

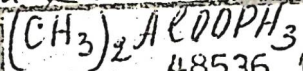
Al-C-P,

As, Sb, Bi.

IR u Raman Spectra

41231.9055

Ex-Ch/XIIB-z, Cb



48536 03

1974



x4-7722

Schaible B., Roessel K., Weidlein J., Hausen H.D. Untersuchungen an Dialkylmetallphosphor- und -phosphinsäurederivaten der Elemente Aluminium, Gallium, Indium und Thallium. III.

Die Schwingungsspektren der Hypophosphite und der Dimethylthiophosphinate.

"Z. anorg. und allg. Chem.", 1974, 409,

N 2, 176-184

$(\text{CH}_3)_3\text{AlP}(\text{CH}_3)_3$

1978

12 Б90. Молекулярная структура комплекса триметилалюминия с триметилфосфином, $(\text{CH}_3)_3\text{AlP}(\text{CH}_3)_3$, определенная методом газовой электронографии. Atmenningen Arne, Fernholt Liv, Haaland Arne, Weidlein Johann. The molecular structure of the complex trimethylaluminium trimethylphosphane, $(\text{CH}_3)_3\text{AlP}(\text{CH}_3)_3$, determined by gas phase electron diffraction. «J. Organometal. Chem», 1978, 145, № 1, 109—119 (англ.)

молекулярная структура

Методом газовой электронографии (т-ра паров 85° , расстояние сопло — фотопластинка 48 и 20 см) исследована молек. структура комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{AlP}(\text{CH}_3)_3$ (I). Соединение I синтезировано прямым взаимодействием $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ и $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. В предположении симметрии C_{3v} для I, скрещенной конформации CH_3 -групп относительно связи $\text{Al}-\text{P}$, C_{3v} -симметрии всех CH_3 -групп (оси C_3 совпадают с направлениями связей $\text{Al}-\text{C}$ или $\text{P}-\text{C}$), равенства расстояний $\text{H}-\text{C}(\text{Al})$ и $\text{H}-\text{C}(\text{P})$ и скрещенной конформации $\text{C}-\text{H}$ -связей групп CH_3 относительно связей $\text{Al}-\text{C}$ и $\text{P}-\text{C}$ получены след. значения равновесных межатомных расстояний и валентных углов в структуре I: $\text{Al}-\text{P}$ 2,53 (0,116), $\text{P}-\text{C}$ 1,822 (0,058), $\text{Al}-\text{C}$ 1,973 (0,067) $\text{C}-\text{H}$ (средн.) 1,119 А

2, 1978, № 12

(0,079), $\angle \text{PAIC } 100,0^\circ$, $\angle \text{CAIC } 117,7^\circ$, $\angle \text{AIPC } 115,0^\circ$,
 $\angle \text{CPC } 103,4^\circ$, $\angle \text{AICH } 111,9^\circ$, $\angle \text{PCH } 111,4^\circ$ (в скобках
 приведены среднеквадратичные амплитуды колебаний
 по кривой радиального распределения). Найденная для
 I длина связи Al—C значительно больше, чем в (AIP)·
 (II) — 2,367 Å, где каждый Al тетраэдрически окружен
 4 атомами P. Удлинение связи Al—P в I объясняется
 ее чисто дативной природой, тогда как в II связь Al—P
 имеет на 75% ковалентный и на 25% дативный харак-
 тер. Проведен анализ лит. данных по длинам связей
 Al—N в ряде комплексов и показано, что длина связи
 между 4-координац. атомами Al и N монотонно увели-
 чивается с ростом ее дативного характера. Оцененный
 барьер внутреннего вращения группировок Al(CH₃)₃ и
 P(CH₃)₃ относительно связи Al—P очень мал и состав-
 ляет не более 0,5 ккал/моль. Сравнение геометрии ак-
 цепторного фрагмента (CH₃)₃Al— в I со структурой
 свободного мономерного (CH₃)₃Al (III) показывает,
 что при образовании комплекса связь Al—C заметно
 удлиняется (в III Al—C 1,957 Å), а плоско-тригональ-
 ная координация атома Al в III становится тетраэдрич.
 в I. В донорном фрагменте —P(CH₃)₃ в I длина связи
 P—C, напротив, уменьшается по сравнению с найден-
 ной в свободной молекуле P(CH₃)₃ (IV) (1,846 Å), а
 угол CPC заметно увеличивается в (IV 99,1°). Наблю-
 даемые изменения геометрии донорного и акцепторного
 фрагментов комплекса I согласуются с предсказанны-
 ми по теории отталкивания валентных электронных пар.

А. Е. Калинин