



Особенности связей и строение фосфазенов

1

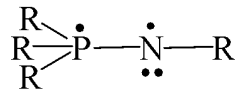
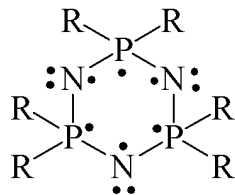
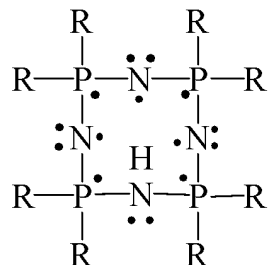
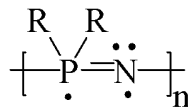
СВЯЗИ

В

ФОСФА
ЗЕНАХ

Особенности

- ▶ Циклические и линейные фосфазеновые структуры обладают необычайной устойчивостью.
- ▶ Связи PN в фосфазенах короче чисто ковалентных σ -связей P—N. Наименьшие длины связей наблюдаются в присутствии наиболее электроотрицательных заместителей.
- ▶ Длины связей PN кольца обычно одинаковы, за исключением тех случаев, когда заместители расположены несимметрично.


 $\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{R})$

 $(\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{R}))_2$

 $(\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{H})-\text{P}(\text{R})_2)_2$

 $(\text{R}_2\text{P}=\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{R})-\text{P}(\text{R})_2)_n$

1 Связи В фосфа зенах

Особенности

- ▶ Валентные углы при атомах фосфора в кольце цикло- и поли-фосфазенов составляют приблизительно 120° , а углы при атомах азота колеблются от 120 до $148,6^\circ$. Связи P-N в фосфазенах короче чисто ковалентных σ -связей P-N. Наименьшие длины связей наблюдаются в присутствии наиболее электроотрицательных заместителей.
- ▶ Некоторые циклические фосфазены имеют плоскую структуру, Другие – изогнутую, однако наличие или отсутствие плоской структуры по-видимому, мало влияет на устойчивость молекулы.
- ▶ Атомы азота в циклофосфазенах ведут себя как нуклеофильные центры, особенно если при атомах фосфора имеются электронодонорные заместители.
- ▶ В случае цикло- и полифосфазенов не наблюдаются спектральные эффекты, свойственные π -электронным системам, например, батохромные сдвиги полос поглощения в УФ-спектрах, вызванные увеличением степени делокализации π -электронов
- ▶ В отличие от органических ароматических систем фосфазеновый цикл с трудом поддается электрохимическому восстановлению

1 СВЯЗИ В ФОСФА ЗЕНАХ

Характеристики связи с участием атома фосфора

- ▶ Аргументы в пользу участия 3d-орбиталей атомов фосфора в образовании связей:
 - ▷ Существование устойчивых соединений пяти и шестикоординатного фосфора;
 - ▷ Механизм реакций;
 - ▷ "Обратная" связь;
 - ▷ Расчеты методом молекулярных орбиталей.
- ▶ Аргументы против участия 3d-орбиталей атома фосфора в образовании связей.

1

Связи

в

фосфа

зенах

Существование устойчивых соединений
пяти и шестикоординационного фосфора

Вещества



Устойчивые , молекулы
которых имеют структуру
тригональной бипирамиды

1 СВЯЗИ В ФОСФА ЗЕНАХ

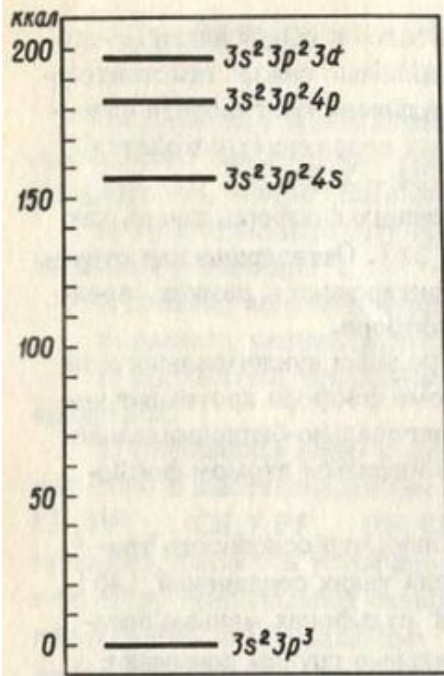
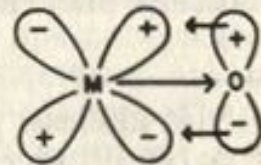
Механизм реакций

- ▶ Полагают, что реакции нуклеофильного замещения при четырехкоординационном атоме фосфора протекают через образование пятикоординационного тригонально-бипирамидального переходного состояния с sp^3d – гибридизированным атомом фосфора

1 СВЯЗИ В ФОСФА ЗЕНАХ

" Обратная" связь

Р и с. 2.1. Образование "обратной" связи за счет $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия.



Р и с. 2.2. Диаграмма энергетических уровней атома фосфора, полученная из спектральных данных и показывающая относительный порядок расположения и подразделение $3p$ -, $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -орбиталей [47а].

1 Связи В фосфа зенах

Предполагаемые структурные модели фосфазенов

- ▶ Цвиттерионная модель электронной структуры фосфазенов;
- ▶ Модель, основанная на использовании 4s- или 4p-орбиталей атомов фосфора;
- ▶ d_{π} - p_{π} -Модель:
 - ▷ Общие свойства модели

1 СВЯЗИ В ФОСФА ЗЕНАХ

Цвиттерионная модель электронной структуры фосфазенов

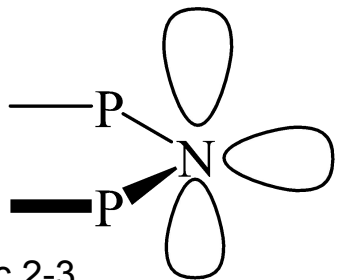
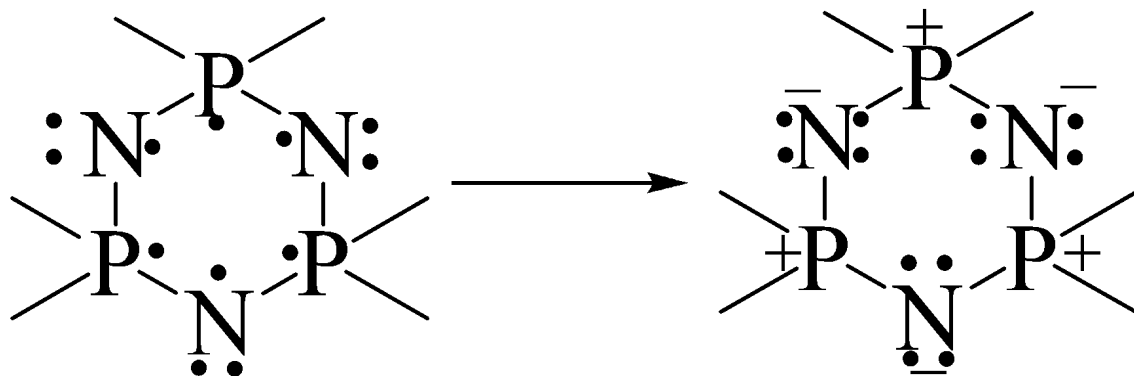


Рис 2-3

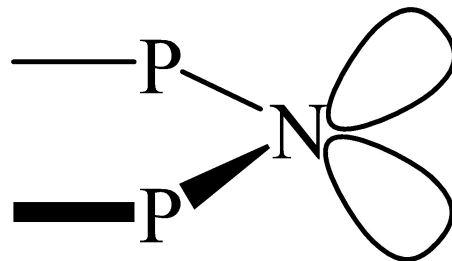
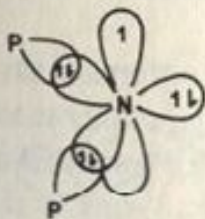


Рис 2-4

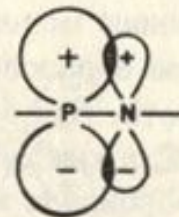
1 СВЯЗИ В фосфа зенах

Модель, основанная на использовании 4s- или 4p-орбиталей атомов фосфора



VIII

Р и с. 2.5. Схема гибридизации орбиталей атома азота, иллюстрирующая участие p_z -орбитали в образовании π -связи.

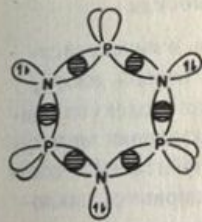


IX

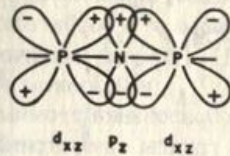
Р и с. 2.6. π -Связь, образованная $4p_z$ -орбиталью атома фосфора и $2p_z$ -орбиталью атома азота.

1 СВЯЗИ В ФОСФА ЗЕНАХ

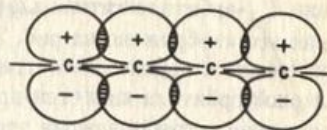
$d_{\pi} - p_{\pi}$ -Модель



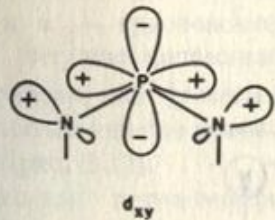
Р и с. 2.7. σ -Св-
тов в циклотри-
фосфазене.



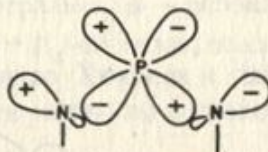
Р и с. 2.8. $d_{\pi} - p_{\pi}$ -
Связи.



Р и с. 2.9. $p_{\pi} - p_{\pi}$ -Связи.

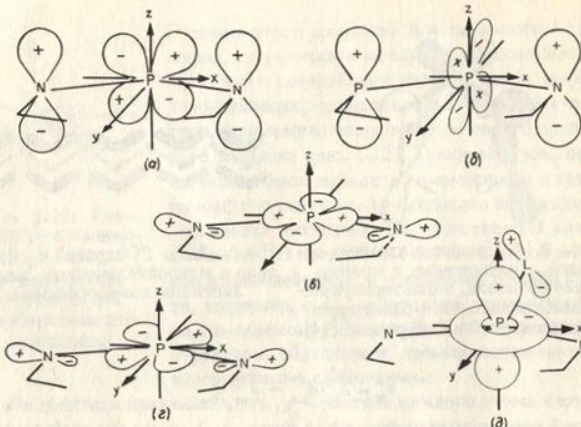


d_{xy}



$d_{x^2-y^2}$

Р и с. 2.10. π' -Связи.



Р и с. 2.16. Схемы перекрытия d_{xz} -орбитали (а) и d_{yz} -орбитали (б) атома фосфора с p_z -орбиталями атомов азота при π -связывании, перекрытия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали (в) и d_{xy} -орбитали (г) атома фосфора с sp -гибридными орбиталями атомов азота при π' -связывании и перекрытия d_{z^2} -орбитали атома фосфора (д) с p -орбиталью заместителя при π -связывании [16].

2

Строение фосфазенов

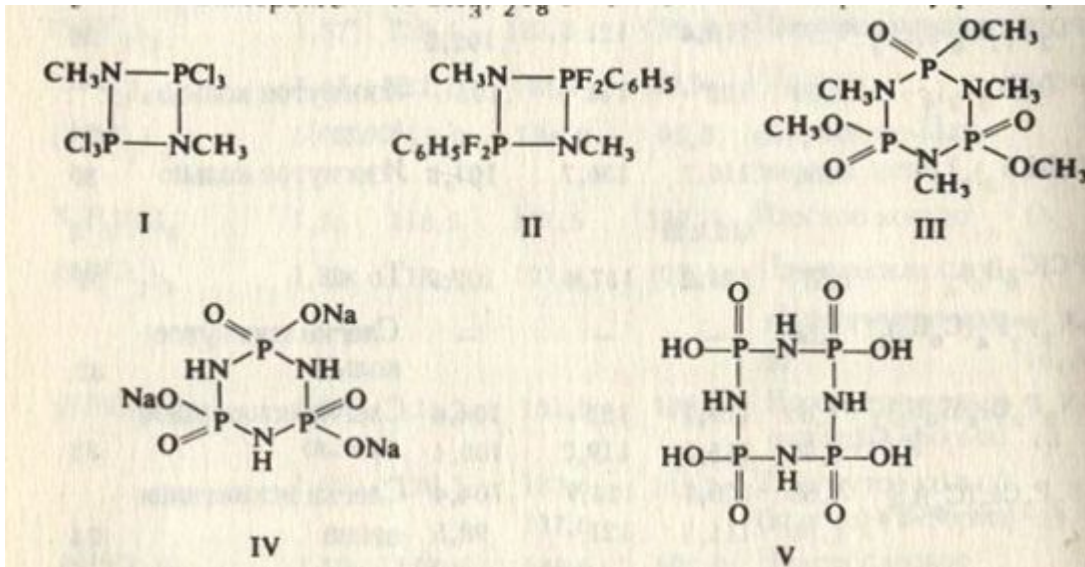
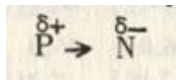
Рентгеноструктурные данные

- ▶ Уменьшение длины связи фосфор – азот;
- ▶ Равноценность связей в кольце;
- ▶ Длина экзоциклических связей;
- ▶ Валентные углы при атоме фосфора;
- ▶ Валентные углы у атома азота;
- ▶ Конформация молекул.

2

Строение фосфазенов

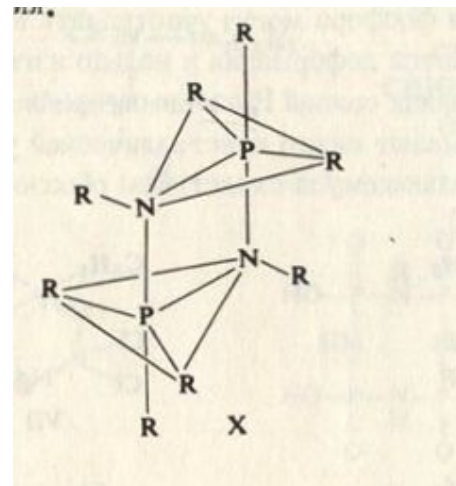
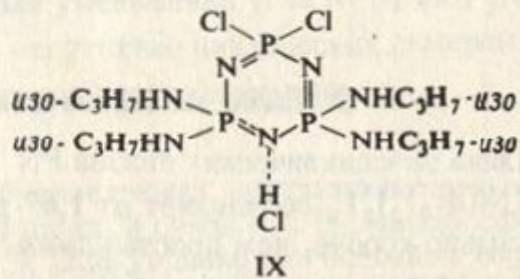
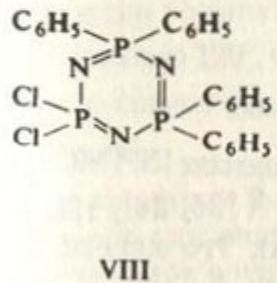
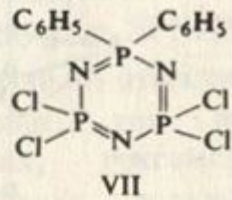
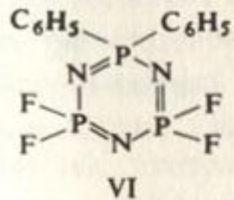
Уменьшение длины связи фосфор – азот



2

Строение
фосфазенов

Равноценность связей в кольце



2

Строение фосфазенов

Валентные углы при атоме фосфора

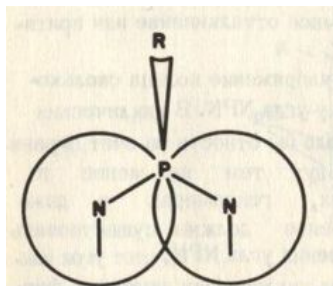
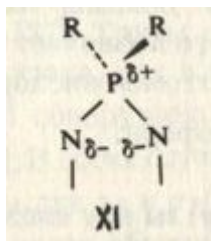
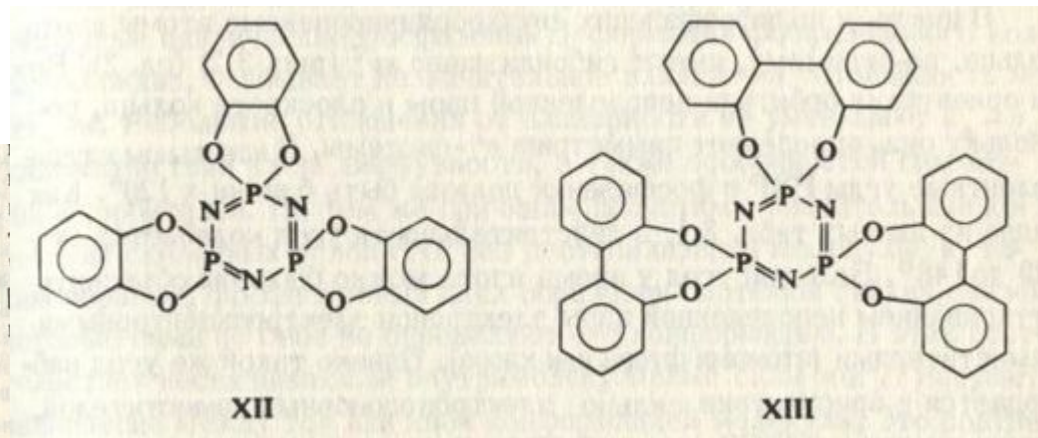


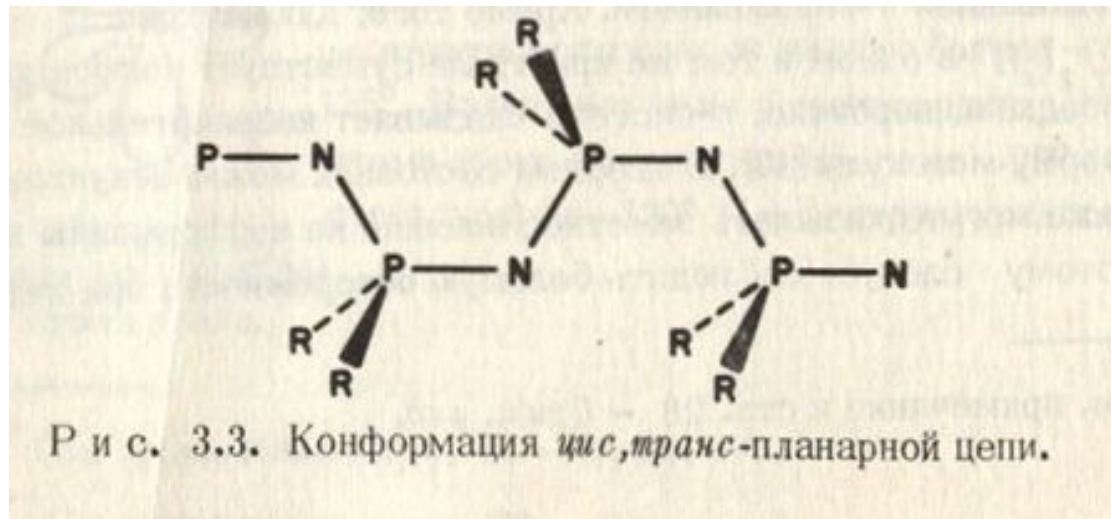
Рис. 3.1. Вандерваальсово пограничное взаимодействие атомов азота в фосфазеновом кольце. Для азота [39] вандерваальсов радиус равен $1,55 \text{ \AA}$; длина связи PN составляет $1,56 \text{ \AA}$.



2

Строение фосфазенов

Конформация молекул





**Спасибо за
внимание!**