

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и Т. Г. ШАВША

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛНЫХ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

Метод измерения дипольных моментов был с успехом использован Иенсенем (1) для определения конфигурации комплексных соединений триалкилфосфинов с двугалоидными солями платины.

На основании измерений дипольных моментов Иенсенем было показано, что соединения, которые считали цис-изомерами, оказались на самом деле транс-изомерами, и наоборот, транс-изомеры — цис-изомерами.

Цис-изомеры типа $R_3P \begin{matrix} \diagup \\ Pt \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ \\ Cl \end{matrix}$ обладают

большими дипольными моментами (для $PtBr_2 \cdot 2P(C_2H_5)_3$ $\mu = 112 D$; для $PtJ_2 \cdot 2P(C_2H_5)_3$ $\mu = 8,2 D$; для $PtCl_2 \cdot 2P(C_3H_7)_3$ $\mu = 11,5 D$). Дипольный момент транс-соединений равен нулю. Дипольный момент цис-хлорида $2P(C_2H_5)_3 \cdot PtCl_2$ равен $10,8 D$.

А. А. Гринберг, З. А. Разумова и А. Д. Троицкая (2) использовали измерения дипольного момента для изучения соединений платины с фосфорсодержащими аддендами. В частности, ими был определен дипольный момент комплекса, образованного триэтилфосфитом с двуххлористой платиной $2P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_2$, равный $9,12 D$, и комплексы, образованные платиной с диэтилфосфористой кислотой. Недавно Хатт и Вильямс (3) определили дипольный момент комплекса $2PF_3 \cdot PtCl_2$ $\mu = 4,4 D$.

Этими немногочисленными данными ограничиваются сведения о дипольных моментах комплексных производных фосфора. Как видно, они относятся исключительно к производным платины.

Таблица 1

	Соединение	MR_D найд.	MR_D^{**} Cu, Ag, Au, Pt	μ найд. в дебайх	μ фосфорист. эфира в дебайх
1	$CuCl \cdot 2P(OC_6H_5)_3$	210,0	28,75	1,70	1,60
2	$CuBr \cdot 2P(OC_6H_5)_3$	213,0	28,85	1,65	1,60
3	$CuJ \cdot 2P(OC_6H_5)_3$	218,0	28,80	1,60	1,60
4	$[CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3]_3$	310,0	10,00	3,21	1,60
5	$[CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3]_3$	320,0	10,20	3,39	1,60
6	$[CuJ \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	277,0	21,55	2,57	1,98
7	$[CuBr \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	270,5	24,40	2,78	1,98
8	$[AgBr \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	266,0	22,93	3,53	1,98
9	$[AgJ \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	278,4	22,66	3,43	1,98
10	$AuCl \cdot P(ONH_2)_3$	54,0	18,78	7,08	1,83
11	$AuCl \cdot P(OC_6H_5)_3$	135,0	41,40	6,27	1,60
12	$[PtCl_2 \cdot PCl_3]_2$	145,0	35,57	3,08	1,10
13	$[PtCl_2 \cdot P(ONH_2)_3]_3$	155,0	36,62	4,02	1,83
14	$PtCl_2 \cdot 2P(ONH_2)_3$	81,5	11,10	9,23	1,83
15	$PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7)_3\text{-изо}$	140,0	14,30	9,05	1,98
16	$PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ *	—	—	9,12	—

* Данные А. А. Гринберга и А. Д. Троицкой (2).

** Значения MR_D и Cu, Ag, Au, Pt вычислены путем вычитания из MR_D молекулы значений рефракции всех остальных групп.

Нами измерены дипольные моменты некоторых комплексных соединений полных эфиров фосфористой кислоты с различными солями металлов (см. табл. 1).

Определения дипольного момента производились в бензольном растворе. Молекулярная рефракция определялась нами из плотности и n_D растворов комплексных соединений в бензоле при различных концентрациях путем экстраполяции. Как видно из данных табл. 1, величина μ мало зависит от природы галоида в однотипных комплексах и сильно зависит от типа комплексного соединения.

Как показали измерения молекулярного веса в бензольном растворе методом криоскопии (⁴), соединения №№ 1, 2, 3 представлены формулой $\text{CuX} \cdot 2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Дипольный момент подобного типа соединений не измерялся. Он оказался близким к μ фосфорсодержащего адденда, что не согласуется с предположениями Манна, Пурди и Уеллса (⁵) о мостиковом характере аналогично построенного комплекса $2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CuJ}$.

Соединения типа $\text{CuX} \cdot \text{P}(\text{OR})_3$, по данным А. Е. Арбузова и В. М. Зороастровой, имеют утроенную молекулу. Аналогично построенным комплексам с третичными фосфинами и арсинами Манн, Пурди и Уеллс (⁵) придают учетверенную молекулу (экспериментальные данные лежат между утроенной и учетверенной молекулой) и придают им строение тетраэдрического типа, что не согласуется с высоким μ этих соединений (1,60 D для комплекса с трибутиларином и CuJ).

Комплексы одноголоидного серебра, построенные аналогично медным производным (№№ 4, 5, 6, 7), имеют дипольный момент одного порядка. Соединения №№ 10 и 11 с одноголоидным золотом имеют большой дипольный момент. Они, очевидно, представлены линейными молекулами, как это имеет место у соединений $\text{AuX} \cdot \text{PR}_3$ (⁶). Соединения №№ 14, 15 и 16 по данным дипольных моментов имеют цис-конфигурацию. Дипольный момент их близок к таковому цис-хлорида $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PCl}_3$ ($\mu = 10,8 D$). Соединения №№ 12 и 13 являются представителями

мостикового типа: $\begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{PR}_3 \end{array}$. Для подобных соединений с третичными фосфинами Хатт (⁷) предлагает транс-конфигурацию.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова - Ленина

Поступило
22 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Jensen, Zs. anorg. Chem., 229, 225 (1936). ² А. А. Гринберг, З. А. Разумова и А. Д. Троицкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 253 (1946). ³ J. Chatt and A. A. Williams, Journ. Chem. Soc., 3061 (1951). ⁴ А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, ДАН, 84, № 3 (1952). ⁵ F. Mann, D. Purdie and A. Wells, Journ. Chem. Soc., 1506 (1936). ⁶ F. Mann and D. Purdie, *ibid.*, 1828 (1937). ⁷ J. Chatt, *ibid.*, 652 (1951).