

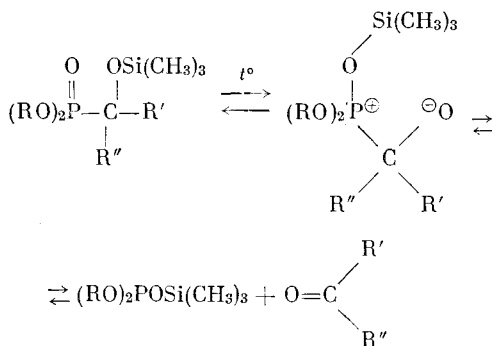
Член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК,
Ю. И. СУДАРЕВ, А. П. ПАШИНКИН, В. И. КОВАЛЕНКО,
А. М. КИБАРДИН, Т. Х. ГАЗИЗОВ

**О ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ
 α -ТРИМЕТИЛСИЛОКСИПРОИЗВОДНЫХ
ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА**

Нами недавно было показано, что α -триметилсилоксифосфонаты при повышенных температурах распадаются на силилфосфит и соответствующее карбонильное соединение (¹). Для выяснения механизма этой интересной реакции в настоящей работе мы изучили термический распад α -триметилсилоксипроизводных четырехкоординированного фосфора с различными заместителями при α -углеродном атоме и при атоме фосфора.

Диметил-, диэтил-, диизопропил-, α , α -метилтриметилсилоксибензилфосфонаты и триметилсилиловый эфир метилбис-(диметилфосфон)-карбинола нагревали в приборе для перегонки при пониженном давлении. Давление и температуру подбирали так, чтобы в условиях опыта обеспечить удаление одного из образующихся продуктов из сферы реакции. В результате из реакционной среды отгоняются соответственно триметилсилилдиметил- (82%), триметилсилилдиэтил- (95%), триметилсилилдиизопропил- (86%) и триметилсилилдиметилфосфиты (61%). Из остатка путем перегонки выделены ацетофенон с выходом 63, 85, 89% соответственно, и диметил-ацетофосфонат (64%).

Распад α -триметилсилоксифосфонатов, по-видимому, происходит в направлении, обратном реакции Арбузова, т. е. при повышенных температурах α -триметилсилоксифосфонаты, находясь в равновесии с биполярным промежуточным продуктом, распадаются на силилфосфит и карбонильное соединение.



Скорость распада α -триметилсилоксипроизводных четырехкоординированного фосфора изучалась методом и.-к. спектроскопии. Образец исследуемого соединения помещался в термостатируемой кювете из KBr ($d=0,05$ мм) и при заданной температуре производилась запись и.-к. спектра в области поглощения валентного колебания $\nu_{\text{C=O}}$ кетона в процессе распада. Изменение оптической плотности полосы поглощения карбониль-

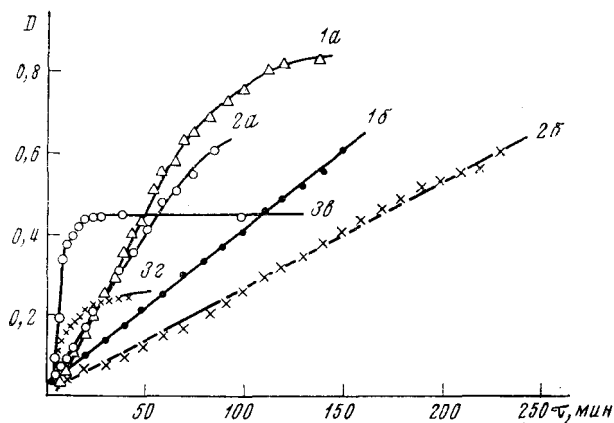


Рис. 1. Зависимость оптической плотности поглощения $\nu_{(c=0)}$ ацетофенона от времени при распаде: 1 — диэтил- и 2 — диметил- α, α -метилтриметилсилоксибензилфосфоната, 3 — дибутил- α, α -метилтриметилсилоксибензилфосфиноксида при температурах 150 (а), 140 (б), 100 (в) и 70° С (г) соответственно

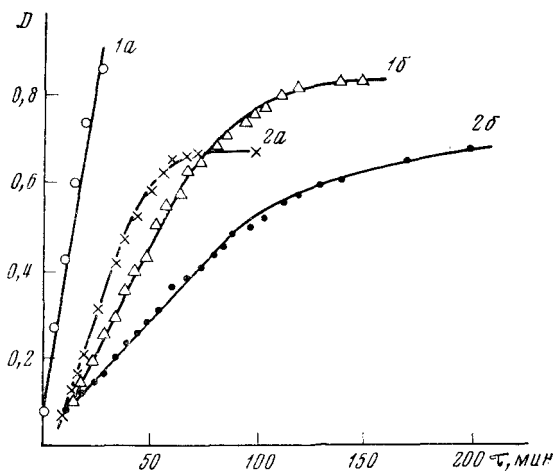
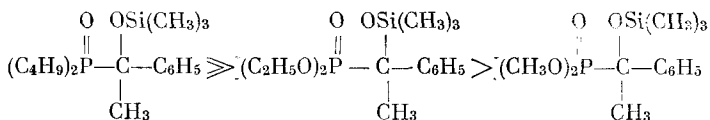


Рис. 2. Зависимость оптической плотности карбонильного поглощения от времени при распаде: 1 — диэтил- и 2 — диизопропил- α, α -метилтриметилсилоксибензилфосфонатов при 170 (а), 150° С (б)

ной группы во времени при заданной температуре характеризовало легкость распада соответствующего α -триметилсилоксана.

Анализ полученных кривых показывает, что замена алкоксильных групп при атоме фосфора на алкильные сильно ускоряет реакцию. Сравнение углов наклона кривых изменения оптической плотности поглощения карбонила реакций распада дибутил- α, α -метилтриметилсилоксибензилфосфиноксида (I), диэтил- (II) и диметил- α, α -метилтриметилсилоксибензилфосфонатов (III) показывает, что они по легкости распада располагаются в ряд:

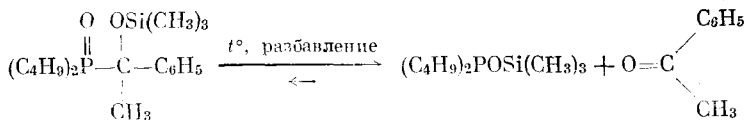


т. е. электронодонорные заместители, окружающие атом фосфора, ускоряют реакцию (рис. 1). Если образец после достижения равновесия постепенно охладить, то наблюдается уменьшение интенсивности поглощения карбонильной группы, что указывает на обратимость процесса.

Таким образом полученные результаты показывают, что электронодонорные заместители, окружающие атом фосфора и повышающие нуклеофильность фосфорильного кислорода, способствуют распаду α -триметилсилоксанов. Это подтверждает наше предположение (1), что распад α -триметилсилоксипроизводных четырехкоординированного фосфора на силфосфит и соответствующее карбонильное соединение происходит по схеме обратной реакции Арбузова.

На скорость распада α -триметилсилоксанов оказывают влияние также размеры заместителей. Так, диизопропил- α, α -метилтриметилсилоксибензил фосфонат (IV), имеющий при атоме фосфора более электронодонорные, но объемные изопропоксильные заместители, по сравнению с II распадается труднее. Углы наклона кривых изменения оптической плотности карбонильного поглощения при распаде IV во времени меньше по сравнению с таковыми для II при одинаковых температурных условиях (рис. 2).

Интересные результаты получены при изучении скорости распада I в различных растворителях. Если предполагать, что реакция распада α -триметилсилоксифосфиноксида протекает межмолекулярно, то по мере разбавления следовало ожидать уменьшения скорости ее протекания, а если же процесс внутримолекулярный, то разбавление существенно не повлияет на скорость реакции. Рассмотрение кривых изменения оптической плотности карбонильного поглощения при распаде I в неполярном растворителе (мезитиле) показало, что по мере разбавления при постоянной температуре скорость его распада заметным образом не изменяется. В то же время по мере разбавления наблюдается рост оптической полосы поглощения $\nu_{(C=O)}$ ацетофенона (рис. 3), что указывает на смещение равновесия вправо. Смещение равновесия находит свое объяснение в том, что обратная реакция (присоединение триметилсилоксидибутилфосфинита к ацетофенону) бимолекулярна и поэтому по мере разбавления она замедляется.



Существенное влияние на скорость распада I оказывает природа растворителя. При одинаковом разбавлении и при одинаковых температурных условиях I в неполярных растворителях распадается легче, чем в полярных. Его распад в трис- β -хлорэтилфосфате протекает труднее, чем в мезитиле (рис. 4, 1 и 3). Проведение реакции в диэтиланилине, который мог бы выполнить роль основного катализатора, существенно не изменяет скорости реакции (кривая 2).

На легкость протекания реакции распада и молекулярных перегруппировок α -триметилсилоксифосфонатов оказывают влияние также заместители

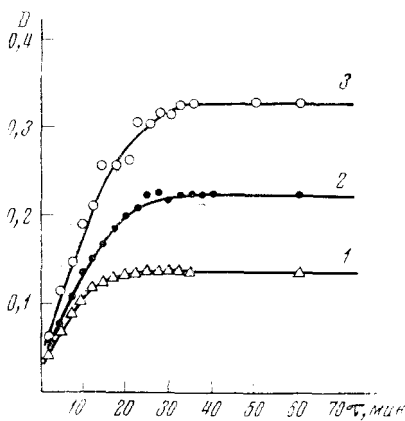


Рис. 3. Зависимость оптической плотности карбонильного поглощения от времени при распаде раствора дибутил- α, α -метилтриметилсилоксибензилфосфиноксида в мезитиле: 1 — 0,178, 2 — 0,088, 3 — 0,044 мол/л при температуре 100° С. Оптическая плотность 2 и 3 приведена к концентрации 1 (0,178 мол/л)

ли при α -углеродном атоме. Диметил- α -триметилсилоксиэтилфосфонат, не имеющий при α -углероде электроноакцепторных заместителей, до 170° практически устойчив. Диэтил- α -триметилсилокси- β,β,β -трихлорэтилфосфонат (при 150° за 16 час.)⁽²⁾ и диэтил- α -триметилсилоксигексафторизопропилфосфонат (при 160° за 3 часа) перегруппировываются в диэтил- β,β -дихлорвинилфосфат и диэтил- α -трифторметил- β,β -дифторвинилфосфат соответственно. Замена одной трифторметильной группы диэтил- α -триметилсилоксигексафторизопропиофосфоната на метильную повышает его устойчивость. Так, диэтил- α,α -триметилсилокситрифторметилэтилфос-

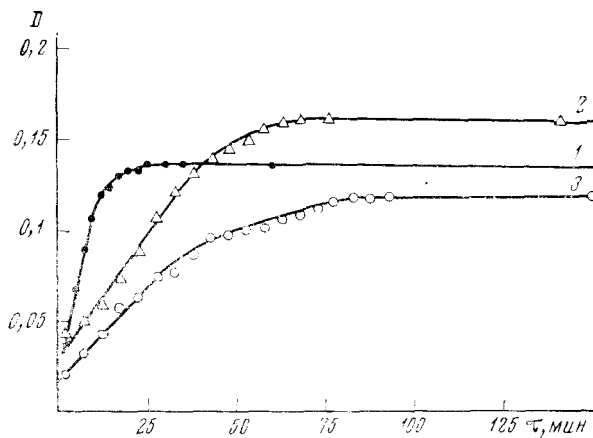


Рис. 4. Зависимость оптической плотности карбонильного поглощения от времени при распаде дибутил- α -метилтриметилсилоксибензилфосфиноксида в мезитиле (1), диэтиламине (2) и в трис- β -хлорэтилфосфате (3) при температуре 100°C . Концентрация $0,178$ мол/л

фонат при 160° в течение 10 час. не претерпевает изменения. Диэтил- α,α -метилтриметилсилоксибензилфосфонат, триметилсилиловый эфир метилбис-(диметилфосфон)-карбинола и диэтил- α -триметилсилокси- α -карбоксиилфосфонат, имеющие при α -углеродном атоме электроноакцепторные заместители, но не имеющие при β -углеродном атоме заместителей, способных отщепляться в виде аниона (например, галоген), при повышенных температурах довольно легко распадаются на триметилсилилдиэтилфосфит и соответствующие карбонильные соединения. Ускорение распада и молекулярных перегруппировок наличием электроноакцепторных заместителей при α -углеродном атоме приведенных фосфонатов, по видимому, объясняется усилением поляризации Si—O-связи, что ведет к повышению электрофильности атома кремния и тем самым способствует переходу триметилсилильной группы к фосфорильному кислороду.

Таким образом, наиболее важными факторами, определяющими скорость распада α -триметилсилоксипроизводных четырехкоординированного фосфора, являются те, которые влияют на полярность P=O- и Si—O-групп, а также пространственный фактор.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
25 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. И. Сударев, ЖОХ, т. 44, 951 (1974). ² А. И. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. И. Сударев, ЖОХ, т. 43, 2086 (1973).