

В. Е. БЕЛЬСКИЙ, В. А. НАУМОВ
**ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ДЛИНАМИ СВЯЗЕЙ
И ВАЛЕНТНЫМИ УГЛАМИ В СОЕДИНЕНИЯХ
С ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННЫМ ФОСФОРОМ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 2 IV 1975)

Известно, что конценция характерных длин связей и валентных углов для типичных структур выполняется приближенно. Валентные углы и длины конкретных связей у фосфора зависят от природы заместителей (^{1, 2}). Для развития стереохимии соединений фосфора представляет интерес выявление и изучение закономерностей изменения геометрии окружающих у фосфора.

В настоящей работе осуществлена попытка нахождения зависимостей между длинами связей и валентными углами в ациклических производных трех- и четырехкоординированного фосфора путем статистического анализа. Интервалы изменения геометрических параметров обычно невелики, и для установления взаимосвязей между ними необходимо оперировать с достаточно точными экспериментальными данными. Поэтому в статистические выборки включались, как правило, значения углов и длин связей, для которых приводимые авторами экспериментальные погрешности не превышали 1° и 0,01 Å соответственно. Не рассматривались данные для соединений, в которых возможны водородные связи.

По имеющимся данным, углы и длины связей у фосфора обнаруживают общий характер изменения в производных трех- и четырехкоординированного фосфора. Это обусловлено преимущественным участием в их электронной структуре *s* и *p* гибридных орбиталей (³⁻⁵). При этом в изменении длин связей и валентных углов важную роль играет перераспределение *s*- и *p*-характера в орбиталях фосфора, направленных к различным лигандам и в орбитали неподеленной электронной пары.

Взаимосвязь между несколькими параметрами можно представить разными способами. Удобной переменной, позволяющей провести совместное сопоставление ряда геометрических параметров соединений трех- и четырехкоординированного фосфора, является сумма трех углов $\Sigma\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ в структурах типа WPXX'X'', где углы $XPX = \alpha$, углы $WPX = \beta$, W — такие группы, как O, S, CR₂, NR, BH₃ или неподеленная электронная пара, X — одинаковые или различные заместители у фосфора, такие как H, Cl, F, OR, NR₂, CN₃ и др.

Изменение длины некоторых связей в зависимости от величины $\Sigma\alpha$ показано на рис. 1, из которого видно, что связи PF, PCl, PN, P—OC, P—S становятся короче с возрастанием $\Sigma\alpha$, а связи P=O и P=S удлиняются. Приведенные в табл. 1 результаты статистической обработки методом наименьших квадратов показывают, что стандартные отклонения найденных зависимостей близки к принятым пределам погрешностей использованных данных. Наибольший наклон зависимостей $r_{PX} = f(\Sigma\alpha)$ наблюдается для связей фосфора с элементами третьего периода — хлором и серой, которые обладают повышенной поляризуемостью, если судить по рефракциям связей (¹⁴).

Примеры взаимосвязанного изменения валентных углов и их сумм показаны на рис. 2 и в табл. 1. В качестве переменной также взята $\Sigma\alpha$, что позволяет далее установить ряд соотношений между параметрами, входя-

щими в уравнения I—XI. Некоторые из них (XII—XVIII) даны в табл. 1. другие могут быть найдены из I—XI при необходимости. Заметим, что соотношения типа XII—XVIII в большинстве случаев нельзя получить в настоящее время непосредственно из экспериментальных данных, из-за отсутствия последних. Их можно проверить и уточнить по мере накопления информации о геометрии молекул, что относится и к зависимостям I—XI.

Результаты анализа указывают на согласованное изменение валентных углов и длин связей в фосфорорганических соединениях. Можно предпо-

Таблица 1

Зависимости между геометрическими параметрами в соединениях
трех- и четырехкоординированного фосфора *

№ уравнения	Зависимость	<i>s</i>	<i>R</i>	<i>n</i>
I	$r(\text{P}=\text{O})=2,46 \cdot 10^{-3} \Sigma \alpha + 0,690$	0,005	0,933	12
II	$r(\text{P}=\text{S})=7,22 \cdot 10^{-3} \Sigma \alpha - 0,321$	0,021	0,78	8
III	$r(\text{PCl})=3,634-5,26 \cdot 10^{-3} \Sigma \alpha$	0,015	0,928	10
IV	$r(\text{PF})=2,301-2,55 \cdot 10^{-3} \Sigma \alpha$	0,014	0,90	10
V	$r(\text{P}-\text{OC})=2,386-2,62 \cdot 10^{-3} \Sigma \alpha$	0,018	0,78	10
VI	$r(\text{P}-\text{NR}_2)=2,060-1,29 \cdot 10^{-3} \Sigma \alpha$	0,015	0,83	4
VII	$r(\text{P}-\text{CH}_3)=2,262-1,41 \cdot 10^{-3} \Sigma \alpha$	0,014	0,89	8
VIII	$\Sigma \beta=634,9-0,935 \Sigma \alpha$	0,6	0,996	25
IX	$\beta(\text{WPCl})=222,5-0,347 \Sigma \alpha$	0,6	0,948	7
X	$\alpha(\text{ClPX})=0,315 \Sigma \alpha + 5,7$	0,3	0,973	10
XI	$\alpha(\text{ClPX}) + \alpha(\text{ClPX}) = 0,696 \Sigma \alpha - 8,9$	0,5	0,994	10
XII	$r(\text{PCl})=5,111-2,14r(\text{P}=\text{O})$			
XIII	$r(\text{PF})=3,032-1,036r(\text{P}=\text{O})$			
XIV	$r(\text{P}-\text{OC})=3,121-1,065r(\text{P}=\text{O})$			
XV	$r(\text{P}-\text{N})=2,422-0,524r(\text{P}=\text{O})$			
XVI	$r(\text{P}-\text{CH}_3)=2,658-0,573r(\text{P}=\text{O})$			
XVII	$\alpha(\text{ClPCl})=152r(\text{P}=\text{O})-118,2$			
XVIII	$\beta(\text{ClPO})=319,8-141r(\text{P}=\text{O})$			

* Длины связей (Å), валентные углы (град.), *s* — стандартное отклонение, *R* — коэффициент корреляции, *n* — число значений в выборке.

ложить, что если известно достаточное число зависимостей между структурными параметрами, вероятную геометрию окружения у фосфора можно оценить, исходя из какого-либо одного параметра. Некоторые структурные параметры могут быть найдены по их взаимосвязи с физическими характеристиками молекул. Используя, например, зависимость r_{PCl} от частоты я.к.р. ^{35}Cl , можно найти длину связи PCl в хлорангидридах кислот фосфора. Для иллюстрации оценим углы и длины связей в молекуле $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$, для которой среднее значение частоты я.к.р. $\nu=26,43$ Мгц (¹⁵). Согласно работе (¹⁶), $r_{\text{PCl}}=2,460-1,64 \cdot 10^{-2} \nu$, что дает значение r_{PCl} 2,03 Å ($2,033 \pm 0,008$ Å). В скобках указаны экспериментальные данные (¹). Далее из зависимостей III, VI, VIII—XII находим длины связей (Å): PN 1,67 ($1,67 \pm 0,04$), PO 1,44 ($1,47 \pm 0,02$) и углы (град.): OPN 119, OPCl 117 (116), ClPN 102 (102 ± 1) и ClPCl 102 (102 ± 1). Таким образом, полученные зависимости, число которых может быть расширено, открывают возможности для количественных оценок геометрии окружения у фосфора.

Имеются и другие аспекты использования взаимосвязей между структурными параметрами. Так, например, найденные зависимости позволяют дать качественную оценку изменения валентных углов и связей у фосфора при образовании переходного состояния в реакциях, протекающих по S_N1P -механизму, который встречается в гидролизе некоторых эфиров и хлорангидридов кислот фосфора. Согласно зависимостям, приведенным в табл. 1, удлинение связей P—OC или PCl, необходимое для образования переходного состояния S_N1P -типа, должно вызывать растяжение связей PX и укорочение P=O- либо P=S-связей. Должна также уменьшаться

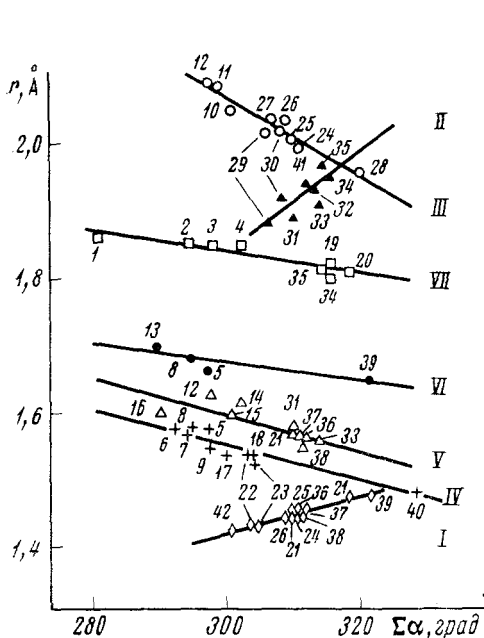


Рис. 1

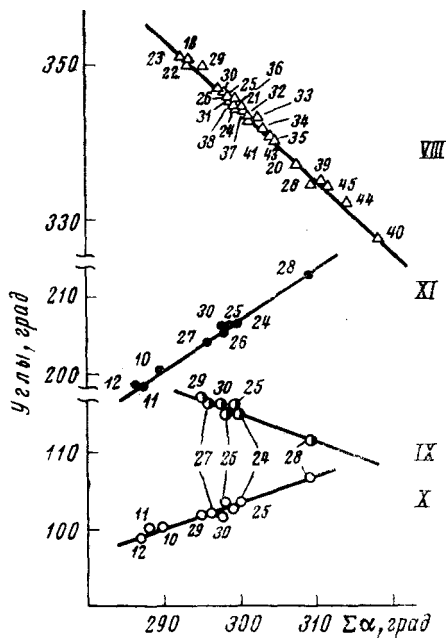


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость длин связей r у фосфора от $\Sigma\alpha$ по уравнениям I—VII. 1 — H_2PCH_3 ; 2 — $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$; 3 — $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; 4 — $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2$; 5 — F_2PNH_2 ; 6 — HPF_2 ; 7 — PF_3 ; 8 — $(\text{F}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ (6); 9 — HF_2PBH_3 ; 10 — PCl_3 ; 11 — $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$; 12 — Cl_2POCH_3 ; 13 — $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$; 14 — $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (7); 15 — $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 16 — $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 17 — F_3PBH_3 ; 18 — $\text{F}_3\text{P}(\text{BH}_2)_2\text{PF}_3$ (8); 19 — $\text{H}_3\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{BH}_3$; 20 — $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$; 21 — $(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ (9); 22 — $\text{HP}(\text{O})\text{F}_2$; 23 — F_3PO ; 24 — Cl_3PO ; 25 — $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$ (10); 26 — $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\cdot\text{CH}_3$; 27 — $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 28 — $\text{Cl}_2\text{POSbCl}_5$; 29 — Cl_3PS ; 30 — $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3$; 31 — $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{S})\text{OCH}_3$ (11); 32 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3$; 33 — $[(\text{изо-PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$; 34, 35 — $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})]_2$, две модификации; 36 — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{R}$, 7-фенилноркардиен-7-фосфонат (12); 37 — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{R}$, 2,5-дихлор-7-фенилноркардиен-7-фосфонат (13); 38 — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{R}$, 2,5-дибром-7-фенилноркардиен-7-фосфонат (13); 39 — $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$; 40 — $\text{C}_6\text{H}_5(\text{F})\text{P}=\text{NCH}_3$; 41 — $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})]_2$; 42 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$. Если литература не указана, данные взяты из обзора (1).

Рис. 2. Зависимость валентных углов у фосфора от $\Sigma\alpha$ по уравнениям VIII—XI. 1—42 — соответствуют рис. 1; 43 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$; 44 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{CS}$; 45 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{CO}$. Данные 43—45 из (1).

величина $\Sigma\alpha$ и расти $\Sigma\beta$. Уменьшение длины связи $\text{P}=\text{O}$ при образовании переходного состояния согласуется с предположением о его стабилизации посредством усиления $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия в фосфорильной группе.

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

Поступило
18 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Усп. хим., т. 40, 2175 (1971).
- ² В. А. Наумов, Докт. дисс., Казань, 1972.
- ³ I. H. Hillier, V. R. Saunders, J. Chem. Soc. A, 1971, 665.
- ⁴ I. H. Hillier, V. R. Saunders, Trans. Farad. Soc., v. 66, 2401 (1974).
- ⁵ D. Dorshner, F. Choplin, G. Kaufman, J. Mol. Structure, v. 22, 421 (1974).
- ⁶ E. Hedberg, L. Hedberg, K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc., v. 96, 4417 (1974).
- ⁷ Н. М. Запунцов, В. А. Наумов, Л. А. Тузова, ДАН, т. 218, 1132 (1974).
- ⁸ E. R. Lory, R. T. Porter, S. H. Bauer, Inorg. Chem., v. 10, 1072 (1971).
- ⁹ М. Нагве, С. Н. Сагхан, Acta crystallogr., B26, 1528 (1970).
- ¹⁰ В. А. Наумов, В. Н. Семашко, Л. Ф. Шаруков, ДАН, т. 209, 118 (1973).
- ¹¹ R. Bally, Acta crystallogr., B26, 477 (1970).
- ¹² G. Maas, K. Fischer, M. Regitz, Acta crystallogr., B30, 1140 (1974).
- ¹³ G. Maas, K. Fischer, M. Regitz, Acta crystallogr., B30, 2853 (1974).
- ¹⁴ О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, М., 1971.
- ¹⁵ Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Яковсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., 1972.
- ¹⁶ В. Е. Бельский, В. А. Наумов, И. А. Нуретдинов, ДАН, т. 215, 355 (1974).