

Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. А. НАУМОВ, С. А. ШАЙДУЛИН,
Э. Т. МУКМЕНЕВ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПИРОКАТЕХИНХЛОРФОСИТА

Насыщенное диоксафосфолановое кольцо в этиленхлорфосфите имеет форму конверта ⁽¹⁾. По аналогии с циклопентеном ^(2, 3), 1-оксо-1-хлорфосфациклопентеном-3 ⁽⁴⁾ можно полагать, что и ненасыщенное диоксафосфолановое кольцо также будет иметь конфигурацию конверта. Однако рентгеноструктурное исследование 2-оксо-2-метокси-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолена показало, что диоксафосфолановое кольцо плоское ⁽⁵⁾. В связи с этим нами было проведено исследование строения молекулы пирокатехинхлорфосфита, содержащего диоксафосфолановое кольцо. В работе использовался очищенный препарат с т. кип. 88° (10 мм рт. ст.). Съемки электронограмм паров пирокатехинхлорфосфита проводили на электронографе ЭГ-100 с использованием двух расстояний между соплом испарителя и фотопластинкой (~ 188 и 366 мм) при различных ускоряющих напряжениях (40 и 60 кВ). Экспериментальная кривая интенсивности получена в области от 4,8 до 29,0 Å⁻¹ (рис. 1).

На экспериментальной кривой радиального распределения $f(r)$ $s_{\min}$, $s_{\max}$ четко выраженные пики разумно было интерпретировать таким образом: 1,42 Å C=C, C-O; 1,62 Å P-O; 2,10 Å P-Cl; 2,45 Å P...C₄, O...O, O₁...C₆, C₁...C₃; 2,9 Å O...Cl, C₁...C₄; 3,3 Å C₄...Cl; 3,7 Å P...C₃, O₁...C₃, O₁...C₁; 4,3 Å C₃...Cl (нумерация атомов приведена на

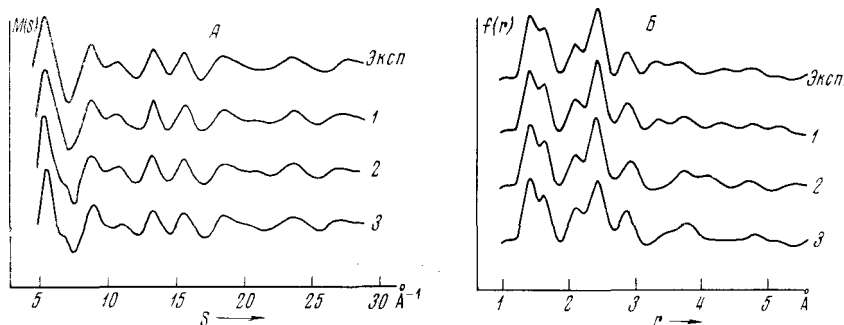


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных и теоретических кривых интенсивности $M(S)$ (А) и радиального распределения (Б) для возможных моделей молекулы: 1 — конверт с аксиальным положением связи P—Cl; 2 — конверт с экваториальным положением связи P—Cl; 3 — полукресло

рис. 2). При такой интерпретации пиков кривой $f(r)$ геометрию молекулы можно представить двумя основными моделями: I — гетероцикл имеет форму конверта (атомы кислорода расположены в плоскости фенильного кольца) с аксиальным положением связи P—Cl и II — гетероцикл имеет конфигурацию полукресла (атом фосфора расположен в плоскости фенильного кольца, а атомы кислорода — симметрично по обе стороны от этой плоскости). Промежуточной конфигурацией пирокатехинхлорфосфита является модель с копланарными конденсированными циклами. Во всех случаях валентный угол O—P—Cl однозначно определяется пиком на $f(r)$ при 2,9 Å. Расстояние $r(P-Cl)$ из этой же кривой составляет 2,10 Å.

Сначала, как наиболее вероятная, была рассмотрена модель молекулы типа I. Принимая в качестве независимых параметров $C-H$ 1,10 Å, $C=C$ 1,40 Å, $C-O$ 1,40 Å, $P-O$ 1,60 Å, $P-Cl$ 2,10 Å, $\angle OPCl$ 104°, $\angle OPO$ 95° и $\angle COP$ 110,5° была рассчитана для этой модели теоретическая кривая $M(s)$, на основе которой была проведена экстраполяция $M_{\text{эксп}}(s)$ к нулю.

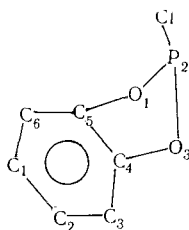


Рис. 2. Модель I молекулы пирокатехинхлорфосфита

Уточнение молекулярных параметров проводилось методом скорейшего спуска (методом градиента) ⁽⁶⁾ по экспериментальной кривой $f(r)$, рис. 1Б. Прежде всего рассматривалась модель с конфигурацией гетероцикла типа конверт. Независимыми минимизируемыми параметрами были $r(P-Cl)$, $r(P-O)$, $r(C-O)$, $\angle OPCl$, $\angle OPO$ и $\angle COP$. Расстояния $r(C=C)$ и $r(C-H)$ принимались соответственно 1,40 и 1,09 Å. Критериями соответствия кривых $f(r)$ и $M(s)$ служили R_f и R_s .

Чтобы ускорить процесс сходимости, сначала варьировались межатомные расстояния между валентно связанными атомами и соответствующие среднеквадратичные амплитуды колебаний l_{ij} , а затем — угловые параметры. На заключительном этапе одновременно варьировались и межатомные расстояния и валентные углы. Поскольку $r(C=C)$ принималось постоянным, то было проанализировано влияние неопределенности $r(C=C)$ на другие параметры. Расчет показал, что изменение $(C=C)$ на 0,01 Å влечет изменение $r(C-O)$ на 0,007 Å и $r(P-O)$ на 0,003 Å. Результаты уточнения молекулярных параметров пирокатехинхлорфосфита для модели I приведены в табл. 1. Соответствующие теоретические кривые $M(s)$ и $f(r)$ приведены на рис. 1 (R_s 22,4%; R_f 10,3%).

Таблица 1

Геометрические параметры молекулы пирокатехинхлорфосфита

r_{ij} , Å	l_{ij} , Å	Углы, град.
$C-H = 1,08^*$	0,078	
$C=C = 1,40^*$	0,060	$OPO = 99,0 \pm 1,0$
$C-O = 1,44 \pm 0,03$	0,040	$COP = 104,6 \pm 1,0$
$P-O = 1,65 \pm 0,03$	0,035	$OPCl = 101,6 \pm 2,0$
$P-Cl = 2,106 \pm 0,008$	0,070	$\phi^{**} = 155,7$
		$CCO = 112,7$

* Принятые значения. Валентные углы в фенильном кольце принимались равными 120°.

** ϕ — двугранный угол между плоскостями OPO и OССО.

Используя полученные значения независимых параметров, были проанализированы и другие модели молекулы — модель с конформацией гетероцикла типа конверта с экваториальной связью $P-Cl$ и модель типа полукресла: в первом случае R_f 21,8, R_s 36,0; во втором — R_f 17,1 и R_s 32,5. Соответствующие кривые $M(s)$ и $f(r)$ приведены на рис. 1. Таким образом, из сравнения факторов соответствия и сопоставления самих кривых для различных моделей очевидно, что экспериментальным данным соответствует модель молекулы с конфигурацией гетероцикла типа конверта и аксиальным положением связи $P-Cl$.

Как и в этиленхлорфосфитах ^(1,7), $r(P-Cl)$ в пирокатехинхлорфосфите составляет $\sim 2,11$ Å, т. е. значительно увеличено по сравнению с $r(P-Cl) = 2,04$ Å в PCl_3 ⁽⁸⁾. Длина связи $C-O$ в аналогичных соединениях составляет 1,35—1,41 Å ⁽⁹⁾, а в пирокатехинхлорфосфите — $1,44 \pm 0,03$ Å, т. е. несколько увеличена.

Таблица 2

Внутрициклические валентные углы в различных диоксафосфолоновых производных

Углы, град.	Пирокатехинфосфит	2-Окса-2-метокси-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолен	ДОФ *
ССО	112,7	112,7	113,0 **
ОРО	99,0	98,5	89,1
СОР	104,6	107,7 **	112,0 **

* 2,2,2-Триизопропокси-4,5-(2,2-бифинил)-1,3,2-диоксафосфолен (¹⁰).

** Среднее значение.

Сравнение внутрициклических валентных углов диоксафосфолонового кольца в различных соединениях (табл. 2) затруднительно, поскольку длина связи С—С в рассматриваемых соединениях различна, различно также и координационное окружение атома фосфора, но тем не менее оно полезно. Углы ССО во всех случаях $\sim 113^\circ$, довольно близки и углы СОР, однако значительно различаются углы у атома фосфора. Величина угла ОРО 89° в 1:1-аддукте фенантренхинона с триизопропилфосфитом, по-видимому, определяется координацией атома фосфора, равной пяти (¹⁰).

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

Поступило
7 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, ДАН, 188, 1062 (1969).
² G. W. Rathjens, J. Chem. Phys., 36, 2401 (1962). ³ M. I. Davis, T. W. Muescke, J. Phys. Chem., 74, 1104 (1970). ⁴ В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ЖСХ, 11, 979 (1970). ⁵ D. Swank, C. N. Caughlan et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 6503 (1967).
⁶ В. Н. Семашко, В. А. Наумов, Матер. научн. конфер. ИОФХ им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань, 1970, стр. 72. ⁷ В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, ЖСХ, 11, 1124 (1970). ⁸ P. Kisliuk, C. H. Townes, J. Chem. Phys., 18, 1109 (1950).
⁹ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication № 11, London, 1958. ¹⁰ W. C. Hamilton, S. I. LaPlaca et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 2268 (1967).