/моль).

Близкие величины $\mu_{\text{дл}}$ в комплексах $(\text{алк})_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$ и $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$ свидетельствуют о близости величин $-\Delta H_{\text{дл}}$ в этих комплексах. Рассмотрим однако, какие другие факторы могут в принципе снижать прочность донорно-акцепторной связи ($-\Delta H_{\text{дл}}$), а следовательно, и теплоту образования комплекса $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$ по сравнению с комплексами $(\text{алк})_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$. Стерический фактор мало влияет на прочность комплексов AlBr_3 с аминами, эфирами и сульфидами (⁵). Судя по тому, что алифатические фосфины с разной длиной радикала R дают с AlBr_3 (№№ 1, 2, табл. 1) комплексы одинаковой (в пределах ошибки опыта) прочности, стерический фактор и в комплексах с фосфинами не играет существенной роли. Индуктивный эффект ароматического кольца не сказывается заметно на донорной способности эфиров (⁶, ¹⁰), а также аминов и сульфидов (⁵). В ароматических фосфинах этот эффект должен к тому же компенсироваться сдвигом электронной плотности от кольца к атому фосфора в результате pd -сопряжения (⁴). Отметим, что если бы в трифенилфосфине имело место только pd -сопряжение, но отсутствовало $p\pi$ -сопряжение, то донорная способность Ph_3P должна была бы быть больше, чем $(\text{алк})_3\text{P}$.

Мы полагаем, что основным фактором, определяющим снижение величины $-\Delta H_{\kappa}$ комплекса $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$, по сравнению с $(\text{алк})_3\text{P}\cdot\text{AlBr}_3$ (при равных величинах $\mu_{\text{дл}}$), являются энергетические затраты на разрыв $p\pi$ -сопряжения в трифенилфосфине при комплексообразовании. Эта точка зрения подтверждается результатами (табл. 1, 2), полученными при исследовании комплексов с другими акцепторами: GaCl_3 , BF_3 , BCl_3 . Для данного акцептора наблюдаются близкие величины μ_{κ} комплексов с Ph_3P и $(\text{алк})_3\text{P}$. В то же время по прочности эти комплексы сильно отличаются. В системах с треххлористым галлием энергия $p\pi$ -сопряжения Ph_3P была получена вычитанием 24,4 ккал/моль из средней теплоты образования комплексов $(\text{алк})_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ ($-\Delta H_{\text{ср}} = 35,7$ ккал/моль). В случае комплексов BF_3 для получения E_c вычитали средний тепловой эффект реакций замещения 1 и 2 (табл. 2) ($-\Delta H_{\text{ср}} = 7,2$ ккал/моль) из теплового эффекта реакции 3 (табл. 2) ($-\Delta H = 19,3$ ккал/моль). Наконец E_c (BCl_3) была получена как тепловой эффект реакции замещения 4 (табл. 2). Полученные величины энергий $p\pi$ -сопряжения приводим ниже

Акцептор	AlBr_3	GaCl_3	BF_3	BCl_3
E_c , ккал/моль	12,1	11,3	12,1	15,0

Как видно, величины E_c (AlBr_3 , GaCl_3 , BF_3) близки. В случае BCl_3 величина E_c несколько выше. Наиболее достоверными представляются величины E_c (AlBr_3) и E_c (GaCl_3). Величины E_c (BF_3) и E_c (BCl_3) менее надежны, так как они получены не прямым путем, а в реакциях замещения. Кроме того, в комплексах галогенидов бора стерический фактор играет гораздо большую роль, чем в комплексах AlBr_3 или GaCl_3 .

— Метод комплексообразования дает возможность определять энергии $p\pi$ -сопряжения аминов, эфиров и сульфидов с точностью ± 1 ккал/моль (⁶). Фосфины алифатического ряда являются гораздо более капризными соединениями, и пока исследован узкий круг этих доноров. Поэтому точность определения $E_c \pm 2$ ккал/моль. Мы полагаем, что энергия $p\pi$ -сопряжения трифенилфосфина равна $11,7 \pm 2,0$ ккал/моль.

Эта величина меньше, чем E_c N-метилдифениламина (14,9 ккал/моль) (⁴, ⁶) и, по-видимому, существенно меньше E_c трифениламина. Таким образом, способность атома фосфора к рл-сопряжению меньше, чем атома азота. Однако E_c трифенилфосфина достаточно велика, и рл-сопряжение должно существенно сказываться на физических и химических свойствах этого соединения.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Klages, R. Langgare, Zs. Elektrochem., 63, 533 (1959). ² H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 22, 1430 (1954); H. Schindlbauer, Monatsh. Chem., 94, 99 (1963). ³ Б. И. Степанов, А. И. Боканов, Б. А. Королев, Теоретич. и эксп. хим., 4, 354 (1968). ⁴ Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, Там же, 3, 3 (1967). ⁵ И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, 38, 1927 (1968). ⁶ I. P. Romm, E. N. Guryanova, K. A. Kocheshkov, Tetrahedron, 25, 2455 (1969). ⁷ Е. Н. Гурьянова, И. П. Ромм, И. П. Гольдштейн, ЖОХ, 39, 754 (1969). ⁸ И. П. Ромм, Т. Г. Севастьянова и др., ЖОХ, 38, 1938 (1968). ⁹ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, 38, 1984 (1968). ¹⁰ И. П. Ромм, В. В. Копылов, Е. Н. Гурьянова, ЖСХ, 11, 671 (1970).