

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

ПОЛЯРНОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ 3,3-ДИМЕТИЛ-1-ФОСФАБУТИНА

Химия фосфаалкинов – соединений однокоординированного фосфора – молодая, ей всего четверть века [1]. Однако в этой области достигнуты уже определенные успехи, которые обобщены недавно в обзоре [2]. В работе [3] проанализирована полярность связи $C\equiv P$ в фосфаалкинах на основании экспериментальных дипольных моментов (ДМ), полученных методом микроволновой спектроскопии в газовой фазе. Для единственного известного к настоящему времени стабильного при нормальных условиях представителя фосфаалкинов – 3,3-диметил-1-фосфабутина [4] сведения о полярности в литературе отсутствуют.

Мы определили ДМ $(CH_3)_3C-C\equiv P$ в растворе циклогексана, он равен $1,24 \pm 0,05$ Д ($\alpha = 1,250$, $\gamma = 0,078$, $P_0 = 31,876$ см³). Опубликованные к настоящему времени ДМ фосфаалкинов и вычисленные нами значения полярности связи $C\equiv P$ приведены в табл. 1.

В качестве моделей при расчете $m(P\equiv C)$ использовались как производные ацетилена, так и соответствующие нитрилы (где это возможно). Сопоставление ДМ связи $P\equiv C$ в соединениях (I–VII) приводит к выводу о ее малой полярности, а небольшой интервал, в который укладывается эта величина ($0,7 \pm 0,2$ Д), свидетельствует о слабой чувствительности ее к варьированию заместителя у *sp*-гибризованного атома углерода (табл. 1). Можно отметить лишь слабо выраженную тенденцию к увеличению $m(P\equiv C)$ в указанных пределах в ряду фосфаалкинов $R-C\equiv P$ (I–VII) с возрастанием *I*-эффекта заместителя R.

Методом эффекта Керра соединения однокоординированного фосфора до сих пор не изучались, анизотропия поляризуемости связи $C\equiv P$ неизвестна. Экспериментальная молярная константа Керра (m_K) *t*-BuC $\equiv P$ (VII), определенная нами в циклогексане, равна $104 \cdot 10^{-12}$ э.с.е. Вычисленные из $m_{K_{эксп}}$ (VII) по уравнениям [12]

Т а б л и ц а 1

Дипольные моменты фосфаалкинов и полярность связи $P\equiv C$

№ соед.	Соединение	$\mu_{эксп}$, Д	Модель ($\mu_{эксп}$, Д)	$m(P\equiv C)$, Д
I	H-C $\equiv P$	0,39 [5]	H-C $\equiv N$ (3,00 [10])	0,71
II	H ₂ C-C $\equiv P$	1,499 [6]	H ₂ C-C $\equiv CH$ (0,78 [10])	0,38
			H ₂ C-C $\equiv N$ (3,91 [10])	0,51
III	F-C $\equiv P$	0,279 [6]	F-C $\equiv CH$ (0,75 \pm 0,1 [10])	0,63 \pm 0,1
IV	H ₂ C=CH-C $\equiv P$	1,183 [7]	H ₂ C=CH-C $\equiv CH$ (0,75 [10])	0,72
			H ₂ C=CH-C $\equiv N$ (3,89 [10])	0,81
V	HC $\equiv C$ -C $\equiv P$	0,745 [8]	HC $\equiv C$ -C $\equiv N$ (3,6 \pm 0,2 [10])	0,95 \pm 0,2
VI	N $\equiv C$ -C $\equiv P$	3,44 \pm 0,03 [9]	N $\equiv C$ -C $\equiv CH$ (3,6 \pm 0,2 [10])	0,94 \pm 0,2
VII	(CH ₃) ₃ C-C $\equiv P$	1,24 \pm 0,05 (данная работа)	(CH ₃) ₃ C-C $\equiv CH$ (0,661 [11])	0,52
			(CH ₃) ₃ C-C $\equiv N$ (3,61 [11])	0,47

$$mK = \frac{4\pi N}{9} (\theta_1 + \theta_2), \text{ где } \theta_1 = \frac{1}{45 kT} \cdot \frac{Pd}{Pe} \cdot 2\gamma^2,$$

$$\theta_2 = \frac{1}{45 k^2 T^2} \mu^2 2\gamma$$

анизотропия поляризуемости (γ) молекулы (VII) ($5,3 \text{ \AA}^3$) и связи $C\equiv P$ ($5,3 \text{ \AA}^3$) свидетельствуют о высокой асимметрии электронной плотности фосфаалкинов.

Экспериментальные ДМ и mK определялись в циклогексане при 25°C в атмосфере сухого и обескислороженного аргона аналогично [13]. Малая стабильность фосфаалкинов требовала осуществления контроля за поведением вещества в условиях эксперимента. ИК-спектры, полученные на спектрометре "Bruker" IFS-113V во временном интервале 4 с – 2 ч соответствуют литературным данным [4] и свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента за время диэлькометрических (3 мин) и электрооптических (5 мин) измерений $t\text{-BuC}\equiv\text{P}$ сохраняет свою индивидуальность и не претерпевает каких-либо превращений.

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

Поступило
9 VII 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. Gier T.E. – J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, № 7, p. 1769–1770.
2. Ишмаева Э.А., Пацановский И.И. – Усп. хим., 1985, т. 54, № 3, с. 418–428.
3. Пацановский И.И., Ишмаева Э.А., Степанова Ю.З., Пудовик А.Н. – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 2, с. 415–417.
4. Becker G., Gresser G., Uhl W. – Z. Naturforsch., 1981, Bd. 36b, № 1, S. 16–19.
5. Tuler J.K. – J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, № 4, p. 1170–1171.
6. Burckett-St. Laurent J.C.T.R., Cooper T.A., Kroto H.W. et al. – J. Mol. Struct., 1982, vol. 79, p. 215–220.
7. Ohno K., Kroto H.W., Nixon J.F. – J. Mol. Spectrosc., 1981, vol. 90, № 2, p. 507–511.
8. Kroto H.W., Nixon J.F., Ohno K. – Ibid., 1981, vol. 90, № 2, p. 512–516.
9. Cooper T.A., Kroto H.W., Nixon J.F., Ohashi O. – J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, № 8, p. 333–334.
10. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 416 с.
11. McClellan A.L. Tables of experimental dipole moments. San Francisco; L., 1963, vol. 1, 713 p.; El Cerrito, 1974, vol. 2, 999 p.
12. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с.
13. Верещагин А.Н., Грозина Л.А. – ТЭХ, 1968, т. 4, № 3, с. 361–366.