

В. А. НАУМОВ, В. Н. СЕМАШКО, Л. Ф. ШАТРУКОВ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ДИХЛОРАНГИДРИДА ИЗОЦИАНАТФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 3 VII 1972)

Строение изоцианатов с общей формулой $R-NCO$ неоднократно обсуждалось. В табл. 1 суммированы результаты структурных исследований этого класса соединений. Во всех случаях, кроме $ClNCO$, изоцианатная группа имеет линейное строение. В хлоропроизводном угол $N=C=O$ составляет $\sim 170^\circ$. Величина валентного угла у азота $R-N=C$ в различных соединениях колеблется от 120 до 180° . Характерно, что этот угол в кремнийпроизводных по сравнению с H -, Cl - и CH_3 -производными увеличен. Этот факт Ю. П. Егоров с сотрудниками⁽¹¹⁾ связывают с $d_\pi-p_\pi$ -сопряжением, которое отсутствует в $HNCO$ и CH_3NCO , вследствие чего угол

Таблица 1

Геометрические параметры соединений типа $R-N=C=O$

R	$N=C, \text{\AA}$	$C=O, \text{\AA}$	$\angle R-N=C=O$	Метод *	Источник
H	1,171(10)	1,207(10)	128,5(5)	м.в.	(1)
	1,19(3)	1,19(3)	125	э.д.	(2)
CH_3	1,19(3)	1,18(3)	125(5)	э.д.	(2)
	—	—	140	м.в.	(3)
Cl	1,171	1,207	123,7	м.в.	(4)
	1,228(7)	1,158(8)	118,1(9)	э.д., м.в.	(5)
H_3Si	1,150(10)	1,179(10)	180	м.в.	(6)
	1,216(9)	1,164(8)	151,7(1,2)	э.д.	(7)
$(CH_3)_3Si$	1,20(4)	1,18(1)	150(3)	э.д.	(8)
F_3Si	1,19	1,168(25)	160,7(1,2)	э.д.	(7)
$Si(NCO)_2$	1,209(2)	1,165(2)	146,4	э.д.	(9)
$ClSi(NCO)_2$	1,213(5)	1,144(5)	145	э.д.	(10)
$Cl_2Si(NCO)$	1,217(5)	1,146(5)	136	э.д.	(10)
Cl_2Si	1,219(7)	1,139(8)	138	э.д.	(10)

* м.в. — микроволновая спектроскопия, э.д. — дифракция электронов.

$R-N=C$ в последних меньше, чем в изоцианатах кремния. С другой стороны, для CH_3NCO данные относительно угла $C-N=C$ противоречивы: по электронографическим данным он равен 125° , по микроволновым — 140° . Структурные данные об угле $R-N=C$ в изоцианатах фосфора отсутствуют. Авторы работы⁽¹¹⁾ оценивают его величину $\sim 150^\circ$, объясняя $d_\pi-p_\pi$ -сопряжением фосфора и азота.

Нами проведено электронографическое исследование $P(O)Cl_2NCO$. Интерес к этому соединению вызван и другим обстоятельством. Известно, что в $POCl_3$ длина связи $P-Cl$ равна $1,993 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ⁽¹²⁾, тогда как в дихлорпроизводном CH_3POCl_2 , $2,032 \pm 0,009 \text{ \AA}$ ⁽¹³⁾. Учитывая различную электронодонорную способность CH_3 - и NCO -групп, можно полагать, что $r(P-Cl)$ в $P(O)Cl_2NCO$ будет несколько короче, чем в $CH_3P(O)Cl_2$.

Электроннограммы паров дихлорангидрида изоцианатфосфоновой кислоты получены на электронографе ЭГ-100А с использованием кубического сектора при расстояниях между соплом испарителя и фотопластинкой 184, 387 и 604 мм. Экспериментальная кривая интенсивности приведена на рис. 1, ее синус — преобразование на рис. 2. По кривой $f(r/s_{\min}, s_{\max})$ оказалось возможным оценить $r(\text{P}=\text{O})$ 1,45 Å, $r(\text{P}-\text{N}) = 1,67$ Å, $r(\text{P}-\text{Cl})$ 2,01 Å, угол ClPN 104° и угол OPCl 116°. Получить сведения о других параметрах оказалось невозможным.

Поиск нулевого приближения методом поочередного уточнения параметров с переменным шагом по экспериментальным кривым $f(r/s_{\min}, s_{\max})$ и $M(s)$ (¹⁴) показал, что в этом случае имеет место овражная ситуация и

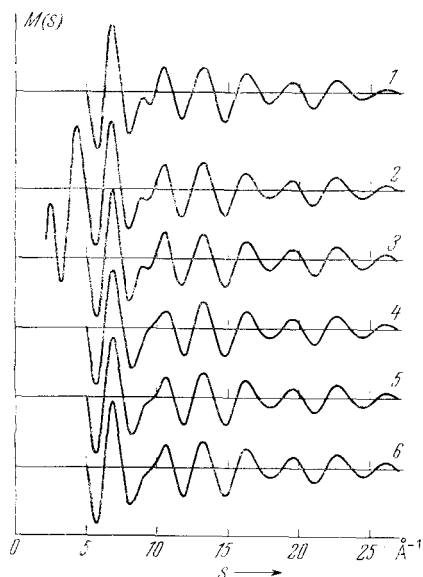


Рис. 1

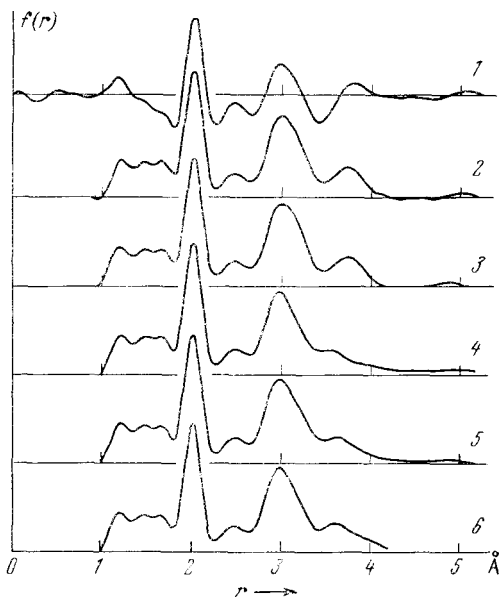


Рис. 2

Рис. 1. Сопоставление экспериментальной (1) и теоретических (2—6) кривых интенсивности $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$: 2 — $M(s)_{\text{теор}}$ нулевого приближения, 3 — $M(s)_{\text{теор}}$ конечной модели (табл. 2), 4, 5 — $M(s)_{\text{теор}}$, соответствующие свободному и заторможенному вращению ($u_0 = 4$ ккал/моль), 6 — $M(s)_{\text{теор}}$ с $\varphi = 10^\circ$

Рис. 2. Сопоставление теоретических (3—6) и экспериментальных (1, 2) кривых радиального распределения $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$. 1 — $f_{\text{эксп}}(r/s_{\max}, s_{\min})$, 2 — $f_{\text{эксп}}(r/\text{O}, s_{\max})$. Теоретические кривые 3—6 соответствуют теоретическим кривым $M(s)$ 3—6 (рис. 1)

не может быть получено единственного решения о геометрии молекулы в целом. В связи с этим использовался метод сканирования («сетки»). Предполагалось, что изоцианатная группа имеет линейное строение. Параметры варьировались в таких пределах:

Параметр	Нижняя граница	Верхняя граница	Шаг
$r(\text{N}=\text{C})$, Å	1,16	1,22	0,03
$r(\text{C}=\text{O})$, Å	1,16	1,22	0,03
$\angle \text{P}-\text{N}=\text{C}$, град.	120	150	7
$\angle \text{O}=\text{P}-\text{N}$, град.	110	116	2
φ , град.	0	180	15

Остальные параметры при этом фиксировались и принимались равными, как указывалось выше. Угол 0° соответствует транс-расположению $\text{P}=\text{O}$ и $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -групп. В каждом узле «сетки» рассчитывались в Z -приближении $M_{\text{теор}}(s)$ с выводом графической и числовой информации на АЦПУ ЭВМ «Минск-22». Отбор приемлемых $M_{\text{теор}}(s)$ проводился по положению экстремальных точек на кривых интенсивности с отклонениями, не пре-

вышающими $\pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Статистическая обработка полученных результатов привела к выводам, что 1) наиболее вероятна структура молекулы с $\varphi = 0^\circ$ и 2) оптимальный угол вращения вокруг связи $\text{P}-\text{N}=\text{C}$ сильно зависит от величины валентного угла $\text{P}-\text{N}=\text{C}$.

Для транс-структуры были получены такие параметры:

$$\begin{aligned} & \text{N}=\text{C} \ 1,16 \text{ \AA}, \text{C}=\text{O} \ 1,22 \text{ \AA}, \text{P}=\text{O} \ 1,45 \text{ \AA}, \text{P}-\text{N} \ 1,68 \text{ \AA}, \text{P}-\text{Cl} \ 2,01 \text{ \AA} \\ & < \text{N}-\text{P}-\text{Cl} \ 104^\circ, < \text{O}=\text{P}-\text{Cl} \ 116^\circ, < \text{P}-\text{N}=\text{C} \ 120^\circ \text{ и } < \text{O}=\text{P}-\text{N} \ 112^\circ. \end{aligned}$$

Последние использовались для экстраполяции $M_{\text{экс}}(s)$ к нулю. Уточнение молекулярных параметров проводилось методом градиента по кривой радикального распределения, $f(r/\text{O}, s_{\text{max}})$. Полученные результаты представлены в табл. 2. Соответствующие кривые $M(s)$ и $f(r)$ приведены на рис. 1 и 2 (кривые 3).

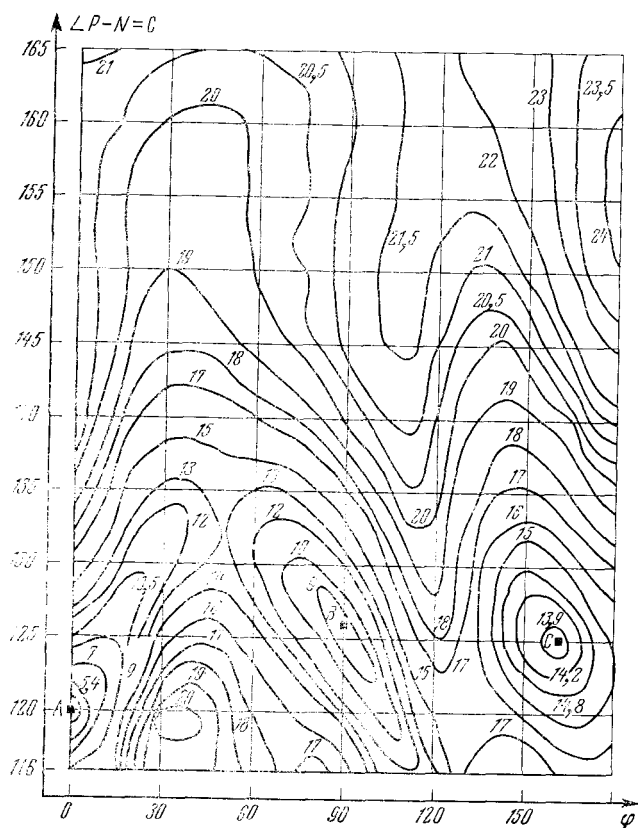


Рис. 3. Карта изоуровней R_f -фактора

Тот факт, что валентный угол у атома азота в Si-производных существенно больше 120° (табл. 1), побудил нас дополнительно проанализировать вопрос о поворотной изомерии дихлорангидрида изоцианатфосфоновой кислоты, поскольку для жесткой транс-структуры угол $\text{P}-\text{N}=\text{C}$ оказался однозначным. С этой целью были построены карты изоуровней факторов соответствия по кривым $M(s)$ и $f(r)$ R_s и R_f . Как видно из рис. 3, на карте R_f -уровней имеются три минимума, причем более глубокий для $\varphi = 0^\circ$. Плохое соответствие между экспериментальными кривыми и теоретическими, рассчитанными в точках других минимумов для $\varphi = 90^\circ$ ($< \text{P}-\text{N}=\text{C} \ 126^\circ$) и $\varphi = 160^\circ$ ($< \text{P}-\text{N}=\text{C} \ 125^\circ$), позволило исключить из рассмотрения поворотные изомеры молекулы.

Геометрические параметры дихлорангидрида изоцианат-фосфоновой кислоты

r_{ij} , Å	l_{ij} , Å	Углы, град.
C = O 1,224 $\pm$ 0,015	0,048	O = P — N 113,8 $\pm$ 1,0
N = C 1,161 $\pm$ 0,015	0,031	O = P — Cl 116 $\pm$ 0,5
P = O 1,455 $\pm$ 0,010	0,076	N — P — Cl 102,7 $\pm$ 1,0
P — N 1,684 $\pm$ 0,010	0,046	P — N = C 120 $\pm$ 1,5
P — Cl 2,006 $\pm$ 0,005	0,047	Cl — P — Cl 103,9 (выч.)
		$\varphi = 0 \pm 7$

R_f 2,3%, R_g 9,6%.

Возможно, что в дихлорангидриде изоцианатфосфоновой кислоты существует свободное или заторможенное вращение вокруг связи P—N. Сооставление соответствующих теоретических кривых (кривые 4 и 5, рис. 1 и 2) с экспериментальными не подтвердило это предположение.

Таким образом, электропографическое исследование дихлорангидрида изоцианатфосфоновой кислоты показало, что молекулы имеют транс-структуру относительно P=O- и NCO-групп. Валентный угол у атома азота равен $120,0 \pm 1,5^\circ$ и не согласуется с оценочным значением 150° (¹¹). Для оценки ошибки определения угла рассчитаны кривые $M(s)$ и $f(r)$ (кривые 6, рис. 1 и 2) с $\varphi = 10^\circ$.

В дихлорангидриде изоцианатфосфоновой кислоты длина связи P—Cl на 0,013 Å больше, чем в POCl_3 . Небольшое различие связано, по-видимому, с близкими значениями электроотрицательностей изоцианатной группы (2,8) и хлора (3,0). Длина связи P—N ($1,684 \pm 0,010$ Å) близка к соответствующим в $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 1,67 Å (¹⁵), в $\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)_3$ $1,66 \pm 0,01$ Å (¹⁶), $(\text{CH}_3)_2\text{NPOCl}_2$ $1,67 \pm 0,04$ Å (¹⁷) и др.

Авторы выражают благодарность Ю. П. Егорову за обсуждение результатов.

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

Поступило
6 V 1972

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. H. Jones, J. N. Shooley et al., J. Chem. Phys., **18**, 990 (1950). ² E. H. Eyster, R. H. Gillette, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3236 (1940). ³ R. F. Curl, V. M. Rao et al., J. Chem. Phys., **39**, 3325 (1963). ⁴ W. H. Hocking, M. C. L. Gerry, Chem. Commun., № 7, 448 (1970). ⁵ H. Oberhammer, Zs. Naturforsch., **26A**, 280 (1971). ⁶ M. C. L. Gerry, J. C. Thompson, T. M. Sugden, Nature, **211**, 846 (1966). ⁷ W. Aikey, C. Glidewell et al., J. Mol. Struct., **8**, 435 (1971). ⁸ K. Kimura, K. Katada, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **88**, 416 (1966). ⁹ K. E. Hjortaas, Acta chem. scand., **21**, 1381 (1967). ¹⁰ R. L. Hilderbrand, S. H. Bauer, J. Mol. Struct., **3**, 325 (1969). ¹¹ Ю. П. Егоров, Г. И. Деркач и др., Теоретич. и эксп. хим., **5**, в. 5, 607 (1969). ¹² T. Moritani, K. Kuchitsu, Y. Morino, Inorg. Chem., **10**, 344 (1971). ¹³ В. А. Наумов, В. И. Семашко, ЖСХ, **12**, 317 (1971). ¹⁴ В. А. Наумов, В. И. Семашко, С. А. Шайдуллин, ЖСХ, **14**, № 1 (1973). ¹⁵ M. Ul-Haque, C. N. Caughlan, Chem. Commun., № 24, 921 (1966). ¹⁶ G. L. Bullen, F. S. Stephens, R. Y. Wade, J. Chem. Soc. A, **1969**, 1804. ¹⁷ А. В. Вилков, Л. С. Хайкин, ДАН, **168**, 810 (1966).