

Следует также отметить, что наличие в спектрах я.м.р. ^{19}F одного дублета указывает, вероятно, на эквивалентность атомов фтора в комплексе, вследствие быстрого внутримолекулярного обмена. Кроме того, присутствие в спектрах я.м.р. ^{31}P сигнала исходного ПЭФК, а в спектрах я.м.р. ^{19}F сигнала $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ ($\delta=1,2$ м.д. относительно CF_3COOH) указывает на равновесный характер процесса комплексообразования.

При нагревании комплексов ТАФ происходит экзотермичная реакция образования диалкиловых эфиров алкилфосфоновых кислот (ДАЭАФК) с BF_3 , которая была зарегистрирована методом д.т.а. В спектрах я.м.р. ^{31}P и я.м.р. ^{19}F при этом исчезает сигнал комплекса $(\text{RO})_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$ и появляется синглет в области, характерной для пятивалентного, четырехкоординированного атома фосфора. Положительное значение химического сдвига координации указывает на некоторое дезэкранирование ядра фосфора в комплексе. С другой стороны, поскольку атомы фтора не принимают участия в координации в комплексе фосфоната с BF_3 , то они более экранированы, чем в комплексе $(\text{RO})_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$ и резонируют в более сильных полях. Данные исследования комплексов $(\text{RO})_2\text{RPO}\cdot\text{BF}_3$ методами д.т.а., я.м.р. ^{31}P и я.м.р. ^{19}F спектроскопии приведены в табл. 1. Эти комплексы были

Таблица 1

Соединение	Я.м.р. ^{31}P			Я.м.р. ^{19}F		Д.т.а.	
	δ^a , м.д.п	$J_{\text{P-F}}$, ГЦ	Δ_K^b	δ^a , м.д.п	$J_{\text{P-F}}$, ГЦ	$t_{\text{нач}}$, °C	$t_{\text{мах}}$, °C
	-132 (-140) ^г	1203	8	-13,8	1195	-40	-10
	-132 (-138)	1213	6	-19	1213	-38	14
	-122 (-128)	1254	6	-24,9	1250	—	—
	-42 (-34)	—	-8	-6,7	—	12	44
	-38 (-32)	—	-6	-5,7	—	85	107

^a $\delta_{31\text{P}}$ измерялись относительно 85% H_3PO_4 (внешн.).

^b $\Delta_K = \delta_{\text{донора}} - \delta_{\text{компл}}$ химический сдвиг координации.

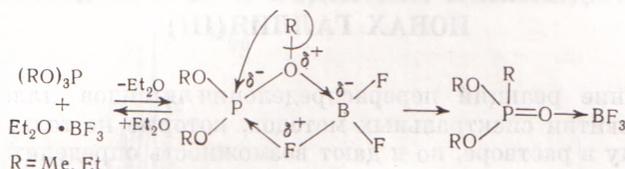
^v $\delta_{19\text{F}}$ измерялись относительно CF_3COOH (внешн.).

^г в скобках приведен химический сдвиг незакомплексованного фосфорного реагента.

также получены встречным синтезом при реакции ДАЭАФК с $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$, их спектральные характеристики и температура кипения совпадают с данными для продуктов изомеризации $\text{P}(\text{OR})_3\cdot\text{BF}_3$. Эта реакция происходит с большим выделением тепла, даже если смешать реагенты, охлажденные до -60° . Интересно, что смесь комплекса и исходного фосфоната в спектре я.м.р. ^{31}P при температурах ниже 0° дает четкий дублет сигналов обоих компонентов смеси, при нагревании же сигналы сливаются в один, что указывает, по-видимому, на наличие быстрого обмена лигандами.

Комплексы $(MeO)_2MePO \cdot BF_3$ и $(EtO)_2EtPO \cdot BF_3$ представляют собой бесцветные жидкости с т. кип. $106^\circ/10^{-2}$ и $108-112^\circ/10^{-2}$ мм рт. ст. соответственно, однако при многократной перегонке комплексов происходит их разложение с образованием полимерного материала, по-видимому, в соответствии с данными ⁽⁸⁾. Данные элементного анализа на углерод и водород указывают на эквимолекулярность комплексов, а сдвиг полосы валентных колебаний $P=O$ -группы в и.к. спектрах в сторону низких частот указывает на координацию BF_3 по фосфорильному кислороду, что уже отмечалось в литературе для аналогичных соединений ^(9, 10).

Таким образом, основываясь на изложенных данных, схему реакции ТАФ с эфиром трехфтористого бора можно представить так:



Следует отметить, что, хотя $P(OPh)_3$ образует комплекс с BF_3 , изомеризация его не происходит даже при нагревании до 200° .

Интересно, что аналогичные комплексы ТАФ с BF_3 и с другими галогенидами бора превращаются в различные продукты. Это, с одной стороны, то, что BF_3 , по-видимому, образует, как наиболее слабый акцептор среди галогенидов бора ⁽¹¹⁾, непрочную связь с кислородом ТАФ, а с другой — большая энергия разрыва $B-F$ -связи, по сравнению с $B-Cl$ и $B-Br$ позволяет сделать вывод о невыгодности разрыва связи $B-F$ с последующим образованием связи $P-F$, что реализуется в реакции ТАФ с BCl_3 и BBr_3 ⁽²⁻⁴⁾. Энергетически более выгодным оказывается внутримолекулярное алкилирование атома фосфора с образованием продукта перегруппировки Арбузова в комплексе с BF_3 .

Спектры я.м.р. ^{31}P были сняты на спектрометре я.м.р. КГУ-4 (10, 2 Мгц), спектры я.м.р. ^{19}F — на спектрометре РЯ-2305 (56,4 Мгц), данные д.т.а. получены на приборе НТР-70.

Выражаем благодарность И. Д. Темячеву за снятие спектров я.м.р. ^{19}F и Э. И. Гольдфарбу за снятие спектров я.м.р. ^{31}P .

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бултерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
7 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. F. Moran, Diss. Abstr., v. 22, 1004 (1961). ² M. J. Fraser, W. Gerrard, J. K. Patel, Chem. and Ind., 1959, 90. ³ M. J. Frazer, W. Gerrard, J. K. Patel, Chem. and Ind., 1959, 728. ⁴ W. Gerrard, M. Lindsay, Chem. and Ind., 1960, 152. ⁵ J. G. Verkade, R. W. King, C. W. Heitch, Inorg. Chem., v. 3 (6), 884 (1964). ⁶ B. Demersman, G. Bouquet, M. Bigorne, J. Organomet. Chem., v. 35 (1), 125 (1972). ⁷ G. Jugie, J.-P. Laurent, Bull. soc. chim. France, 1970, 838. ⁸ В. Джерард, Химия органических соединений бора, М., 1966. ⁹ L. Elegant, M. Azzaro et al., Org. Mang. Resonance, v. 1, 471 (1969). ¹⁰ M. I. Frazer, W. Gerrard, J. K. Patel, J. Chem. Soc., 1960, 726. ¹¹ T. D. Coyle, F. G. A. Stone, In: Progress in Boron Chemistry, v. 1, Oxford, 1964. ¹² В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник, Изд. АН СССР, 1962.