

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН,
Л. И. СОКАЛЬСКАЯ

О СОПРЯЖЕНИИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ С ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫМ АТОМОМ ФОСФОРА В КЕТОФОСФОНАТАХ

Скачкообразное изменение свойств фосфора по сравнению с азотом объясняется способностью фосфора принимать электроны на высшие вакантные орбитали (¹). Крейг и Магнуссон показали (²), что электронное влияние заместителей изменяет свойства орбиталей высоких энергий, рассчитанных по правилу Слейтера для водородных функций, делая их способными к образованию связи. Марсманн, Ван Вазер и Роберт рассчитали (³), что увеличение эффективного положительного заряда на атоме фосфора приводит к понижению энергии и радиуса *d*-орбиталей. Определение длин связей и валентных углов, дипольных моментов и изучение спектров и.к., у.-ф., я.к.р., я.м.р. и э.п.р. различных фосфорорганических соединений свидетельствует о том, что ряд электронодонорных заместителей образует *p_n — d_n*-связи с фосфорильным центром (⁴). Сопряжение такого типа отмечено в работах (⁵⁻⁸) для некоторых ацилфосфонатов и паразамененных ароилфосфонатов.

Нами было изучено электронное взаимодействие четырехкоординационного атома фосфора с карбонильной группой на примере ряда α -, β - и γ -кетофосфонатов, -фосфинатов и -фосиноксидов (табл. 1). Соединения I—VI и VIII, IX были получены взаимодействием полных эфиров трехвалентных кислот фосфора с соответствующими галонидроизводными (^{9, 10}), а соединения X, XI — взаимодействием диметилфосфита с хлорангидридами тригалоксусных кислот по (¹¹). И.к. спектры сняты на спектрометре UR-10 для растворов в CCl_4 , у.-ф. спектры — на спектрофотометре СФ-4А для растворов в гексане, спектры п.м.р. сняты на спектрометре А56/60 «Вариан» для растворов в CCl_4 на частоте 60 Мгц, с внутренним эталоном ТМДС, я.м.р. (P^{31}) — на спектрометре НА-100 «Вариан», рабочая частота 40 Мгц, относительно 85% H_3PO_4 .

Наличие заметного дополнительного взаимодействия карбонильной группы с фосфорильным центром в α -кетофосфонатах I, VIII—XI и α -кетофосфинате IV доказывают следующие спектральные данные.

1. Понижение $\nu_{C=O}$ по сравнению с соответствующими кетонами (¹²) ($\Delta\nu_{C=O}$ в табл. 1) и соединениями II, III, V и VII, в которых метиленовый мостик разрывает цепь сопряжения.

2. Значительный батохромный сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ -перехода ($\Delta\lambda_{max}$ в табл. 1) по сравнению с кетонами (¹⁴) и соединениями II, III, V, VII и более высокие значения коэффициента экстинкции.

3. Увеличение электронной плотности на атоме фосфора ($\Delta\delta$ (P^{31}) в табл. 1) по сравнению с соединениями, не содержащими $C=O$ -группы (¹⁵), характеризующее электронодонорные свойства кетогруппы в этих соединениях.

В связи с этим интересно отметить резкое различие спектральных свойств α -кетофосфоната I и α -кетофосфината IV от α -кетофосфиноксида VI, который по данным и.к. и у.-ф. спектров ($\nu_{C=O}$ и λ_{max} в табл. 1) близок к алифатическим кетонам. Одновременно, в спектрах я.м.р. (P^{31}) наблю-

Таблица 1

Спектральные свойства α -, β - и γ -кетофосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов

№	Соединение	И.-к. спектры, см ⁻¹		У.-ф. спектры, мμ		П.м.р. спектры			Я.м.р. (р.м.д.)	
		ν _{C=O}	Δν _{C=O}	λ _{max} π → π* (lgε)	Δλ _{max}	δ _{HCOР} м. д. (J, гг)	δ _{HCP} м. д. (J, гг)	δ _{CH₂C=O} м. д. (J, гг)	δ (τ ^{pp})	Δδ ^{pp}
I	$(CH_3O)_2P-C(=O)-CH_3$	1700	-18	335 (1,25)	+58,5	3,87 (11)	—	2,47 (4,5)	-1,5	30,9
II	$(CH_3O)_2P-CH_2-C(=O)-CH_3$	1733	+15	274 (1,13)	-3,5	3,85 (11)	—	2,37	-22	10,4
III	$(CH_3O)_2P-CH_2CH_2-C(=O)-CH_3$	1733	+15	274 (1,18)	-3,5	3,74 (11)	—	2,20	-18	11,4
IV	$CH_3O-P(=O)(CH_3)-C(=O)-CH_3$	1698	-20	333,0 (1,08)	+56,6	3,71 (11)	1,53 (11)	2,40 (4,5)	-31	16
V	$CH_3O-P(=O)(CH_3)-CH_2CH_2C(=O)CH_3$	1725	+7	275 (0,85)	-2,5	3,85 (11)	1,68 (14)	2,42	-56	0
VI	$(CH_3O)_2P-C(=O)-CH_3$	1721	+3	277 (1,08)	+0,5	—	1,38 (14)	1,8	-57,6	-21
VII	$(CH_3O)_2P-CH_2-C(=O)-CH_3$	1720	+2	—	—	—	—	—	—	—
VIII	$(CH_3O)_2P-C(=O)-C_6H_5$	1665	-21	382 (1,83)	+50,0	3,33 (11)	—	—	-1,0	31,4
IX	$(CH_3O)_2P-C(=O)-C(CH_3)_3$	1690	-20	343,5 (1,44)	+57,5	3,05 (11)	—	—	+1,8	37,2
X	$(CH_3O)_2P-C(=O)-CCl_3$	1735	—	340 (1,297)	+61,5	3,80 (11)	—	—	+1,0	33,4
XI	$(CH_3O)_2P-C(=O)-CF_3$	1772	+18	316 (1,324)	+69,0	3,79 (11)	—	—	+5,5	37,9

Примечание. Данные по и.к. спектрам соединения VII взяты из (15). Величины $\Delta\nu_{C=O}$; $\Delta\lambda_{\max}$ и $\Delta\delta$ (ppm) рассчитывали следующим образом: $\Delta\nu_{C=O} = \nu_{C=O} - \nu_{C=O}^{(CH_3O)}$; $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max} - \lambda_{\max}^{(CH_3O)}$; $\Delta\delta$ (ppm) = δ (ppm) $\left(\frac{R'}{R} \right)^2 \frac{P(CH_2)_n - C(=O)-R}{P(CH_2)_n - C(=O)-R}$.

дается существенное уменьшение электронной плотности на атоме фосфора $\Delta\delta(\text{P}^{31})$ — 21 м.д. (табл. 1) и увеличение экранирования протонов ацильной группы, связанные с электроакцепторными свойствами карбонильной группы. Такое различие в распределении электронной плотности для очень сходных по структуре молекул может быть объяснено изменением донорных свойств высших орбиталей фосфора с понижением эффективного положительного заряда на атоме фосфора при замене метоксильных групп метильными.

С повышением эффективного положительного заряда на фосфоре при переходе от соединения I к X и XI возрастают $\Delta\delta(\text{P}^{31})$ и $\Delta\lambda_{\text{max}}$ (табл. 1), являющиеся основной характеристикой сопряженных систем. Известно, что индукционный эффект заместителя слабо влияет на положение перехода $n \rightarrow \pi^*$ в у.-ф. спектрах карбонильных соединений, в то время как мезомерный эффект заместителя вызывает значительный bathochromный сдвиг (¹⁴). Наблюдаемое изменение $\Delta\lambda_{\text{max}}$ от 58,5 до 69 мμ в ряду $\text{I} < \text{X} < \text{XI}$ связано с увеличением $p_{\pi} - d_{\pi}$ -сопряжения, которое вызывает повышение экранирования атома фосфора и протонов метоксильной группы. Приведенные данные экспериментально показывают зависимость величины $p_{\pi} - d_{\pi}$ -сопряжения карбонильной группы с четырехкоординационным атомом фосфора от эффективного положительного заряда на фосфоре.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. A. R. Mitchell, Chem. Rev., 62, 2, 157 (1969). ² D. P. Craig, E. A. Magnusson, J. Chem. Soc., 1956, 4895. ³ H. Marsmann, J. R. Van Wazer, J. B. Robert, J. Chem. Soc. A, 1970, 1566. ⁴ Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, М., 1967. ⁵ K. D. Berlin, D. H. Burro, J. Org. Chem., 31, 1304 (1965). ⁶ K. D. Berlin, H. A. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 86, 3862 (1964). ⁷ Ken-ichi Terauchi, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, № 3, 821 (1969). ⁸ Ken-ichi Terauchi, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, № 9, 2714 (1969). ⁹ М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 364. ¹⁰ А. И. Разумов, М. Б. Газизов, ЖОХ, 37, № 12, 2738 (1967). ¹¹ Л. З. Соболевский, Ю. Г. Голодолов, В. В. Федотова, ЖОХ, 30, 2586 (1960). ¹² В. М. Гладштейн, В. М. Зимин, ЖОХ, 37, 2055 (1967). ¹³ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. ¹⁴ Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии, М., 1964. ¹⁵ J. Willemsen, Topics in Phosphorus Chemistry, 5, N. Y., 1968.