

Н. М. ЗАРИПОВ, В. А. НАУМОВ, Л. Л. ТУЗОВА

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЫ ТРИМЕТИЛФОСФИТА**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 18 VI 1974)

Вопрос о строении молекулы триметилфосфита,  $P(OCH_3)_3$ , неоднократно обсуждался в литературе. С этой целью сопоставлялись экспериментальные и расчетные величины дипольных моментов и констант Керра (<sup>1</sup>), а также анализировались спектроскопические данные (<sup>2, 3</sup>). Между тем определенное суждения о конформации этой молекулы пока еще не высказано. Результаты электронографического исследования, излагаемые в этом сообщении, также не поддаются вполне однозначной интерпретации. В то же время величины длин связей и валентных углов определяются с достаточной точностью.

Эксперимент и методика расшифровки. Электронограммы паров  $P(OCH_3)_3$  \* сняты на электронографе ЭГ-100А при комнатной температуре сопла испарителя с двух расстояний между соплом испарителя и фотопластинкой ~187 и ~385 мм при ускоряющем напряжении ~40 кВ ( $\lambda 0,06048 \text{ \AA}$ ). Микрофотограммы записаны на фотометре G 11 Цейс. Первичная обработка микрофотометрических записей проведена с использованием программы «Экрафон» (<sup>4</sup>). Функция фона вычиталась графически из усредненных кривых интенсивности рассеяния, полученных для каждого расстояния сопло — фотопластинка. Молекулярная составляющая  $sM(s)$  выделена из общего рассеяния в интервале  $3,75-32,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Теоретические аналоги для нее рассчитывали в том же самом интервале с  $\Delta s = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$  по формуле:



Рис. 1. Модель молекулы триметилфосфита симметрии  $C_{3v}$  ( $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$ )

Молекулярная составляющая  $sM(s)$  выделена из общего рассеяния в интервале  $3,75-32,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Теоретические аналоги для нее рассчитывали в том же самом интервале с  $\Delta s = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$  по формуле:

$$sM(s)_{\text{теор}} = k \sum g_{ij}(s) r_{ij}^{-1} \exp(-0,5l_{ij}^2 s^2) \sin sr_{ij},$$

где

$$g_{ij}(s) = \frac{n_{ij} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]}{\sum_{k=1} P_k \left[ |f_k(s)|^2 + \frac{4}{a_0^2} \frac{S_k(s)}{s^4} \right]}$$

$f_k(s)$  и  $\eta_k(s)$  — амплитуда и фаза упругого рассеяния для атома  $k$ ,  $S_k(s)$  — фактор неупругого рассеяния для атома  $k$ ,  $a_0$  — борковский радиус,  $n_{ij}$  — число эквивалентных расстояний и  $P_k$  — число атомов данного сорта. В работе использованы табличные значения  $f(s)$ ,  $\eta(s)$  и  $S(s)$ , рассчитанные на основе потенциального поля Хартри — Фока (<sup>5</sup>).  $sM(s)_{\text{теор}}$  рассчитывали как функцию 45 расстояний, за исключением расстояний между атомами водорода. Зависимые расстояния, в свою очередь, были выражены через независимые параметры: длины связей — C—H, C—O и P—O, валентные

\* Использовался препарат с т. кип.  $111-112^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4090$ ,  $d=1,0520$ .

углы — ОРО, РОС и ОСН, и углы вращения вокруг связей Р—О:  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ . Для  $\text{СН}_3$ -группы принималась  $C_{3v}$  симметрия, причем связь Р—О проектировалась на биссектрису угла НСН. Вращение вокруг связей С—О не рассматривалось. Модель молекулы цис  $C_{3v}$ , в которой  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$ , представлена на рис. 1.

Методом наименьших квадратов на основе функций молекулярного рассеяния  $sM(s)$  минимизировался ненормированный фактор расходимости

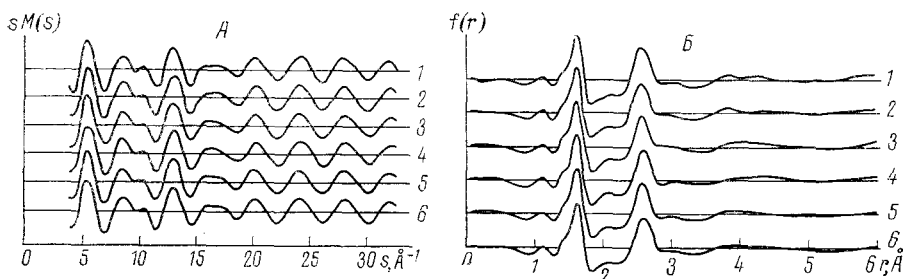


Рис. 2. Кривые молекулярного рассеяния  $sM(s)$  (А) и радиального распределения  $f(r)$  (Б) для моделей: 2 — модель 3 ( $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 76,7^\circ$ ); 3 — модель 9 ( $\varphi_1 = 80,7$ ;  $\varphi_2 = 180$ ;  $\varphi_3 = -80,7^\circ$ ); 4 — модель 18 ( $\varphi_1 = 57,0$ ;  $\varphi_2 = 180$ ;  $\varphi_3 = 57,0^\circ$ ); 5 — модель 19 ( $\varphi_1 = 180$ ;  $\varphi_2 = 0$ ;  $\varphi_3 = -64,1^\circ$ ); 6 — модель 20 ( $\varphi_1 = 180$ ;  $\varphi_2 = 0$ ;  $\varphi_3 = 79,8^\circ$ ). 1 — экспериментальная кривая

$R = V'PV$  (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) с диагональной весовой матрицей  $P$ . Весовые множители рассчитаны по эмпирическим формулам

$$P = \exp(-0,13(s-7)^2) \quad \text{для } s < 7;$$

$$P = 1 \quad \text{для } 7 \leq s \leq 25;$$

$$P = \exp(-0,13(s-25)^2) \quad \text{для } s > 25.$$

Функции радиального распределения рассчитывали по формуле

$$f(r) = \sum_{s=0,75}^{32,5} sM(s) \exp(-as^2) \sin sr \cdot \Delta s.$$

Структурный анализ. Экспериментальная кривая радиального распределения представлена на рис. 2Б. Практически все ее пики сложные, что в значительной мере затрудняет предварительный анализ. Были рассмотрены следующие конформации молекулы (ниже даются значения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ ).

Симметрия  $C_3$ : 1) 0, 0, 0; 2) 30, 30, 30; 3) 60, 60, 60; 4) 90, 90, 90; 5) 120, 120, 120; 6) 150, 150, 150; 7) 180, 180, 180. Симметрия  $C_s$ : 8) 0, 180, 0; 9) 60, 180, -60; 10) 90, 180, -90; 11) 120, 180, -120; 12) 60, 0, -60; 13) 90, 0, -90; 14) 120, 0, -120; 15) 180, 0, 180. Симметрия  $C_1$ : 16) 0, 0, -60; 17) -60, 0, -60; 18) -60, 180, -60; 19) 180, 0, -60; 20) 180, 0, 60; 21) 180, 180, 60.

Согласование функций  $sM(s)_{\text{теор}}$  для этих моделей с  $sM(s)_{\text{эксп}}$  методом наименьших квадратов проводили сначала при фиксированных значениях  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ . При этом варьировали следующие параметры: длины связей С—Н, С—О и Р—О и соответствующие средние амплитуды колебаний, валентные углы ОСН, ОРО и РОС, и коэффициент пропорциональности — всего 10 переменных. Наиболее приемлемые модели отбирали по наилучшему согласованию теоретических функций  $sM(s)$  и  $f(r)$  с экспериментальными.

Гряд приведенных выше конформаций характеризуется наличием коротких контактов порядка 2,5–2,7 Å между метильными группами или метильными группами и атомами кислорода. Кроме того, эти модели (5, 6, 7,

Таблица 1

Результаты уточнения м.н.к. Длины связей  $r_{ij}$  и амплитуды колебаний  $l_{ij}$  в Å, углы в градусах. В скобках даны стандартные отклонения

	Модели				
	3	9	18	19	20
$\angle \text{POO}$	100,5(0,2)	100,3(0,3)	100,2(0,3)	100,7(0,2)	100,9(0,2)
$\angle \text{POC}$	118,9(0,4)	118,3(0,5)	118,7(0,5)	119,1(0,4)	119,4(0,4)
$\angle \text{OCH}$	105,3(1,1)	108,2(1,5)	106,9(1,3)	104,2(1,1)	103,8(1,0)
$r\text{P} - \text{O}$	1,620(1)	1,620(1)	1,620(1)	1,620(1)	1,620(1)
$r\text{C} - \text{O}$	1,420(3)	1,419(4)	1,420(4)	1,421(3)	1,419(3)
$r\text{C} - \text{H}$	1,118(6)	1,115(7)	1,114(7)	1,119(6)	1,118(6)
$l(\text{PO})$	0,040(2)	0,42(2)	0,041(2)	0,040(2)	0,042(2)
$l(\text{CO})$	0,055(3)	0,056(3)	0,056(3)	0,055(3)	0,056(3)
$l(\text{CH})$	0,081(6)	0,080(7)	0,081(7)	0,081(5)	0,082(6)
$l(\text{OO})$	0,065(4)	0,068(5)	0,66(5)	0,064(4)	0,063(4)
$\varphi_1$	76,7(1,6)	80,7(1,5)	57,0(3,1)	180	180
$\varphi_2$	76,7(1,6)	180	180	0	0
$\varphi_3$	76,7(1,6)	-80,7(1,5)	57,0(3,1)	-64,1(4,1)	79,8(2,6)
$K$	0,980(19)	1,000(26)	0,988(25)	0,988(19)	1,014(21)
$R \cdot 10^4$	489	811	811	472	542

Примечание. За положительное вращение принималось вращение против часовой стрелки, если смотреть от атома O вдоль связи OP.

11, 14, 15 и 21) не удовлетворяют экспериментальным данным и их следует отбросить в первую очередь.

В дальнейшем был исключен еще ряд моделей. При этом мы исходили в основном из сопоставления кривых радиального распределения в области 2,8—4,8 Å. Пять моделей 3, 9, 18, 19 и 20 удовлетворительно передают характерную для эксперимента форму кривой в этой области. Однако хорошего согласия не было достигнуто ни для одной из них. Поэтому мы увеличили число варьируемых переменных и вновь обратились к методу наименьших квадратов. Были введены еще два параметра: угол вращения  $\varphi$  и амплитуда колебания  $l(\text{O} \dots \text{O})$ . Вариация угла  $\varphi$  предоставляет большую свободу метильным группам занять оптимальные положения. В конформации 3 симметрии  $C_2$  все  $\varphi$  при вариации получали одинаковые сдвиги (приращения). В модели 9 симметрии  $C_s$   $\varphi_2$  не варьировался, а  $\varphi_1$  и  $\varphi_3$  получали одинаковые по величине, но противоположные по знаку сдвиги, т. е. симметрия сохранялась. Аналогичным образом изменялись  $\varphi_1$  и  $\varphi_3$  в модели 18 симметрии  $C_1$ . В моделях 19, 20 варьировался  $\varphi_3$  при неизменных  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

Таблица 2

Средние величины длин связей, амплитуд колебаний и валентных углов для моделей 3, 9, 18, 19 и 20

	$r_{ij}, \text{Å}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$\angle, \text{град}$
P—O	1,620(1)	0,041(2)	POO 100,5(0,3)
C—O	1,420(4)	0,056(3)	POC 118,9(0,5)
C—H	1,117(7)	0,081(6)	OCH 105,7(1,2)

Примечание.  $l(\text{O} \dots \text{O}) = 0,065(5)$  Å,  $l(\text{P} \dots \text{C}) = 0,070$  Å, средние амплитуды колебаний для остальных пар тяжелых атомов составляют  $\sim 0,13$  Å. В скобках даны стандартные отклонения.

Таблица 3

Рассчитанные дипольные моменты и молярные константы Керра для триметилфосфита

Модели	Дипольные моменты		Константы Керра	
	$\mu(\text{CH}_3\text{O}) =$ = 1,17 D $\mu(\text{PO})_3 =$ = -0,6 D	$\mu(\text{CH}_2\text{O}) =$ = 1,17 D $\mu(\text{PO})_3 =$ = 0	$\mu(\text{CH}_3\text{O}) =$ = 1,17 D $\mu(\text{PO})_3 =$ = -0,6 D	$\mu(\text{CH}_3\text{O}) =$ = 1,17 D $\mu(\text{PO})_3 =$ = 0
3	0,80	0,15	—	—
9	2,32	1,84	+35	+19
18	1,72	1,33	+9	-8
19	2,00	1,79	-10	-10
20	1,24	0,66	+17	+5

Примечание.  $\mu_{\text{эксп}} = 1,81$  D,  $mK = +38$ .

Результаты этих расчетов представлены в табл. 1, а кривые молекулярного рассеяния и радиального распределения приведены на рис. 2. Как видно, все пять моделей неплохо передают экспериментальное распределение.

Обсуждение результатов. В пяти моделях (3, 9, 18, 19 и 20), удовлетворительно согласующихся с экспериментом, величины длин связей, амплитуд колебаний и валентных углов совпадают в пределах стандартных отклонений. Поэтому их средние значения следует принять за основу (табл. 2).

Найденные значения геометрических параметров  $P(\text{OSn}_3)_3$  типичны для молекул ациклических фосфитов. Что касается конформации молекулы триметилфосфита, то из наших данных трудно сделать однозначный выбор из пяти названных моделей. Можно с уверенностью сказать, что в газовой фазе молекула  $P(\text{OSn}_3)_3$  не существует в конформации дис  $C_{3v}$  и что из конформаций с симметрией  $C_3$  и  $C_s$  наиболее вероятны модели 3 и 9 (табл. 1).

Опубликованы два спектроскопических исследования строения молекулы триметилфосфита. В них решался вопрос о симметрии молекулы. Найквист (2) считает, что симметрия молекулы должна быть ниже  $C_{3v}$  или  $C_3$  и может быть  $C_s$ . Авторы второго исследования (3) приходят к двум выводам. Они согласны с интерпретацией спектров (2), но в то же время выдвигают предположение о наличии смеси конформеров.

Дополнительную информацию о конформации триметилфосфита можно получить из сравнения рассчитанных дипольных моментов (д.м.) с экспериментальной величиной (1,81—1,83 (1, 8)). При этом было использовано два набора  $\mu(\text{CH}_3\text{O})$  и  $\mu(\text{PO}_3)$ . Для первого набора  $\mu(\text{CH}_3\text{O})=1,47\text{D}$  и  $\mu(\text{PO}_3)=-0,6\text{D}$ . Рассчитанные д.м. приведены в табл. 3. Для второго набора  $\mu(\text{PO}_3)$  принимался равным нулю из следующих соображений. Момент  $\mu(\text{CH}_3\text{O})=1,40\text{D}$ , полученный из 1,3-диоксана и тетрагидропирана (9), учитывался при вычислении момента группы  $\mu(\text{PO}_3)$  из 4-метил-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло-(2,2,2)-октана. Экспериментальный д.м. последнего равен 4,15D (10). Отсюда  $\mu(\text{PO}_3)=0$ . С использованием этого значения рассчитаны д.м. для пяти найденных нами моделей триметилфосфита (табл. 3).

Представленные в табл. 3 данные позволяют исключить модели 3 (симметрия  $C_3$ ) и 20 (симметрия  $C_1$ ), поскольку их вычисленные д.м. более чем на 0,5D отличаются от экспериментального значения. Однако из оставшихся трех моделей (9, 18 и 19) трудно сделать однозначный выбор на основе дипольных моментов из-за неопределенности величины  $\mu(\text{PO}_3)$ . Сопоставление мольных констант Керра (экспериментальное значение  $mK=+38$  (1)) свидетельствует о некоторой предпочтительности модели 9 симметрии  $C_s$  (табл. 3), которая наиболее вероятна и по мнению Найквиста (2). Не исключено, что в газовой фазе имеется смесь конформеров, как предполагают авторы работы (3).

В заключение авторы выражают благодарность А. Н. Верещагину за обсуждение результатов и критические замечания.

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

Поступило  
12 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 M. J. Aroney, L. H. L. Chia et al., J. Chem. Soc., 1964, 2948. 2 R. A. Nyquist, Spectrochim. acta, v. 22, 1315 (1966). 3 N. Fritzwsky, A. Lentz, J. Goubeau, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 336, 203 (1971). 4 E. П. Веденев, Программа для обработки результатов электрографических исследований. Комплекс «ЭГРАФОН». ВЦ МГУ, в. 5, М., 1969. 5 H. L. Cox Jr., R. A. Bonham, J. Chem. Phys., v. 47, 2599 (1967). 6 K. Hedberg, M. Iwasaki, Acta crystallogr., v. 17, 529 (1964). 7 И. М. Запунос, В. А. Наумов, ЖСХ, т. 14, 588 (1973). 8 А. Е. Арбузов, П. И. Раков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1950, 237. 9 B. A. Arbutov, S. G. Vulfson, R. P. Arschinova, Phosphorus and the Related Group V Elements, v. 4, 1974. 10 Theodore L. Brown, J. G. Verkade, T. S. Piper, J. Phys. Chem., v. 65, 2051 (1961).