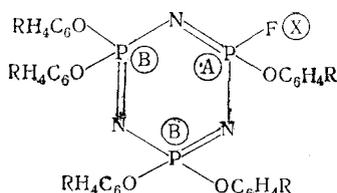


А. А. ВОЛОДИН, В. В. КИРЕЕВ, А. А. ФОМИН, М. Г. ЕДЕЛЕВ,
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

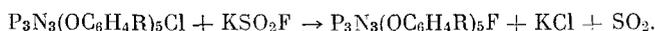
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПЕНТААРИЛОКСИФТОРЦИКЛОТРИФОСФАЗОТРИЕНОВ**

Ранее был получен и охарактеризован ряд арилоксихлорциклотрифосфазотриенов (1). Представлялось интересным синтезировать и изучить монофторпроизводные общей формулы



где R = H, *n*-OCH₃, *n*-CH₃, *m*-OCH₃, *m*-CH₃.

Эти вещества были синтезированы заменой атома хлора на атом фтора в соответствующих монохлорпроизводных, которую производили обработкой их фторсульфинатом калия в среде нитробензола



Полученные пентаарилоксифторциклотрифосфазотриены (ПАФ) представляют собой в случае паразамененных фенокси групп кристаллы, а в случае метазамещенных — бесцветные вязкие масла (табл. 1). На и.-к.

Таблица 1

Характеристики ПАФ

R	Т. пл., °C	²⁰ _n D	²⁰ _d ₄	MR *		M **		R _f ***
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	61,0	—	—	—	—	620	619	0,847
<i>n</i> -CH ₃	55,0	—	—	—	—	680	689	0,829
<i>n</i> -OCH ₃	52,0	—	—	—	—	770	769	0,252
<i>m</i> -CH ₃	—	1,5738	1,279	178,0	178,5	700	689	0,854
<i>m</i> -OCH ₃	—	1,5699	1,345	187,2	186,8	780	769	0,554

(продолжение)

R	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
	P	N	C	H		P	N	C	H
H	15,0	6,9	58,0	4,1	C ₃₀ H ₂₅ FN ₃ O ₅ P ₃	15,0	6,8	58,1	4,0
<i>n</i> -CH ₃	13,4	6,2	61,0	5,0	C ₃₅ H ₃₅ FN ₃ O ₅ P ₃	13,5	6,1	60,9	5,1
<i>n</i> -OCH ₃	12,2	5,5	54,4	4,5	C ₃₅ H ₃₅ FN ₃ O ₁₀ P ₃	12,1	5,5	54,6	4,6
<i>m</i> -CH ₃	13,4	6,0	60,7	5,2	C ₃₅ H ₃₅ FN ₃ O ₅ P ₃	13,5	6,1	60,9	5,1
<i>m</i> -OCH ₃	12,0	5,3	54,6	4,4	C ₃₅ H ₃₅ FN ₃ O ₁₀ P ₃	12,1	5,5	54,6	4,6

* Рефракцию группы P₃N₃ принимали равной 20,2.

** Криоскопически в бромформе.

*** Носитель Al₂O₃ второй степени активности; элюент хлороформ — гептан (3 : 7).

спектрах ПАФ исчезает полоса поглощения около 600 см^{-1} (связь P—Cl) и появляется полоса 870 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи P—F (табл. 2). Остальные линии остаются неизменными. Были также сняты спектры я.м.р. F^{19} и P^{31} ПАФ. Химические сдвиги на спектрах

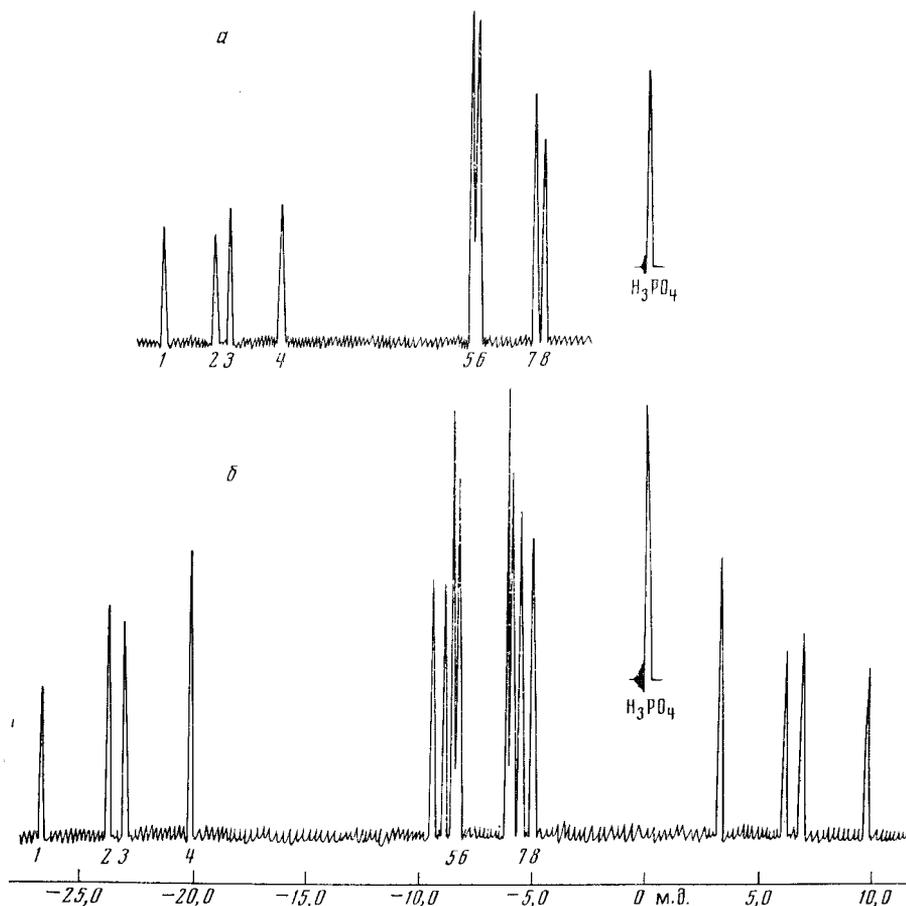


Рис. 1. Спектры я.м.р. P^{31} пента-*n*-метоксифеноксисихлорциклотрифосфазотриена ($\delta_A = -23,24$ м.д., $\delta_B = -9,44$ м.д., $J_{AB} = 89,6$ гц) (а) и пента-*n*-метоксифеноксифторциклотрифосфазотриена (б)

я.м.р. F^{19} определялись относительно бензотрифторида как внутреннего эталона (табл. 2).

Спектр я.м.р. P^{31} монохлорпроизводного представляет собой систему AB_2 (рис. 1, а), где ядром А является атом фосфора, связанный с атомом хлора, а ядрами В — атомы фосфора, связанные с двумя арилокси-группами.

Таблица 2

Спектральные параметры ПАФ

R	ν_{P-F} , см^{-1}	δ_X , м.д.	δ_A , м.д.	δ_B , м.д.	J_{AX} , гц	J_{BX} , гц	J_{AB} , гц
H	860	+1,37	-10,53	-8,94	886,5	11,5	99,7
<i>n</i> -CH ₃	870	+0,70	-10,72	-9,25	887,9	11,5	98,4
<i>n</i> -OCH ₃	870	+0,32	-11,63	-10,31	880,0	11,8	97,0
<i>m</i> -CH ₃	885	+1,05	-10,31	-8,50	886,4	11,5	101,2
<i>m</i> -OCH ₃	890	+1,75	-9,84	-8,06	884,9	11,8	101,7

Спектры я.м.р. P^{31} ПАФ представляют собой AB_2X часть системы AB_2X , где ядром А является атом фосфора, связанный с атомом фтора, а ядрами В — атомы фосфора, связанные с двумя арилоксигруппами, ядро Х — атом фтора. Использованный при расчете порядок линий (отнесение сигналов проделано согласно известным правилам ⁽²⁾) проставлен на спектре монохлорпроизводного и половине AB_2 системы спектра AB_2X ПАФ (рис. 1), откуда были вычислены константы спин-спинового взаимодействия фосфор — фосфор, J_{AB} . Константы спин-спинового взаимодействия фосфор — фтор рассчитаны как расстояния в герцах между центрами соответствующих мультиплетов:

$$J_{AX} = |3 - 3'|; \quad J_{BX} = |5 + 7 - 5' - 7'| / 2|.$$

Номерами обозначены частоты соответствующих переходов. Химические сдвиги для ядер А и В (δ_A и δ_B) вычислены относительно 85% H_3PO_4 в качестве внешнего эталона (табл. 2).

Химические сдвиги я.м.р. F^{19} (δ_X) превосходно коррелируются ⁽³⁾ с σ -константами Гаммета ($r = 0,998$); константа серии $\rho = 3,75$ (рис. 2). Химические сдвиги δ_A и δ_B σ -константами не коррелируются.

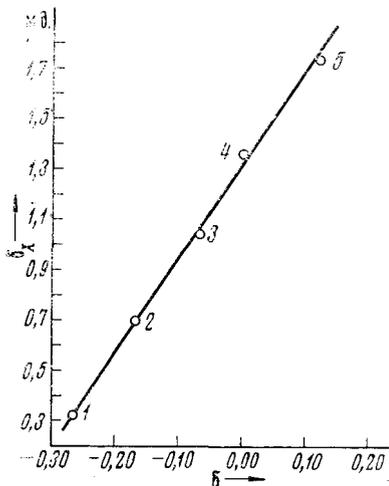


Рис. 2. Корреляция химических сдвигов я.м.р. F^{19} ПАФ с σ -константами Гаммета. (1 — $R = n-OCH_3$, 2 — $R = n-CH_3$, 3 — $R = m-CH_3$, 4 — $R = H$, 5 — $R = m-CH_3$)

Пентаарилоксихлорциклотрифосфазотриены получали по известной методике ⁽⁴⁾ в среде тетрагидрофурана. Фторсульфинат калия получали обработкой KF жидким SO_2 ⁽⁴⁾.

Получение пентафеноксифторциклотрифосфазотриена. В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещали 3,66 г KSO_2F и раствор 6,20 г монохлорида в 50 мл нитробензола. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании и температуре 180° в течение 5 час. под током аргона. Контроль за протеканием реакции проводили по количеству выделяющегося SO_2 . Затем под уменьшенным давлением отгоняли нитробензол и очистку производили при помощи колоночной хроматографии на окиси алюминия, элюент — смеси гептан — бензол. Выход 80%.

По аналогичным методикам получали и остальные монофториды. И. к. спектры сняты на приборе UR-10 в таблетках KBr .

Спектры я.м.р. P^{31} сняты на приборе «Хитачи» R-20A, рабочая частота 24,28 Мгц, растворитель — хлороформ. Концентрация 0,7 мол/л. Химические сдвиги измеряли с точностью $\pm 0,05$ м.д.; константы спин-спинового взаимодействия — с точностью $\pm 0,5$ гц.

Спектры я.м.р. F^{19} сняты на приборе «Хитачи» R-20, рабочая частота 56,9 Мгц, растворитель — бензол, концентрация 0,7 мол/л. Химические сдвиги измеряли с точностью $\pm 0,02$ м.д.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило
18 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Т. МсВее, К. Окухара, С. Мортон, *Inorg. Chem.*, **5**, 450 (1966).
² Д. Эмсли, Д. Фипей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия я.м.р. высокого разрешения*, **1**, М., 1968, стр. 304. ³ В. А. Пальм, *Основы количественной теории органических реакций*, Л., 1967. ⁴ F. Seel, L. Riehl, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **295**, 316 (1958).