Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ХИМИЯ

Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. Г. ПЕТУХОВ и Н. А. ОСАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕНТАФЕНИЛФОСФОРА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПЕНТАФЕНИЛФОСФОРА ПРИ ПОМОЩИ ДЕЙТЕРИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 IV 1955)

Большой теоретический интерес представляет исследование соединений, имеющих строение тригональной бипирамиды, в вершинах которой расположены заместители, а в центре — центральный атом. При рассмотрении этой геометрической фигуры (рис. 1) видно, что при равных ребрах a тригональной бипирамиды не равны расстояния от центра до вершин: $h_1 = a/\sqrt{3}$ и $h_2 = a\sqrt{2/3}$, и наоборот, при равных h не могут быть равными все ребра бипирамиды: $a' = h\sqrt{2}$ и $a = h\sqrt{3}$.

Поэтому можно предположить, что два полюсных заместителя будут неравноценны с тремя экваториальными. На такую неравноценность заместителей имеются литературные указания на примере PCl_5. Пятихлористый фосфор в парообразном состоянии имеет структуру тригональной бипирамиды. В твердом же виде PCl_5 состоит из тетраэдра PCl_4^+ и октаэдра PCl_6^- (1). Исследование эквивалентности связей P — Cl в PCl_5 изотопным обменом PCl_5 с Cl_2^{36} в растворе CCl_4 показало неравноценность экваториальных и полюсных атомов хлора. Первые обмениваются мгновенно, тогда как вторые — медленно. Обмена между полюсными и экваториальными атомами хлора не происходит (2).

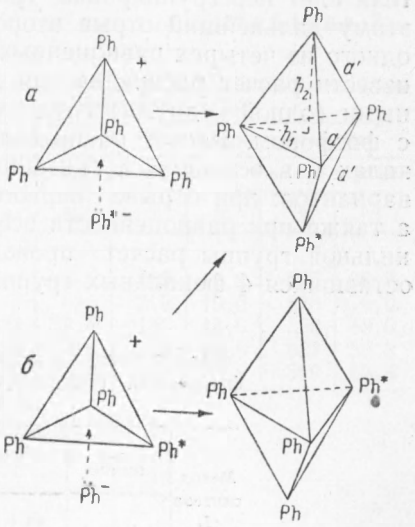

Рис. 1

Интересно было исследовать эквивалентность связей в подобных соединениях, имеющих органические заместители. Удобным объектом оказался пентафенилфосфор. Это соединение крайне реакционноспособно и легко отщепляет, в зависимости от растворителя, одну или две фенильные группы. При этом реакции в большинстве случаев идут количественно без смолообразования уже при комнатной температуре. Такого рода реакции описываются нами в сообщении (5) и в данном сообщении.

Используя пентафенилфосфор с дейтерием в одной фенильной группе, можно определить равноценность фенильных групп. Для этих целей дейтерированный пентафенилфосфор (I) с одной C_6D_5-группой получался двумя методами: а) из тетрафенилфосфонийиодида и дейтерирован-

ного фениллития и б) из тетрафенилфосфонйиодида, содержащего одну C_6D_5-группу, и фениллития:

$$\text{а)}\ (C_6H_5)_4PJ + C_6D_5Li \rightarrow (C_6H_5)_4(C_6D_5)P;$$
$$\text{б}^*\ C_6H_5)_3\ (C_6D_5)\ PJ + C_6H_5Li \rightarrow (C_6H_5)_4(C_6D_5)P.$$

При синтезе дейтерированного пентафенилфосфора должна получаться смесь двух изомеров. В одном изомере дейтерированная фенильная группа находится в полюсном положении (П-I), а в другом — в экваториальном (Э-I). В зависимости от метода синтеза получаются различные соотношения П-I и Э-I. Если фенил-анион фениллития присоединяется к катиону тетрафенилфосфония в одно из полюсных положений, то по методу а) получаются только П-I, а по методу б) — смесь П-I и Э-I в отношении 1 : 3. При присоединении же фенил-аниона в одно из экваториальных положений при синтезе а) получаются только Э-I, а при синтезе б) — смесь П-I и Э-I в отношении 1 : 1.

Распад пентафенилфосфора может идти гетерополярно с образованием фенил-аниона и $(C_6H_5)_4P^+$ или гомополярно на фенил- и тетрафенилфосфоний радикалы. Последний, вероятно, имеет также тетраэдрическую структуру, как и катион тетрафенилфосфония. Как известно, одиночный электрон не может занимать положение заместителя в пространственных моделях и, таким образом, в связи с потерей первого заместителя идет перегруппировка тригональной бипирамиды в тетраэдр. Поэтому дальнейший отрыв второй фенильной группы будет идти уже от одного из четырех равноценных положений. Исходя из этого, можно произвести расчет распределения дейтерия между отрывающимися фенильными (одной и двумя) группами и фенилами, оставшимися связанными с фосфором. Расчет распределения дейтерия в оторванных фенилрадикалах и в оставшихся связанными с фосфором был проведен для трех вариантов: при отрыве первого радикала из полюса, из экватора, а также при равноценности всех 5 групп. В случае отрыва второй фенильной группы расчет проводился из предположения равноценности оставшихся 4 фенильных групп. Эти данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчет распределения дейтерия (в %) в оторванных фенильных радикалах при разложении дейтерированного $(C_6H_5)_5P$ *

Метод синтеза (I)	Отношение (П-I):(Э-I)	От полюса		От экватора		При равноценности	
		на 1 группу	на 2 группы	на 1 группу	на 2 группы	на 1 группу	на 2 группы
а) П	1 : 0	50	32,2	0	12,5	20	40
а) Э	0 : 1	0	12,5	33,3	25,0	20	40
б) П	1 : 3	12,5	17,2	20	21,9	20	40
б) Э	1 : 1	25,5	21,9	16,7	16,1	20	40

* Количество дейтерия в фенильных группах, оставшихся связанными с фосфором, составляет разность оторвавшегося дейтерия от 100.

В наших опытах отрыв фенил-радикалов был проведен при взаимодействии (I), полученного методами а) и б), с хлороформом, этанолом и бензолом. Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 2.

* Тетрафенилфосфонийиодид с одной C_6D_5-группой получался из трифенилфосфина и дейтеробромбензола.

В общем виде реакции можно изобразить уравнениями:

1) $(C_6H_5)_5P + CHCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_4PCl + C_6H_6 + (CCl_2)$;
2) $(C_6H_5)_5P + C_2H_5OH \rightarrow (C_6H_5)_3P(OC_2H_5)_2 + 2C_6H_6$ *;
3) $(C_6H_5)_5P + C_6H_6 \rightarrow (C_6H_5)_3P + (C_6H_5)_2$.

Реакция 1) проходит по свободно-радикальному механизму. Из полученных данных (табл. 2, опыты 1 и 2) видно, что отрыв фенил-радикала происходит равноценно от всех 5 положений. Реакция 2) со спиртом имеет иной характер. Это доказывается реакцией распада недейтерированного $(C_6H_5)_5P$ в этаноле с дейтерием в гидроксиле. Наличие дейтерия в выделенном бензоле (табл. 2, опыты 6 и 7) указывает на то, что фенил-радикал захватывает водород из гидроксильной группы спирта, образуя при этом бензол, причем из двух фенильных радикалов, отрывающихся от $(C_6H_5)_5P$, только один захватывает гидроксильный дейтерий спирта.

В свободно-радикальных реакциях такой захват гидроксильного водорода спирта фенильными радикалами никогда ранее не наблюдался ([3]). В данном случае отрыв двух фенильных радикалов на основании распределения дейтерия в продуктах реакции происходит равноценно от всех 5 положений (табл. 2, опыты 3 и 4). Взятый из реакции этанол после отмывки дейтерия из гидроксила оказался легким. Перехода гидроксильного дейтерия в радикал спирта не происходило (табл. 2, опыты 6 и 7).

Таблица 2

Содержание дейтерия

№ опыта	Тип реакции	В растворителе в γ	Исходное		Получено в фенильных группах							
			общее в γ	на 1 группу в γ	отторванных от фосфора				связанных с фосфором			
					на 1 группу		на 2 группы		на 1 группу		на все группы	
					γ	%	γ	%	γ	%	γ	%
1	1) с I[а])	—	831	134	176	21,2	—	—	139	16,8	556	66,9
2	1) с I[б])	—	1159	187	218	18,8	—	—	219	19,0	876	76,0
3	2) с I[а])	—	831	134	164	19,7	328	39,4	133	16,0	399	48,0
4	2) с I[б])	—	1159	187	215	18,7	430	37,4	229	19,8	687	59,2
5	3) с I[а])	—	831	134	146	17,6	292	35,2	173	20,8	519	62,4
6	2)	5600	—	—	2730	16% в отмытом			16			
7	2)	5600	—	—	2660	15% спирте			19			
8	3)	3200	—	—	229				14			
9	3)	3200	—	—	295				36			

Примечания. Исходные вещества и продукты реакции на содержание дейтерия анализировались флотационным методом вод, полученных сжиганием этих веществ. Погрешность 15—20 γ.

Учтено, что $(C_6H_5)_5P$ кристаллизуется с $^1/_2$ молекулой циклогексана.

Бензол идентифицировался в виде $C_6H_4(NO_2)_2$, изотопный эффект нитрования не учитывался.

В опытах 1, 2, 3, 4 и 5 учтено разбавление за счет водорода, присоединенного от растворителя к фенильному радикалу при образовании бензола из расчета $^1/_6$ найденного дейтерия.

В опытах 6 и 7 указывается количество дейтерия в гидроксиле этанола.

Равноценность фенильных групп также подтверждается реакцией 3 (табл. 2, опыт 5). Однако последняя реакция имеет более сложный характер. При проведении распада недейтерированного $(C_6H_5)_5P$ в дейтеробензоле наблюдается значительное участие растворителя в образова-

* $(C_6H_5)_3P(OC_2H_5)_2$ выделен в виде окиси трифенилфосфина.

нии дифенила. Это несомненно указывает на то, что реакция проходит через образование свободных фенильных радикалов, которые при взаимодействии с C_6D_6 регенерируют C_6D_5-радикал. Такая регенерация радикалов $C_6H_5 + C_6D_6 \rightarrow C_6H_5D + C_6D_5$ имела место при фотораспаде Ph_2Hg в C_6D_6 ([3]).

Если бы этот процесс представлял собой внутримолекулярный отрыв двух фенильных групп, то при распаде недейтерированного $(C_6H_5)_5P$ в дейтеробензоле мы должны получить дифенил, не содержащий дейтерия. Однако опытные данные показывают, что в образовании дифенила принимают участие фенильные радикалы дейтеробензола на 18% (табл. 2, опыты 8 и 9).

Образование фенильных радикалов при разложении пентафенилфосфора отмечалось и ранее в реакциях полимеризации, инициированных $(C_6H_5)_5P$ ([4]).

Следует еще отметить, что трифенилфосфин (табл. 2, опыты 8 и 9) не содержит дейтерия. Это указывает на то, что обмена между фенильными группами $(C_6H_5)_4P$-радикала и дейтеробензолом не происходит.

Таким образом видно, что отрыв фенильных радикалов проходит с одинаковой легкостью из полюсных и экваториальных мест. Это можно объяснить тем, что, несмотря на геометрическое неравенство расположения фенильных групп в пентафенилфосфоре, все пять фенильных групп энергетически равноценно связаны с фосфором.

Горьковский государственный университет

Поступило 26 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Gerding, H. Hautgraaf, Rec. trav. chim., **74**, 5 (1955). [2] J. Dowus, R. E. Johnson, J. chem. Phys., **22**, 143 (1954). [3] Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, **90**, № 4, 569 (1953). [4] G. Wittig, M. Rieber, Chem. Ann., **562**, 187 (1949). [5] Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, ДАН, **104**, № 4 (1955).