И.И. ПАЦАНОВСКИЙ, А.Х. ПЛЯМОВАТЫЙ, И.Х. ШАКИРОВ,
Ю.З. СТЕПАНОВА, Г. БЕККЕР, Р. КНЕБЛЬ, У. ВЕБЕР,
Э.А. ИШМАЕВА, Р.Р. ШАГИДУЛЛИН,
член-корреспондент АН СССР А.Н. ПУДОВИК

3,3-ДИМЕТИЛ-1-ФОСФАБУТИН, $(CH_3)_3C{-}C{\equiv}P$. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СВЯЗИ C≡P

Сведения по колебательным спектрам фосфаалкинов – соединений однокоординированного фосфора – немногочисленны [1]. В настоящей работе методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) исследован 3,3-диметил-1-фосфабутин (I) в газовой и жидкой фазах, а также в растворах циклогексана. Синтез соединения (I) и отдельные спектральные данные приведены ранее в [2].

Спектры КР жидкости и газовой фазы получены на спектрометре RTI-30 ("Dilor") с аргоновым лазером в качестве источника возбуждения, ИК-спектры – на Фурье-спектрометре IFS-113 ("Bruker"). Поскольку исследуемое соединение является малоустойчивым, все эксперименты проводились в атмосфере аргона.

Для обоснованной интерпретации полученных спектров выполнен нормально-координатный анализ. Геометрические параметры молекулы (I) и исходное силовое поле, необходимые для расчета, взяты из [3–5]. Уточненные в ходе расчета значения силовых постоянных (в ед. 10^6 см$^{-2}$) приведены ниже (C^* – *sp* – гибридизованный атом углерода): $P{\equiv}C^*$ 12,48; $P{\equiv}C^*/C^*{-}C$ 0,34; $C^*{-}C$ 7,52; $C^*{-}C/0{,}546$; $C^*{-}C/C^*CC$ 0,458; C–C 6,536; C–C/C–C 0,546; $C{-}C/C^*CC$ 0,057; C–C/CCC 0,257; C–C/CCH 0,023; C–H 7,90; C–H/C–H 0,10; C^*CC 1,787; C^*CC/C^*CC –0,123; CCC 1,262; CCH 0,859; CCH/CCH –0,217; CCH/HCH –0,030; HCH 0,672; PC^*C 0,37; $\varphi C{\nparallel}C$ 0,031.

Результаты настоящего исследования в согласии с [2] подтверждают строение молекулы (I) (табл. 1). Колебание связи P≡C не строго характеристично – в нем существенно участвует углеводородная часть. Напротив, δPC^*C – характеристично. Силовые постоянные связей $P{\equiv}C^*$ и $C^*{-}C$ соответственно их природе повышены в сравнении с P–C и C–C [6, 7].

Совместный анализ экспериментальных и рассчитанных частот приводит к выводу о самоассоциации молекул (I) в жидкости. Действительно, для свободной молекулы в области проявления валентного колебания P≡C согласно расчету следует ожидать одну частоту – 1542 см$^{-1}$. В ИК-спектре жидкой фазы (*I*) наблюдается дублет 1540/1532 см$^{-1}$, а в растворе циклогексана по мере разбавления остается одна высокочастотная компонента –1538 см$^{-1}$, как и в газовой фазе (1544 см$^{-1}$, табл. 1). В спектре КР жидкости наблюдается одна очень интенсивная линия 1538 см$^{-1}$, которую следует отождествить с колебаниями, проявляющимися в ИК-спектре в виде менее интенсивной высокочастотной компоненты 1540 см$^{-1}$. Поскольку интенсивная в спектре КР линия обусловлена, как правило, полносимметричными колебаниями, вышеописанные особенности спектров можно объяснить существованием (*I*) в жидкости в виде чеырехчленных циклических димеров.

Далее, в области проявления C–H-колебаний согласно расчету следует ожидать наличия двух вырожденных колебаний: асимметричного ~2964 см$^{-1}$ и симметричного ~2897 см$^{-1}$, экспериментально же в жидкости фиксируется намного больше (табл. 1). То есть метильные группы молекулы (I) не эквивалентны, причиной чего, возможно, является самоассоциация. При этом не исключено образование слабой межмолекулярной водородной связи $\geqslant$C–H. . . P≡C. "Лишние" (по сравне-

нию с расчетом) частоты наблюдаются в спектре жидкости также и в низкочастотной области (536 $см^{-1}$).

Следует отметить, что частоты крутильных колебаний метильных групп ~37 $см^{-1}$ – гипотетичны, поскольку экспериментально идентифицировать их не удалось.

Недавно впервые определена экспериментальная модельная константа Керра 3,3-диметил-1-фосфабутина ($104 \cdot 10^{-12}$ э.с.е.) и из нее анизотропия поляризуемости (γ) молекулы (5,30 $Å^3$) [8]. Особый интерес представляет нахождение неизвестных параметров поляризуемости связи C≡P. Молекулярный эллипсоид поляризуемости (I) в рамках аддитивной схемы складывается из суммы эллипсоидов связей C≡P, C–C и группы $(CH_3)_3C$. В этом случае γ (C≡P) легко вычисляется с использованием соответствующих составляющих (C–C b_L = 0,98, b_T = 0,27 $Å^3$, $(CH_3)_3C$ b_1 = 6,96,

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний $(CH_3)_3C$–C P(I)

ИК		КР			Расчет	
жидкость		жидкость			ν ($см^{-1}$)	отнесение по формам колебаний
ν ($см^{-1}$)	I	ν ($см^{-1}$)	I	ρ		
2969	о.с	2972	с	dp	2965	ν_{as} CH_3
2956	о.с				2965	
		2934	о.с	p	2964	
2926	о.с	2921	с	p	2964	
		2910 пл	с	p	2963	
2892	о.с	2895	с	p	2962	
		2887 пл	ср	p	2898	ν_s CH_3
		2879	ср–сл	p	2897	
2866	о.с	2864	ср	p	2897	
2803	сл					
2373	сл					Обертона и составные части
2280	о.сл					
2170	о.сл					
2157	сл					
1879	о.сл					
		1544		газ	1542	ν_{as} P≡C–C, δCH_3
1540* пл	ср	1538	о.с	p		
1532	с					
1468 пл	ср	1467	сл–ср	p	1459	δCH_3
1452*	о.с	1452	сл–ср	p	1453	
		1450	сл	dp	1432	
					1431	
					1419	
		1384	ср–сл		1410	δCH_3
		1380 пл			1364	
1361*	с				1362	
					1331	
1209* пл	ср				1203	r CH_3
1197*	о.с				1199	
1178* пл	ср				1197	
1060	о.сл				1060	
					1056	

Таблица 1 (окончание)

ИК		КР			Расчет	
жидкость		жидкость			ν (см$^{-1}$)	отнесение по формам колебаний
ν (см$^{-1}$)	I	ν (см$^{-1}$)	I	ρ		
1025*	сл				1043	
929*	о.сл	929	сл	dp	940	νC–C, r CH_3
					935	
873*	ср	838	ср	dp	840	ν_{as}≡CCC
686*	о.сл	684	о.сл	p		
621*	о.сл	620	с	p	633	ν_s≡CC
536	с					
528*	с	530	о.сл	p	510	δ_{as}≡CCC
495*	о.сл				495	
		359	о.сл	dp	357	δ CCC
					352	
		341	сл	p	341	
		152	с	dp		
		153		газ	160	δ PCC
		150				
		145				
					38	φ C≡C
					37	
					37	

*Частота фиксируется в растворе циклогексана.

b_2 = 7,68 Å^3 [9]) и равна 5,31 Å^3. Таким образом, анизотропные свойства молекулы определяются главным образом анизотропией поляризуемости связи C≡P; фрагмент C–C$(CH_3)_3$ (γ = –0,01 Å^3) практически изотропен.

Расчет продольной (b_L) и поперечной (b_T) составляющих эллипсоида поляризуемости C≡P на основе имеющихся данных возможен двумя способами. Эмпирическая зависимость между продольной поляризуемостью химической связи и частотой ее валентного колебания [9]

$$\nu = 9273\, r^{-2}\, (b_L/\bar{M})^{1/3} - 254$$

(где r – длина связи, $\bar{M}$ – приведенная масса) позволяет оценить b_L (C≡P) с использованием величины ν (C≡P) = 1538 см$^{-1}$, полученной нами из ИК-спектров 3,3-диметил-1-фосфабутина в растворе (в жидкой фазе, как было отмечено выше, молекулы ассоциированы), и r (C≡P) = 1,536 Å [3]. Вычисленное значение b_L равно 8,20 Å^3. Второй способ – на основе зависимости связевой рефракции (R_D) и средней поляризуемости связи [9]:

$$0{,}95\, R_D = 4\pi N/3\, (b_L + b_T + b_V)/3.$$

В приближении аксиальной симметрии связи C≡P ($b_T = b_V$) и при введении величины $\gamma = b_L - b_T$ формула принимает вид (R_D в см^3; b_L, γ в Å^3):

$$0{,}95\, R_D = (3\, b_L - 2\gamma)/1{,}1891.$$

Данные по рефракции связи C≡P в литературе отсутствуют. Величину R_D (C≡P) можно вычислить, исходя из атомных рефракций фосфора и углерода: R_D (C≡P) =

$= R_D(P) + 3/4 R_D(C)$. Использование $R_D(P) = 9{,}47$ (среднее значение), $3/4 R_D(C) = 1/2 R_D(C{\equiv}C) = 2{,}94$ см^3 [10] и найденной нами $\gamma(C{\equiv}P) = 5{,}31$ Å^3 дает величину $b_L = 8{,}22$ Å^3. Хорошее соответствие результатов оценки продольной поляризуемости связи C≡P, проведенной различными способами, свидетельствует о ее достаточной корректности. Таким образом, эллипсоид поляризуемости связи C≡P описывается составляющими $b_L = 8{,}20$ и $b_T = b_V = 2{,}89$ Å^3, которые, естественно, включают в себя соответствующие вклады поляризуемости неподеленной электронной пары атома фосфора.

Казанский государственный университет
им. В.И. Ульянова-Ленина
Институт неорганической химии
Штутгартского университета

Поступило
23 XII 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ишмаева Э.А., Пацановский И.И.* – Усп. хим., 1985, т. 54, № 3, с. 418–428. 2. *Becker G., Gresser G., Uhl W.* – Z. Naturforsch., 1981, Bd. 36b, № 1, S. 16–19. 3. *Oberhammer H., Becker G., Gresser G.* – J. Mol. Struct., 1981, vol. 75, № 2, p. 283–289. 4. *Hütner W., Zeil W.* – Z. Naturforsch., 1970, Bd. 25a, S. 128–139. 5. *Snyder R.G., Schachtschneider J.H.* – Stectochim. Acta, 1965, vol. 21, № 1, p. 169–195. 6. *Кацюба С.А., Поминов И.С., Халепп Б.П.* – Журн. прикл. спектроскоп., 1982, т. 30, № 5, с. 783–787. 7. *Свердлов А.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с. 8. *Ишмаева Э.А., Пацановский И.И., Степанова Ю.З. и др.* – ДАН, 1986, т. 288, № 1, с. 160–161. 9. *Верещагин А.Н.* Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с. 10. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.