

УДК 541.64 + 547.241

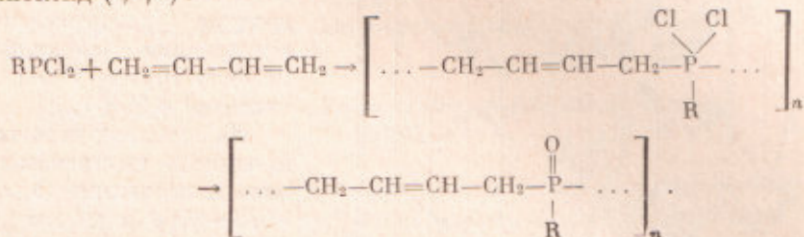
ХИМИЯ

Академик АН КазССР С. Р. РАФИКОВ, Н. Д. КАЗАКОВА,
Г. А. ДЬЯЧКОВ, О. В. АГАШКИН

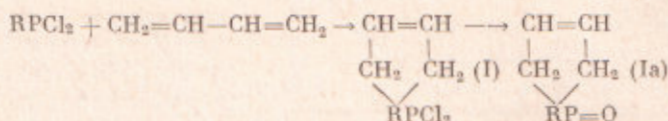
О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРИЛДИХЛОРОФОСФИНОВ С ДИВИНИЛОМ

При взаимодействии арилдихлорфосфинов (АДФ) с дивинилом (Д) реакция может протекать по двум направлениям.

1. В присутствии инициаторов радикальной полимеризации происходит образование линейного сополимера, омыление которого дает полимерный фосфиноксид (^{1, 2, 4}):



2. В присутствии ингибитора радикальной полимеризации — стеарата меди идет образование циклических непредельных фосфоленов (1), при омылении которых образуется окись третичного непредельного фосфина, которому приписывается структура 1а (^{1, 2}):



Однако строение окисей непредельных циклических фосфинов не установлено. Целью данной работы было выяснение условий образования циклических продуктов присоединения и установление строения соответствующих фосфиноксидов.

При взаимодействии толилдихлорфосфина (ТДФ) с Д в присутствии стеарата меди, при комнатной температуре в течение 15 суток, получен черный смолистый продукт. После удаления не вошедших в реакцию Д (0,58 г — 26,0%) и ТДФ (2,06 г — 25,7%) смолистый продукт растворен в воде и нейтрализован 30% NaOH до pH 8 и экстрагирован хлороформом. Из экстракта вакуумной разгонкой выделен продукт с т. кип. 184—188°/3 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5855. По константам и элементарному составу он соответствует циклическому фосфиноксиду; выход — 16% в пересчете на взятый ТДФ.

При взаимодействии ТДФ с Д в присутствии динитрила азо-бисизомаляной кислоты (ДАК) в растворе м-ксилола при комнатной температуре в запаянной ампуле через месяц образовалась темно-коричневая смолистая масса, которая не изменялась при стоянии в течение 18 месяцев. После удаления не вошедшего в реакцию ТДФ экстракцией петролейным эфиром, смолистый остаток обработан метанолом, нейтрализован горячим 30% NaOH и экстрагирован хлороформом. Вакуумной разгонкой выделена фракция (т. кип. 198°/7—8 мм рт. ст.; n_D^{20} — 1,5795), соответствующая циклическому продукту. Выход 25% от ТДФ. При взаимодействии ТДФ с Д в

присутствии ДАК в растворе *м*-ксилола при 60° в течение 45 мин. образовался сополимер желтого цвета, который превращен в полимерный фосфин — оксид путем обработки его раствором NaOH и Na₂SO₃ в течение 4 час. (3). Характеристическая вязкость в метаноле 0,18. Выход — 9,6% от суммы мономеров.

Как видно из приведенных данных, образование циклических непредельных фосфинов может протекать и в отсутствие стеарата меди, причем продукт образуется с большим выходом.

На рис. 1 представлены и.-к. спектры третичных циклических непредельных фосфиноксидов, остатка после их перегонки и сополимера, полученных из ТДФ и Д.

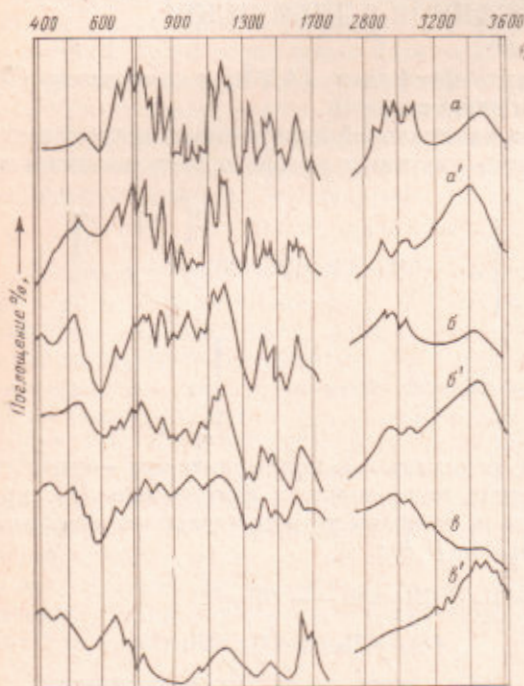


Рис. 1. И.-к. спектры продуктов взаимодействия ТДФ с дивинилом: *a, a'* — непредельный циклический фосфиноксид, *b, b'* — остаток после вакуумной перегонки, *c, c'* — сополимер; *a, b, c* — безводный, *a', b', c'* — влажный

Области поглощения 3020 см⁻¹ и 1590—1560 см⁻¹ характерны для групп CH, C=C дивинила и ароматического кольца.

Все три продукта отличаются гигроскопичностью и поглощают до 10% воды из воздуха (теоретически при поглощении молекулы воды на одну группу P=O, привес составит 8,55%).

На спектрах увлажненных продуктов интенсивность в области поглощения в области 3470—3500 см⁻¹ и 1680—1700 см⁻¹ увеличивается. Одновременно происходит смещение полосы поглощения P=O-связи из области 1200 см⁻¹ в область более низких частот. Подобное смещение P=O-связи было обнаружено (4) в спектрах алкил- и арилфосфиновых кислот и объяснялось образованием межмолекулярной водородной связи P=O...HO. Интенсивность полос, ответственных за колебание OH-групп молекул воды, на спектрах повторно

высушенных продуктов уменьшается по отношению к увлажненным.

Появление на и.-к. спектрах остатка и сополимера полосы поглощения слабой интенсивности в области 425 см⁻¹ следует отнести к связи P—Cl, что подтверждается наличием хлора (по данным микроанализа в них содержится до 0,75% хлора). Наличие полос поглощения в области 3100—2900 см⁻¹ на спектре третичного циклического непредельного фосфиноксида дает основание предполагать, что двойная связь в цикле находится ближе к группе P=O, т. е. в положении 2,3 или 4,5, а не в положении 3,4.

Для уточнения положения двойной связи в цикле были сняты спектры я.м.р. на приборе JNM-100-3H с рабочей частотой 100 Мгц (20% раствор в CHCl₃ при 25°), химические сдвиги определены относительно внутреннего эталона — тетраметилсилана.

В спектре я.м.р. третичного циклического непредельного фосфиноксида (рис. 2) сигналы с химическим сдвигом 2,45, 2,55, 2,65 и 2,83 м.д. относятся к бензольному кольцу, а одиночный сильный сигнал 7,70 м.д. — к CH₂-группе толильного радикала. В области 7,8—8,1 м.д. наблюдаются сигналы протонов CH₂-группы у второго углеродного атома пятичленного цикла, в об-

ласти 7,1—7,4 м.д. сигналы протонов CH_2 -группы у 1-го углеродного атома в том же цикле. В спектре я.м.р. сигналы CH -группы при двойной связи находятся в области 3,7—4,1 м.д. в виде двух дублетов, что свидетельствует об их химической неэквивалентности.

В случае нахождения CH -группы при 3-ем и 4-ом углеродных атомах 5-членного цикла соответствующие протоны были бы эквивалентны и в спектре я.м.р. должен был бы наблюдаться один триплет.

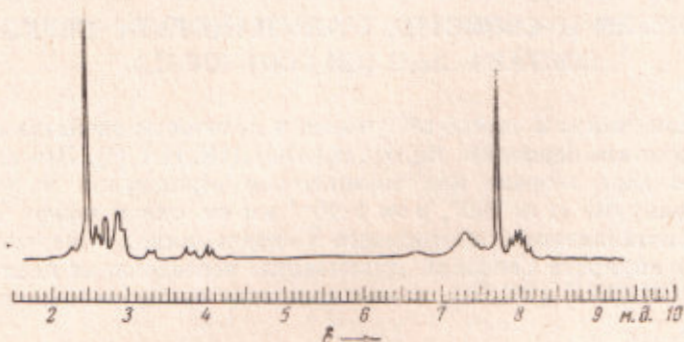
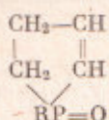


Рис. 2. Спектр я.м.р. неопределенного циклического фосфин-оксида

Таким образом, на основании данных и.к. и я.м.р. спектроскопии выделенным нами циклическим неопределенным фосфинооксидам соответствует структура



Эта структура подтверждается также данными масс-спектроскопии. В масс-спектре, кроме частиц с массовыми числами 100 и 91 (толильный и фосфоленовые радикалы), обнаружены осколки с массовыми числами 28 и 22, что соответствует несимметричному пятичленному циклу.

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
16 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. B. McCormack, U. S. Pat., 2 663 737, 2 663 738. ² Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, № 1, 65. ³ С. Р. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 2, 71 (1968); № 4, 54 (1968). ⁴ С. Р. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков, Высокомолек. соед., 12A, 1730 (1970). ⁵ А. В. Кирсанов, Н. Д. Деркач и др., Авт. свид. 223337, Бюлл. изобр., № 24 (1968). ⁶ L. W. Daasch, D. C. Smith, Anal. Chem., 23, 853 (1951).