

Э. А. ИШМАЕВА, М. А. ПУДОВИК, С. А. ТЕРЕНТЬЕВА,  
член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА СВЯЗИ P—N

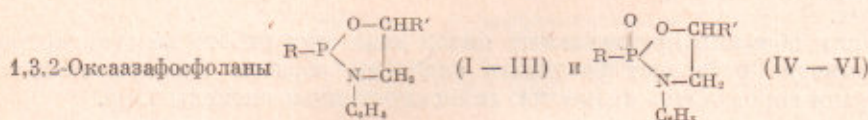
В литературе отсутствуют данные о дипольном моменте связи P—N. Определение момента этой связи представляет самостоятельный интерес, а также делает возможным исследование структуры фосфоразотсодержащих соединений методом дипольных моментов.

Мы определили дипольный момент трис-диметиламидофосфита в бензоле при 25°. Он оказался равным 1,32 D. Недавно Вилковым с сотрудниками было проведено электронографическое исследование молекулы этого соединения (1). Авторы приводят значения для связей и валентных углов, которыми мы воспользовались при построении модели молекулы трис-диметиламидофосфита. Дипольный момент трис-диметиламидофосфита рассчитывали по аддитивной схеме с использованием моментов связей C<sub>sp</sub><sup>3</sup>—N = 0,53 D (из экспериментального дипольного момента триметил-амин) (2), C<sub>sp</sub><sup>3</sup>—H 0,28 D (3). Молекула располагалась в системе координат, как это показано на рис. 1.

В таком случае суммарный вклад в общий молекулярный момент диметиламиногруппы по осям x и y равен нулю (Σμ<sub>x</sub> = 0, Σμ<sub>y</sub> = 0), и общий дипольный момент молекулы трис-диметиламидофосфита равен 3m<sub>2</sub>(CН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N + 3m(P—N) cos β, где β — угол между связью P—N и осью симметрии молекулы и вычислен по уравнению, предложенному в (4). Так как направление экспериментального дипольного момента трис-диметиламидофосфита неизвестно, мы получили два значения для дипольного момента P—N-связи: m<sub>1</sub>(P—N) = 0,26D, m<sub>2</sub>(P—N) = 1,99D при направлении от атома фосфора к азоту. Из полученных значений моментов связи P—N необходимо было выбрать истинное.

Мы определили экспериментальные дипольные моменты 1,3,2-оксааза-фосфоланов с трехкоординированным атомом фосфора. Теоретические дипольные моменты этих соединений рассчитывались с использованием валентных углов O—P—N 95°, O—C—C и N—C—C 108° аналогично (5). Дипольный момент связи P—O принят 0,48D, как в (6), групповой момент

Таблица 1



Соединение	R	R'	Выход	Т. кип., °C (мм)	Т. пл., °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
								P	N		P	N
I	CH <sub>3</sub>	H	43	92 (0,04)	—	1,1533	1,5078	17,20	7,52	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NOP	17,11	7,70
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	49,5	95—98 (0,05)	—	1,1257	1,5371	15,53	—	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NOP	15,88	—
III	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	54	108 (0,06)	—	1,0764	1,5640	14,86	6,92	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NOP	14,81	6,69
IV*	CH <sub>3</sub>	H	76,6	—	100,5—102	—	—	15,70	7,19	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> P	15,73	7,11
V	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	41,5	—	93,5—95	—	—	14,57	6,51	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> P	14,67	6,62
VI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	73,4	—	105—107	—	—	15,01	6,53	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> P	14,67	6,62

\* Найдено %: C 54,90; H 6,26. Вычислено %: C 54,82; H 6,14.



$\text{CH}_2-\text{P}$  вычислен из экспериментального дипольного момента триметилфосфина (<sup>1</sup>), равным 0,83D. Групповой момент  $-\text{CH}_2-\text{O}$  вычислен из экспериментального дипольного момента диметилового эфира (<sup>2</sup>), равным 1,10D. Конфигурация азота во фрагменте  $\text{P}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2$  принята плоской, аналогично (<sup>3</sup>). Молекулы 1,3,2-оксаазафосфоланов располагались в системе координат, как это показано на рис. 2.

При расчете теоретического дипольного момента N-фенил-2-этил-1,3,2-оксаазафосфолана (табл. 1, соединение II) по аддитивной схеме с использованием дипольного момента связи  $\text{P}-\text{N}$  1,99D ни при каком значении

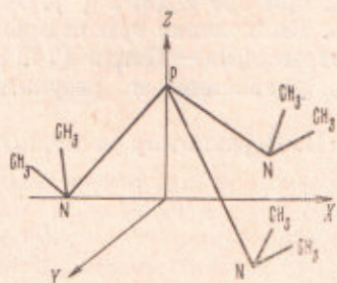


Рис. 1. Расположение молекулы трис-диметиламилофосфита в системе координат

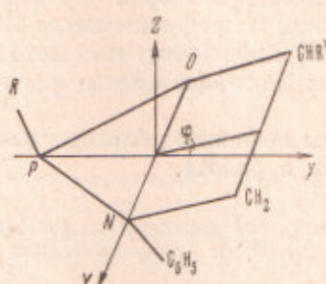


Рис. 2. Расположение молекул 1,3,2-оксаазафосфоланов в системе координат.  $\text{R} = \text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$

диэдрального угла  $\varphi$  (рис. 2) не наблюдается совпадения экспериментального дипольного момента с вычисленным.

При использовании значения дипольного момента  $\text{P}-\text{N}$ -связи 0,26D экспериментальный дипольный момент этого соединения совпадает с вычисленным при диэдральном угле  $\varphi$   $0^\circ 30'$ .

Таким образом, истинным значением дипольного момента связи  $\text{P}-\text{N}$  является значение 0,26D при направлении от фосфора к азоту, и полярность молекулы согласуется с копланарностью пятичленного цикла.

Этот вывод подтвердился при расчете дипольного момента N-фенил-2-метил-1,3,2-оксаазафосфолана (табл. 1, соединение I). Для N-фенил-2-этил-5-метил-1,3,2-оксаазафосфолана (табл. 1, соединение III) экспериментальный дипольный момент совпадает с вычисленным при диэдральном угле  $\varphi$   $18^\circ$ . Очевидно, введение метильной группы в пятичленный цикл искажает плоскостное строение кольца.

Мы определили также дипольные моменты 1,3,2-оксаазафосфоланов с четырехкоординированным атомом фосфора (табл. 1, соединения IV—VI). Принимая гетероцикл плоским, как это получилось для N-фенил-2-алкил-1,3,2-оксаазафосфоланов, мы вычислили дипольный момент связи  $\text{P}-\text{N}$ . Оказалось, что изменение гибридизации атома фосфора сильно меняет момент  $\text{P}-\text{N}$ -связи. Дипольный момент  $\text{P}-\text{N}$ -связи вычислен равным 0,99—1,13D при сохранении направления от атома фосфора к азоту.

Таблица 2

Коэффициенты расчетных уравнений и экспериментальные дипольные моменты исследованных соединений

Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_0$ , см <sup>3</sup>	$P_{\text{эксп}}$ , D	Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_0$ , см <sup>3</sup>	$P_{\text{эксп}}$ , D
I	3,673	0,229	177,255	2,38	V	12,146	0,176	475,034	4,79
II	3,680	0,255	125,499	2,46	VI	13,09	0,144	513,674	4,99
III	4,222	0,165	159,387	2,78	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}$	1,049	-0,138	36,007	1,32
IV	12,320	0,181	449,828	4,67					



Введение метила в пятичленный цикл также изменяет конформацию цикла.

Трис-диметиламидофосфит получен по методу, описанному в (9), со следующими константами:  $d_4^{20}$  0,8962,  $n_D^{20}$  1,4658. 1,3,2-оксаазафосфоланы с трех- и четырехкоординированным атомом фосфора получены реакцией соответствующих хлорангидридов с алканоламинами в среде бензола в присутствии триэтиламина. Константы этих соединений совместно с аналитическими данными приведены в табл. 1.

Дипольные моменты определяли в бензоле при 25°. Диэлектрические проницаемости растворов определяли на приборе ИДМ-2 (10), показатели преломления на рефрактометре ИРФ-23. Вычисление ориентационной поляризации проводили по методу Гуггенгейма — Смита (11). В табл. 2 приведены коэффициенты расчетных уравнений и результирующие данные.

Авторы выражают благодарность А. Н. Верещагину за ценные советы и помощь в работе.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
13 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, В. В. Евдокимов, ЖСХ, 10, № 6, 1101 (1969). <sup>2</sup> О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам. М., 1965. <sup>3</sup> А. А. Грибов, Е. М. Попов, ДАН, 145, 761 (1962). <sup>4</sup> E. J. Halpern, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 89, 5224 (1967). <sup>5</sup> Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин и др., ДАН, 187, 1293 (1969). <sup>6</sup> Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 12. <sup>7</sup> R. S. Armstrong, M. J. Aroney et al., J. Chem. Soc. A, 1969, 2735. <sup>8</sup> Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, ДАН, 168, 810 (1966). <sup>9</sup> R. Burgada, Ann. Chim., 8, 347 (1963). <sup>10</sup> Р. Ш. Нигматуллин, М. Р. Вясселев, В. С. Шатунов, Зав. лаб., 30, № 4, 500 (1964). <sup>11</sup> Э. Гуггенгейм, Дж. Пру, Физико-химические расчеты, ИЛ, 1958, стр. 100.