

УДК 541.67

ХИМИЯ

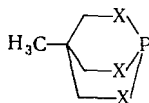
Академик Б. А. АРБУЗОВ, Р. Ц. АРШИНОВА

О ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ СВЯЗЕЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННОГО АТОМА ФОСФОРА

Метод дипольных моментов и эффект Керра широко используются для анализа пространственной и электронной структуры фосфорорганических соединений. Однако применение этих методов наталкивается на определенные трудности, связанные с выбором аддитивных параметров связей фосфора, которые являются весьма лабильными и заметно меняются в зависимости от природы заместителей у центрального атома фосфора. Задача нахождения аддитивных параметров представляется относительно простой для молекул с симметричным замещением у фосфора, поэтому многие авторы используют найденные таким образом параметры для анализа несимметрично замещенных относительно атома фосфора соединений. Однако в ⁽¹⁾ была показана непригодность такого подхода и необходимость особенно тщательного подбора модельных соединений, обладающих одинаковым окружением у атома фосфора. В случае появления дополнительных неизвестных структурных параметров требуется применение специальных методов, связанных с одновременным нахождением всех неизвестных величин. В ^(1, 2) нами был предложен такой путь исследования 2-X-1,3,2-диоксафосфоринанов с трехвалентным атомом фосфора.

В данной работе рассмотрена проблема нахождения аддитивных характеристик связей четырехкоординационного атома фосфора.

Определение полярности и поляризуемости кратной связи $P=Y$ в симметрично замещенных соединениях. Расчет полярности и поляризуемости связей четырехкоординационного атома фосфора базируется на сопоставлении данных по дипольным моментам и константам Керра одинаково замещенных соединений трех- и четырехкоординационного атома фосфора: PX_3 и $Y=PX_3$, в которых ось симметрии третьего порядка совпадает с направлением результирующего момента связей $P-X$. Для нерегулярных групп $P-X-R$, где $X=O, S, N \dots$, используются жесткие бициклические системы типа



где внутреннее вращение невозможно. Зная геометрию молекулы и проводя векторное разложение дипольных моментов или тензорное разложение анизотропии поляризуемости, можно определить параметры связи $P-X$: m_{P-X} , $\gamma_{P-X} = b_l - b_t$, где b_l — продольная, а b_t — поперечная поляризуемость. Для соединений с трехвалентным атомом фосфора было показано, что при расчете молекулярных дипольных моментов нет необходимости учета диполя неподеленной пары электронов как самостоятельного вектора: момент неподеленной пары в неявном виде включается в связевые моменты. Неподеленная пара фосфора принималась изотропной с $b=2,1 \text{ \AA}^3$, согласно ⁽³⁾, поэтому расчет анизотропии поляризуемости связей проводился с учетом этой величины. Параметры связи $P=Y$ определяются как вектор-

ная или тензорная разность экспериментальных величин дипольных моментов и констант Керра соответствующих соединений PX_3 и $Y=PX_3$.

Слабым местом такого расчета является предположение о неизменности m_{P-X} , γ_{P-X} разногибридизованных связей фосфора $P^{III}-X$ и $P^{IV}-X$. Однако при одних и тех же заместителях X вариация углов $X-P^{III}-X$ и $X-P^{IV}-X$ невелика и составляет $2-4^\circ$ (⁴), поэтому можно полагать, что разница в соответствующих параметрах также незначительна. Кроме того, неточность должна компенсироваться в неявном виде за счет некоторого

Таблица 1

Дипольные моменты (m , D) и анизотропии поляризуемости (γ , Å³) кратных связей фосфора

Соединение	Связь P=O (a)			Связь P=S (б)		
	m , D	b_l , Å ³	γ , Å ³	m , D	b_l , Å ³	γ , Å ³
I. Me	3,40	2,0	0,5	3,88	7,0	3,1
II. O(R)	2,95	2,19	0,81	2,62	6,72	3,26
III. Cl	3,13	2,54	1,52	2,03	7,88	5,16
Ph	2,95	—	—	3,3	—	—
NR ₂	3,0	—	—	—	—	—
IV. X=Me	3,13	2,54	1,52	2,63	7,47	4,39
X ₂ =X ₃ =Cl						
VI. X=Cl	2,40	2,08	0,65	2,10	6,75	3,34
X ₂ =X ₃ =O(R)						

искажения анизотропии поляризуемости и момента кратной связи $P=Y$.

Полученные описанным способом моменты связей $P=Y$ ($Y=O$, S) для различных по природе заместителей $X=O$ (алкил), Cl , C (алкил), Ph , NR_2 приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что дипольные моменты фосфорильной и, в особенности, тиофосфорильной связи нельзя принимать за статичную величину, что полярности связей варьируются в широких пределах в зависимости от природы заместителя X .

В табл. 2 приведены экспериментальные величины дипольных моментов и констант Керра трихлорпроизводных. В случае $X=Me$, OR опытные константы Керра были определены в (⁵, ⁶). Расчеты для них проводились опи-

Таблица 2

Опытные величины дипольных моментов (μ , D) и констант Керра ($mK \cdot 10^{-12}$) изученных соединений

Соединение	α	γ	δ	μ , D	$mK \cdot 10^{12}$
IIIa	7,7665	-0,0412	-37,900	2,47	-46
IIIб	2,3501	0,1920	51,200	1,37	65
IVa	16,3841	0,0322	-96,002	3,35	-102
IVб	11,2121	0,0948	-17,629	2,92	-13
Vб	2,3571	-0,1902	34,932	1,83	66

связи $P=S$: $\gamma_{P-S}=3,1 \text{ Å}^3$, которые, как видно из табл. 1, отличаются от значений γ этих же связей в соединениях другого типа.

Расчет дипольного момента и константы Керра окиси (IVa) и тиоокиси (IVб) метилдихлорфосфина. При переходе к несимметрично замещенным относительно атома фосфора соединениям возникает проблема выбора связевых характеристик. Так, при расчете окиси метилдихлорфосфина можно воспользоваться дипольным моментом фосфорильной связи, определенным из хлорокиси фосфора или из окиси триметилфосфина, которые отличаются друг от друга на $0,3 \text{ D}$.

В первом случае вычисленный дипольный момент 3,32D, во втором 3,57D. Первое значение хорошо согласуется с экспериментальным 3,35D, что свидетельствует о том, что молекула хлорокиси фосфора пригодна в качестве модельного соединения для расчета дипольного момента и константы Керра окиси метилдихлорфосфина. Параметры связей P—X определялись из симметрично замещенных PCl_3 и PMe_3 . Вычисленная константа Керра $-101,3 \cdot 10^{-12}$ прекрасно согласуется с экспериментальной $-102 \cdot 10^{-12}$.

Для тиоокиси метилдихлорфосфина дипольные моменты, вычисленные на основе параметров, определенных из симметрично замещенных молекул SPCl_3 и SPMe_3 , 2,35D и 2,65D соответственно, значительно меньше опытной величины 2,92D. Расхождение является доказательством того, что для более легко поляризуемой тиофосфорильной связи аддитивность не соблюдается, и для нахождения связей характеристик требуется привлечение дополнительного соединения, обладающего таким же окружением при атоме фосфора SPCl_2 , но имеющего другое направление молекулярного ди-

S

польного момента. Такими свойствами обладает тиоокись трихлорметилдихлорфосфина $\text{CCl}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ (Vб). Дипольный момент трихлорметильной группировки, находящейся по соседству с сильно полярной кратной связью, был вычислен из сопоставления дипольных моментов нитрила трихлоруксусной кислоты (1,99D) и ацетонитрила (3,44D) (?): $m_{\text{CCl}_3} = 1,45\text{D}$. Направляя ось X вдоль связи C—P, можно определить направления молекулярного дипольного момента вдоль осей координат: для $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ $\mu_x = 2,51\text{D}$, $\mu_z = 1,49\text{D}$; для $\text{CCl}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ меняется компонента дипольного момента вдоль оси X: $\mu_x = 2,51 - 1,45 = 1,06\text{D}$. Зная составляющие дипольных моментов вдоль координатных осей, составляем уравнения для констант Керра IVб и Vб, используя в качестве неизвестных величин:

$$\text{IVб. } m_K \cdot 10^{-12} = 86,631 + 0,164\gamma_{\text{P}=\text{S}}^2 + 0,505\gamma_{\text{P}-\text{Cl}}^2 + 44,144\gamma_{\text{P}=\text{S}} - 94,961\gamma_{\text{P}-\text{Cl}} - 0,046\gamma_{\text{P}=\text{S}}\gamma_{\text{P}-\text{Cl}};$$

Vб. $m_K \cdot 10^{-12} = 0,034 + 0,164\gamma_{\text{P}=\text{S}}^2 + 0,505\gamma_{\text{P}-\text{Cl}}^2 + 34,435\gamma_{\text{P}=\text{S}} - 28,207\gamma_{\text{P}-\text{Cl}} - 0,046\gamma_{\text{P}=\text{S}}\gamma_{\text{P}-\text{Cl}}$ анизотропии поляризуемости связей P=S и P—Cl. Подставляя в эти уравнения найденные экспериментально величины (табл. 2) и решая их совместно, получаем $\gamma_{\text{P}-\text{Cl}} = 3,12 \text{ \AA}^3$, $\gamma_{\text{P}=\text{S}} = 4,39 \text{ \AA}^3$. Интересно отметить, что если рассчитывать дипольный момент связи P=S в IVб как среднеарифметическое от тех величин, которые были найдены для Ib и IIIб с учетом числа соответствующих X:

$$m_{\text{P}=\text{S}} = \frac{1}{3}m_{\text{P}=\text{S}}(\text{Iб}) + \frac{2}{3}m_{\text{P}=\text{S}}(\text{IIIб}),$$

то полученные молекулярные дипольные моменты хорошо соответствуют опытным. Однако, как видно из данных табл. 1, этот простой метод не всегда оказывается пригодным.

2-Хлор-2-оксо- и 2-хлор-2-тиопо-1,3,2-диоксафосфоринаны (VIa и VIб). 2-X-1,3,2-Диоксафосфоринановые молекулы — соединения, в которых происходят сильные электронные взаимодействия, что отражается на величинах дипольных моментов и анизотропии поляризуемости связей фосфора, которые значительно меняются при переходе от одного типа заместителей к другому. Предложенные ранее методы изоэлектрических и изоанизотропных карт позволили нам провести одновременное определение ориентации экзоциклического заместителя при атоме фосфора и параметров связей P—O и P—X (¹, ²). Расчеты были проведены для X=Cl, OR, OPh, NR₂. В свете полученных данных интересным представлялось определение полярности и анизотропии поляризуемости связи P=Y по описанной выше методике. Однако 1,3,2-диоксафосфоринаны с четырехкоординационным атомом фосфора существуют, как правило, в виде конформационного равновесия двух кресловидных форм, т. е. допол-

нительно появляется еще один неизвестный параметр: процентный состав равновесия, что делает неразрешимой задачу по выбранному методу. Он может быть использован только в тех случаях, где строго доказано отсутствие конформационного равновесия и где определена конформация соединения.

Для 2-хлор-2-оксо- (VIa) и 2-хлор-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоринана (VIb) спектроскопически было доказано, что молекулы имеют жестко закрепленную структуру кольца. Об этом же свидетельствует отсутствие разницы в дипольных моментах VIa и VIb и соответствующих цис-изомеров 2-хлор-2-оксо-4-метил- и 2-хлор-2-тионо-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринанов (⁸⁻¹⁰), в которых метильная группа в 4-м положении способствует закреплению цикла. Молекулярные дипольные моменты, константы Керра и пространственное строение VIa и VIb были определены ранее (^{9, 10}). Зная конформацию этих соединений (кресловидная форма с экваториальной кратной связью) и параметры связей P—O и P—Cl, найденные из 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринана, можно определить электрические и электрооптические характеристики фосфорильной и тиофосфорильной связей: $m_{P=O}=2,40D$, $b_{l\ P=O}=2,08$, $\gamma_{P=O}=0,65\text{ Å}^3$, $m_{P=S}=2,40D$, $b_{l\ P=S}=6,75$, $\gamma_{P=S}=3,34\text{ Å}^3$. Полученные значения дипольных моментов примерно на 0,5D ниже широко используемых величин 2,95 и 2,62D, вычисленных из сравнения дипольных моментов бициклических фосфитов, фосфатов и тиофосфатов (⁶). Анизотропии поляризуемости фосфорильной и тиофосфорильной групп, напротив, очень мало отличаются от величин, найденных из бициклических молекул с симметричным окружением.

Таким образом, были вычислены дипольные моменты и эллипсоиды поляризуемости фосфорильной и тиофосфорильной связей в различных типах фосфорорганических соединений. Показано, что эти величины не статичны и варьируются в широких пределах, что делает невозможным использование параметров связей, определенных из симметрично замещенных соединений, для анализа электрических и электрооптических свойств несимметрично замещенных соединений фосфора. Опытные величины дипольных моментов и констант Керра определялись при 25°С в растворах CCl₄ по методике, описанной в (¹⁰). Коэффициенты расчетных уравнений приведены в табл. 2.

При расчете дипольных моментов использовались экспериментальные величины (⁷). Данные по геометрии молекул были взяты из (⁴). Константы излученных веществ совпадают с приведенными в литературе (¹¹⁻¹²).

Авторы выражают благодарность Н. И. Ризположенскому и О. Н. Грипиной за предоставление образцов для исследования.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
22 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. A. Arbuzov, S. G. Vul'fson, R. P. Arshinova, Phosphorus, v. 4, 221 (1974).
- ² Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2485. ³ H. Tolkmith, Ann. N. Y. Acad. Sci., v. 79, 187 (1959). ⁴ Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Усп. хим., т. 40, 2174 (1971); т. 41, 2224 (1972). ⁵ R. S. Armstrong, M. J. Aroney et al., J. Chem. Soc. A, 1969, 2735. ⁶ M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. Saxby, J. Chem. Soc., 1963, 4938. ⁷ О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Грановский, Справочник по дипольным моментам, М., «Высшая школа», 1971. ⁸ C. L. Bodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc., Perk. Trans., Part 2, 1973, 676. ⁹ Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, В. М. Зороастрова, ДАН, т. 199, 1061 (1971). ¹⁰ А. Н. Верещагин, Р. П. Аршинова и др., Хим. гетероцикл. соед., 1971. ¹¹ G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, N. Y.—London, 1950. ¹² Г. М. Боголюбов, К. С. Мингалева, А. А. Петров, ЖОХ, т. 35, 1566 (1966). ¹³ О. Н. Грипина, Л. М. Косова, ЖОХ, т. 45, 1758 (1975).