

В. А. НАУМОВ, Н. А. ГУЛЯЕВА, М. А. ПУДОВИК

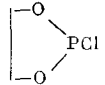
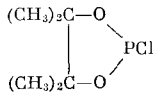
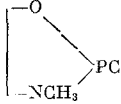
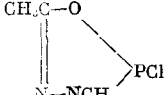
ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ N,N-ДИМЕТИЛ-2-ХЛОР-1,3,2-ДИАЗАФОСФОЛАНА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 13 IX 1971)

К настоящему времени накоплен достаточный экспериментальный материал, показывающий значительную лабильность длины связи P—Cl в различных соединениях с трехкоординированным атомом фосфора. Как видно из данных табл. 1, в дихлорпроизводных, II и III, различное ближайшее окружение атома фосфора приводит практически к одинаковому эффекту — длина связи P—Cl в этих соединениях увеличивается по сравнению с PCl₃ до 2,08 Å. В этиленхлорфосфитах наблюдается еще большее увеличение длины связи P—Cl (2,10 Å) по сравнению с PCl₃ и метокси- и диметиламинодихлорфосфинами. И наиболее сильное изменение $r(\text{P—Cl})$ имеет место в циклических молекулах, обладающих $\text{O} \searrow \text{N} > \text{P—Cl}$ -фрагментом, VI и VII (2,17 Å). Для полноты сведений об изменении длины связи P—Cl в зависимости от ближайшего окружения атома фосфора нами проведено электронографическое исследование строения молекулы N,N-диметил-2-хлор-1,3,2-диазафосфолаана. В этом соединении атом фосфора непосредственно связан с двумя атомами азота.

Синтез исследуемого соединения проведен по методике (8). На рис. 1 и 2 приведены соответственно экспериментальные кривые интенсивности

Таблица 1
Сопоставление $r(\text{P—Cl})$ в соединениях, содержащих трехкоординированный атом фосфора

Соединение	(P—Cl), Å	Источник
I. PCl ₃	2,043 ± 0,003	(1)
II. (CH ₃) ₂ NPCl ₂	2,083 ± 0,005	(2)
III. CH ₃ OPCl ₂	2,084 ± 0,005	(3)
IV. 	2,105 ± 0,007	(4)
V. 	2,093 ± 0,009	(5)
VI. 	2,174 ± 0,009	(6)
VII. 	2,170 ± 0,005	(7)

$M(s)$ и радиального распределения $f(r)$. Структурный пик при 1,57 Å был отнесен к межатомным расстояниям C—C, C—N и P—N. Пик при 2,23 Å разумно интерпретировать расстоянием P—Cl и расстояниями N...N, N...C, C...CH₃; пик при 2,60 Å — расстояниями P...C и P...CH₃ и, наконец, пик при 3,60 Å — расстояниями C...Cl, CH₃...N, CH₃...C и CH₃...Cl. Принимая $r(\text{C—H}) = 1,10$ Å, $r(\text{C—C}) = 1,54$ Å, $r(\text{C—N}) = 1,47$ Å, $r(\text{P—N}) = 1,68$ Å и $r(\text{P—Cl}) = 2,15$ Å методом последовательных приближений были проанализированы возможные конфигурации молекулы. Рассматривались модели типа конверта (атом фосфора выведен из плоскости

NCCN) и полукресла (метиленовые группы симметрично расположены одна над другой под плоскостью NPN). Положение пика на кривой радиального распределения при 3,60 Å однозначно исключает модель конверта с экваториальной связью P—Cl. Лучшее согласие с экспериментом было получено для модели конверта с аксиальной связью P—Cl и экваториальным

положением метильных групп. Что касается валентных углов, то они оказались следующими: $\text{NPCl} = 100^\circ$, $\text{CCN} = 108^\circ$, $\text{CH}_3\text{NP} = 118^\circ$, $\text{CCH}(\text{NCH}) = 109^\circ$ и $\theta = 20^\circ$ (θ — двугранный угол между плоскостями NPN и NCCN).

Дальнейшее уточнение структуры проводили методом наименьших квадратов по кривой радиального распределения. Независимыми переменными параметрами являлись $r(\text{P—Cl})$, $\angle \text{NPCl}$, $\angle \text{CCN}$, $\angle \text{CNP}$ и $\angle \text{CH}_3\text{NP}(\text{CNCH}_3)$. Поиск минимума проводился в области 0,80—3,95 Å, результаты которого приведены в табл. 2. Независимые параметры $r(\text{C—H})$, $r(\text{C—C})$, $r(\text{C—N})$ и $r(\text{P—N})$ принимались соответственно равными 1,10, 1,54, 1,47 и 1,68 Å в соответствии с кривой радиального распределения. В ходе уточнения $r(\text{P—Cl})$ и углов корректировались и среднеквадратичные амплитуды колебаний пар атомов l_{ij} .

Поскольку не исключена возможность, что пары N,N-диметил-2-хлор-1,3,2-диазафосфолаана состоят из молекул с конфигурацией полукресла, то была рассмотрена и эта модель. Мы приняли величины межатомных расстояний и валентных углов для конформации полукресла такими же, как и в случае модели конверта. Вполне естественно, что теоретическая кривая радиального распределения вполне согласуется с экспериментальной в области до $\sim 3,2$ Å, а при больших значениях r наблюдаются значительные различия, связанные, главным образом, с разными по длине межатомными расстояниями Cl...C, рис. 2. Вариация углов параметров для этой модели не привела к лучшему согласию эксперимента и расчета.

Таким образом, электронографическое исследование строения молекулы N,N-диметил-2-хлор-1,3,2-диазафосфолаана показало, что пятичленный

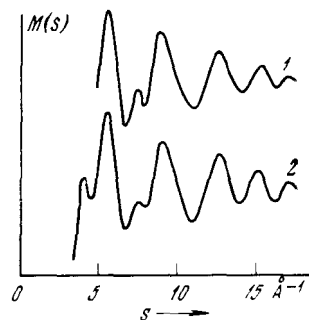


Рис. 1. Сопоставление экспериментальной (1) кривой интенсивности с теоретической (2)

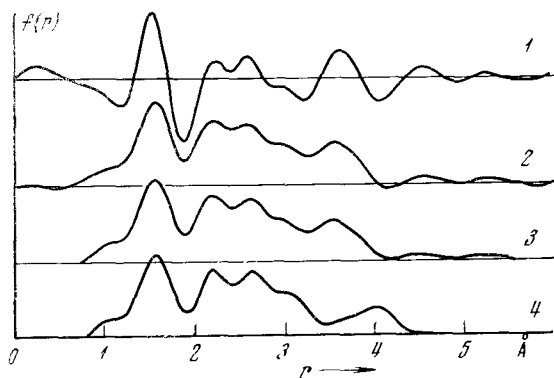


Рис. 2. Сопоставление экспериментальной кривой радиального распределения с теоретическими: 1 — экспериментальная без экстраполяции, 2 — экспериментальная с экстраполяцией, 3 — теоретическая для модели конверта, 4 — теоретическая для модели полукресла

гетероцикл имеет конфигурацию конверта. Связь P—Cl занимает аксиальное положение, N—CH_3 — экваториальное. Аналогичная картина характерна и для N-метил-2-хлор-1,3,2-оксаазафосфолаана и 1-хлор-2,4-диметил-1,2-дигидро-1,5,2,3-фосфооксидазола. По поводу положения метильных групп нужно отметить, что их «экваториальность» относительная, так как сумма валентных углов у атома азота составляет $\sim 351^\circ$ и мало отличается от 360° .

Длина связи P—Cl в исследованной молекуле равна $2,19 \pm 0,02$ Å, т. е. близка к таковым в VI и VII (2,17 Å).

Возвращаясь к поставленному в начале статьи вопросу об изменении $r(\text{P—Cl})$ в связи с ближайшим окружением атома фосфора, мы можем констатировать, что длина связи P—Cl в ряду PCl_3 , $-\text{X—PCl}_2$ и

$\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{X} \end{matrix} \text{PCl}$, где $\text{X} = \text{O}, \text{N}$, закономерно увеличивается. Однако непонятно,

почему $r(\text{P}-\text{Cl})$ в VI и VII и N,N-диметил-2-хлор-1,3,2-диазафосфолане (2,17—2,19 Å), столь резко отличается от $r(\text{P}-\text{Cl})$ в этиленхлорфосфонитах (2,10 Å), тогда как в дихлорпроизводных $(\text{CH}_3)_2\text{NPCL}_2$ и CH_3OPCL_2 эти расстояния практически одинаковы (2,08 Å). Последнее, возможно, связа-

Т а б л и ц а 2
Результаты уточнения структуры N,N-диметил-2-хлор-
1,3,2-диазафосфолана *

r_{ij} , Å	l_{ij} , Å	Углы, град.
(C — H) = 1,10	0,090	NPCl = 102 ± 2
(C — C) = 1,54	0,050	$\theta = 28,8$ (расчет)
(C — N) = 1,47	0,045	CCN = 106,2 ± 1,5
(P — N) = 1,68	0,045	$\text{CH}_3\text{NP} = \text{CH}_3\text{NC} = 118,8 \pm 2,5$
(P — Cl) = 2,19 ± 0,02	0,075	CNP = 113,7 ± 1,0
$R_f = 3,7\%$		CCH = NCH = 109

* Параметры, указанные без ошибки эксперимента, приняты в соответствии с опытом.

но с тем, что в дихлорпроизводных II и III молекулы нециклические, тогда как в монохлорпроизводных гетероатомы образуют цикл. Формально в указанном ряду длина связи P—Cl увеличивается с уменьшением числа атомов хлора. Аналогичная картина наблюдается и в Si-производных: RSiCl_2 , R_2SiCl_2 и R_3SiCl (⁹).

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

Поступило
8 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Kisliuk, C. H. Townes, J. Chem. Phys., 18, 1109 (1950). ² Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, ДАН, 168, 810 (1966). ³ В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, ЖСХ, 12, 158 (1971). ⁴ В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, ДАН, 188, 1062 (1969). ⁵ В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, ЖСХ, 11, 1124 (1970). ⁶ В. А. Наумов, М. А. Пудовик, ДАН, 203, № 2 (1972). ⁷ Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин и др., ДАН, 187, 1293 (1969). ⁸ F. Ramirez, J. Am. Chem. Soc., 89, 6276 (1967). ⁹ В. С. Мاستрюков, Кандидатская диссертация, МГУ, 1965.