

И. П. РОММ, Е. Н. ГУРЬЯНОВА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

УВЕЛИЧЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО УГЛА АТОМА ФОСФОРА В МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТРИФЕНИЛФОСФИНАХ

Для ароматических фосфинов характерны два вида сопряжения: взаимодействие неподеленной пары электронов (н.э.п.) атома фосфора (донор электронов) с соседней π -системой (акцептор) — $рл$ -сопряжение и взаимодействие π -электронов ароматической системы (донор) с вакантными d -орбиталями атома фосфора (акцептор) — $р_{\pi} - d_{\pi}$ -сопряжение. Проявление акцепторной способности атома фосфора убедительно показано в работах (¹, ²), проявление же донорной функции атома Р — в работах (²⁻⁴). Энергия $рл$ -сопряжения трифенилфосфина составляет 11,7 ккал/моль (⁴). Тем не менее пока нет единой точки зрения по вопросу о $рл$ -сопряжении в ароматических фосфинах (⁵). Одним из доводов против возможности в ароматических фосфинах $рл$ -сопряжения является значительная доля s -состояния в гибридной орбитали н.э.п. атома фосфора. Валентный угол фосфора в трифенилфосфине составляет 103° (⁶), что соответствует $\sim sp$ -гибридизации н.э.п. (¹). Если бы удалось принудительно увеличить этот угол за счет введения в o -положения фенильных колец больших заместителей, то доля p -состояния и способность н.э.п. к $рл$ -сопряжению н.э.п. атома фосфора должны были бы увеличиться, а физико-химические свойства таких соединений, связанные с $рл$ -сопряжением, должны были бы быть выражены сильнее, чем в трифенилфосфине.

В данной работе, изучая строение метилзамещенных трифенилфосфинов методом дипольных моментов (д.м.), нам удалось показать, что при введении двух CH_3 -групп в o -положение каждого кольца трифенилфосфина валентный угол атома фосфора значительно увеличивается.

Т а б л и ц а 1

R в R_3P	Растворитель *	α	β	γ	P_{∞}	R_D	μ
I. Фенил	ЦГ	3,78	0,753	1,43	135,30	87,63	1,52
	Б	4,61	0,728	—	135,06	86,6 **	1,53
II. 4-Толил	Б	6,64	0,645	1,32 ***	184,16	104,47 ***	1,96
III. 2-Толил	ЦГ	2,10	0,810	1,66	113,08	104,73	0,64
IV. 2,4-Ксилил	»	2,92	0,890	1,88	140,66	119,24	1,02
V. 2,6-Ксилил	»	2,53	0,960	1,95	130,29	119,02	0,74
VI. Мезитил	»	3,07	0,945	2,05	155,42	135,41	0,98

* ЦГ — циклогексан, Б — бензол.

** Средняя величина по данным (¹⁷).

*** Измерено при 20° .

Д.м. и рефракции исследуемых соединений измеряли в бензоле и циклогексане при 25° . Предварительное сообщение о величинах д.м. и синтезе фосфинов дано ранее (⁷). В табл. 1 приведены: α , β и γ — тангенсы угла наклона прямых $\epsilon - C$ (м.д.), $d - C$ и $n_D^2 - C$ соответственно, P_{∞} — поляризация при бесконечном разбавлении, полученная экстраполяцией по Хедестранду, R_D — молярная рефракция, μ — дипольный момент фосфина, вычисленный по формуле $\mu = 0,22\sqrt{P_{\infty} - R_D}$. Д.м. фосфина II измерен только в бензоле вследствие плохой растворимости фосфина в циклогексане.

Д.м. соединений I — III согласуются с данными ⁽⁸⁾. Д.м. тримезитилфосфона (0,98D) намного меньше д.м., полученного в работе ⁽⁹⁾ (1,37D в бензоле). Причины такого расхождения не ясны, поскольку в ⁽⁹⁾ не приведены ни подробности эксперимента, ни используемые при расчете величины R_∞ и R_D . При измерении д.м. фосфинов V и VI в бензоле (бензол марки х.ч. сушили и перегоняли над натрием) наблюдался значительный разброс точек на кривых $\epsilon - C$ и появление желтой окраски растворов. Полученные в бензоле д.м. фосфинов V (0,95D) и VI (1,11D) представляются менее надежными, чем д.м. этих соединений, измеренные в циклогексане. Очистка циклогексана описана в ⁽¹⁰⁾.

При рассмотрении величин д.м. прежде всего бросается в глаза, что д.м. тримезитилфосфина на 0,54D меньше д.м. трифенилфосфина. Поскольку введение трех CH_3 -групп в 2,4,6-положения фенильного кольца не изменяет д.м. радикала R и поскольку поворот фенильной или мезитильной группы вокруг оси P—C-связи не может изменить вклад д.м. этой группы в д.м. молекулы, наблюдаемая разница в д.м. фосфинов I и VI должна быть связана с большей величиной угла CPC (θ) в фосфине VI по сравнению с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$.

Рассмотрим кратко, как должно влиять увеличение угла θ на различные вклады, векторная сумма которых дает наблюдаемую величину д.м. трифенилфосфина. Основной вклад в д.м. фосфинов вносит н.э.п. атома фосфора ^(11, 12). При величине угла θ порядка 100° ($\sim sp$ -гибридизация орбитали н.э.п.) $\mu_{\text{н.э.п.}}$ оценивают в 1,0D ⁽¹²⁾ и 1,6D ⁽¹¹⁾. Дипольный момент н.э.п. атома фосфора должен уменьшаться при изменении гибридизации орбитали н.э.п. в ряду $sp - sp^2 - sp^3$. Во всяком случае, расчет дает именно такой порядок в случае н.э.п. атомов C, O, N и F ⁽¹³⁾. Очевидно, что в случае чистой p -орбитали н.э.п. (угол $\theta = 120^\circ$) $\mu_{\text{н.э.п.}} = 0$. Значит, при увеличении угла θ от 103 до 120° $\mu_{\text{н.э.п.}}$ должен уменьшаться от величины порядка 1,0 — 1,5D до нуля. Если пренебречь мезомерными моментами и принять вслед за Матросовым и Петовым ⁽¹²⁾ $\mu_{\text{н.э.п.}} = 1,0D$, то д.м. группы $\text{Ph} - \text{P}(\mu_{\text{Ph-P}})$ можно оценить в 0,4D. При увеличении угла θ векторная сумма трех $\mu_{\text{Ph-P}}$, а следовательно, и д.м. фосфина должны уменьшаться. Наконец, в д.м. ароматических фосфинов могут давать вклад два мезомерных момента. Один из них связан с $p\pi$ -сопряжением, т. е. с переносом заряда от атома P на фенильное кольцо ($\mu_{\text{Ph-P мез}}$). С увеличением угла θ доля p -состояния и способность к $p\pi$ -сопряжению н.э.п., а следовательно, и $\mu_{\text{Ph-P мез}}$ будут увеличиваться, что должно привести к уменьшению суммарного д.м. фосфина. Что же касается второго мезомерного момента, связанного с $p\pi - d\pi$ -сопряжением ($\mu_{\text{Ph-P мез}}$), то увеличение угла θ или поворот колец относительно C—P-связи вряд ли сильно изменит его величину, поскольку условия перекрывания $p\pi$ - и $d\pi$ -орбиталей менее чувствительны к стерическому фактору.

Дипольные моменты фосфинов II и V, как и фосфинов I и VI, вследствие симметрии R относительно оси связи C—P не зависят от угла поворота R вокруг этой оси. Поэтому суммарный вклад (μ_1) всех CH_3 -групп в д.м. фосфина можно вычислить по формуле $\mu_1 = \mu_2\sqrt{3} + 6 \cos \theta$, где μ_2 — суммарный д.м. всех CH_3 -групп, введенных в одно кольцо. В фосфинах II и V μ_2 равен д.м. CH_3 -группы, т. е. 0,37 ⁽¹⁴⁾. В фосфине II μ_2 направлен вдоль C—P-связи от кольца к атому фосфора, а в фосфине V в обратную сторону. Если в этих соединениях угол $\theta = 103^\circ$, как в $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, то по уравнению получим $\mu_1 = 0,48D$. Значит, если в фосфинах II и V угол $\theta = 103^\circ$, то д.м. фосфина II должен быть больше, а фосфина V меньше д.м. трифенилфосфина на 0,48D. Как видно из табл. 1, д.м. фосфина II на 0,44D больше д.м. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, что хорошо согласуется с расчетом. Экспериментальная величина д.м. фосфина V (0,74D) значительно меньше рассчитанной ($1,52 - 0,48 = 1,04D$). Следовательно, как и в тримезитилфосфине, величина угла θ в

три-2,6-ксилилфосфине значительно превышает 103° . Увеличение валентного угла атома фосфора в фосфинах V и VI, очевидно, связано со значительными стерическими напряжениями, которые возникают в молекуле трифенилфосфина при введении двух CH_3 -групп в *о*-положения каждого кольца. Можно полагать, что величина угла θ в фосфинах V и VI одинакова. Наблюдаемая разница в д.м. фосфинов V и VI (0,24D) объясняется вкладом дипольных моментов трех CH_3 -групп, находящихся в *п*-положении каждого кольца тримезитилфосфина. Подставив в уравнение $\mu_1 = 0,24$ и $\mu_2 = 0,37\text{D}$, мы получим величину угла θ в фосфинах V и VI равной 115° . Разумеется, эта величина является сравнительно грубой оценкой, однако эти данные вновь свидетельствуют о значительном увеличении угла θ в фосфинах V и VI.

В литературе (⁹, ¹⁵) обсуждался вопрос о д.м. и строении три-*о*-толилфосфина (III). Шиндльбауер (¹⁵) предположил, что резкое уменьшение д.м., три-*о*-толилфосфина по сравнению с трифенилфосфином связано с увеличением угла θ . Однако в случае несимметричного радикала R резкое уменьшение д.м. фосфинов III и IV может быть связано не только с увеличением валентного угла фосфора, но и с поворотом радикалов относительно оси C—P-связи (⁹), поэтому сделать какие-либо обоснованные выводы о строении фосфинов III и IV по величинам д.м. затруднительно.

Результаты спектроскопического последования трифенилфосфина и его метилпроизводных хорошо согласуются с выводом об увеличении валентного угла θ и *рл*-сопряжения в тримезитилфосфине. В у.-ф. спектре трифенилфосфина имеется полоса с λ_{max} 262 мμ, которая связана с *рл*-сопряжением (², ¹⁵). Введение метильных групп в *п*- или *м*-положения фенильных колец мало сказывается на положении этой полосы. В спектре три-*о*-толилфосфина наблюдается сдвиг до 275 мμ (¹⁵, ¹⁶). В спектре тримезитилфосфина эта полоса претерпевает сильный bathochromный сдвиг (λ_{max} 313 мμ) (¹⁶).

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
4 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Усп. хим., **40**, 177 (1971). ² О. А. Якутина, Г. В. Ратовский и др., ЖОХ, **42**, 1733 (1972). ³ Н. П. Борисова, А. Н. Петров, ЖСХ, **13**, 701 (1972). ⁴ И. П. Ромм, Э. М. Садыкова и др., ДАН, **195**, 372 (1970). ⁵ Тез. докл. на V Всесоюзн. конфер. по химии фосфорорганических соединений, М., 1972, стр. 191, 220. ⁶ J. J. Daly, J. Chem. Soc., 1964, 3799. ⁷ И. П. Ромм, Н. А. Розанельская и др., ЖОХ, **43**, № 7 (1973). ⁸ О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, 1971. ⁹ E. J. Halpern, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5224 (1967). ¹⁰ И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, **38**, 1927 (1968). ¹¹ J. P. Fayet, P. Maurel, J. chim. phys., **68**, 156 (1971). ¹² Е. И. Матросов, Г. М. Петов, Тез. докл. на V Всесоюзн. конфер. по химии фосфорорганических соединений, М., 1972, стр. 131. ¹³ К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, М., 1967, стр. 185. ¹⁴ В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, Л., 1968. ¹⁵ H. Schindlbauer, Monatsh. Chem., **96**, 1793 (1965). ¹⁶ Б. И. Степанов, А. И. Боканов, В. И. Свергун, ЖОХ, **41**, 533 (1971). ¹⁷ C. W. N. Cumper, A. A. Foxton et al., J. Chem. Soc., 1964, 430; M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, J. Chem. Soc., 1963, 1739; A. N. Sharpe, S. Walker, J. Chem. Soc., 1964, 2340.