

УДК 547.341

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

В. И. Кодолов и С. С. Спасский

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1501
II. Реакционная способность фосфороганических соединений	1502
1. Реакции замещения, присоединения, гидролиза и изомеризации; таутомерное равновесие	1502
2. Реакции полимеризации, сополимеризации, теломеризации	1507
3. Реакции поликонденсации	1510
III. Свойства фосфороганических соединений	1512
1. Низкомолекулярные соединения	1512
2. Высокомолекулярные соединения, полученные реакцией полимеризации	1514
3. Высокомолекулярные соединения, полученные реакцией поликонденсации	1517
IV. Свойства неорганических и элементоорганических фосфорсодержащих соединений	1518

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фосфороганическим соединениям, возросший в последние годы, объясняется значительным расширением области их применения. Большое внимание уделяется установлению взаимосвязи между структурой и свойствами фосфороганических соединений, что важно, в частности, для решения вопросов, связанных с получением материалов с заданными свойствами.

Для количественной или полуколичественной характеристики структурных особенностей органических соединений, определяющих их химические и физические свойства, в настоящее время широко используют константы Гаммета¹, показавшего, что влияние мета- и пара-заместителей в бензольном кольце на константу скорости или константу равновесия реакций подчиняется уравнению

$$\lg K - \lg K_0 = \sigma \rho \quad (1)$$

где K и K_0 — константы скорости или равновесия реакций для замещенных и незамещенных молекул; σ — константа, характеризующая полярное влияние заместителя (индуктивный эффект и эффект сопряжения), ρ — константа, характеризующая тип и условия реакции.

О широком применении уравнения Гаммета свидетельствует сообщение Джрафе², что имеющиеся значения σ и ρ охватывают ~ 4200 констант скорости и равновесия для 3180 реакций, в том числе для реакций присоединения, замещения, этерификации, полимеризации, сополимеризации. Уравнение (1) выполняется с точностью $\pm 15\%$ от экспериментально измеренных констант скоростей или равновесия реакций. Это показывает, что уравнение Гаммета хотя и не дает точных результатов, но для первого приближения достаточно надежно.

Уравнение Гаммета применимо для производных бензола, но недостаточно для алкильных соединений. Кроме того, константы σ не всегда являются независимыми от природы реакции. Эти константы

отражают поляризумость связей под влиянием индуктивного эффекта и эффекта сопряжения, а в переходном состоянии, как известно³, эффект сопряжения может меняться в зависимости от типа реакции. Уравнение (1) не учитывает стерических влияний.

В связи с этим, для реакций этерификации, гидролиза, алкоголиза и ряда других обменных реакций Тафт⁴ предложил эмпирическое уравнение

$$\lg K - \lg K_0 = \sigma^* \rho + E_s \delta + \psi^*, \quad (2)$$

где K и K_0 — константы скорости или равновесия для замещенных молекул и молекул со стандартным заместителем CH_3 ; σ^* — константа полярности заместителя; E — константа, характеризующая пространственное влияние заместителя по отношению к CH_3 -группе (стандарт); ψ — константа, характеризующая эффект сопряжения, возникающий в результате взаимодействия заместителя и реакционного центра; ρ и ψ — константы, характеризующие тип и условия реакции. Это уравнение устраняет в какой-то степени отмеченные недостатки.

Константа полярности заместителя для реакции гидролиза рассчитывается по формуле

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_B - \lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_A \right], \quad (3)$$

где $\left(\frac{K}{K_0} \right)_B$ и $\left(\frac{K}{K_0} \right)_A$ — отношения констант реакций щелочного и кислотного гидролиза (при условии: один и тот же эфир, растворитель, одинаковая температура); $\frac{1}{2,48}$ — коэффициент, приводящий все величины к шкале Гаммета.

Доказано³, что уравнения Гаммета и Тафта применимы для таутомерного равновесия, а также ряда обменных реакций, реакций замещения и присоединения некоторых фосфорорганических соединений. Наряду с количественной и полуколичественной характеристикой влияния особенностей структуры фосфорорганических соединений на их реакционную способность и физические свойства, имеются работы, характеризующие это влияние без использования эмпирических уравнений и констант.

В предлагаемой статье сделана попытка собрать и систематизировать имеющийся материал по изучению взаимосвязи между структурой, физическими и химическими свойствами фосфорорганических соединений.

II. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Реакции замещения, присоединения, гидролиза и изомеризации; таутомерное равновесие

Рядом исследователей⁵⁻¹⁰ установлена зависимость между константами Гаммета и Тафта и константами скоростей реакций некоторых фосфорсодержащих соединений.

Установлена взаимосвязь констант диссоциации и показателей основности pK_a фосфинов и констант Тафта¹¹, характеризующих полярность заместителей, $\Sigma \sigma^* pK_a = -\log K_a$, где K_a — константа диссоциации кислоты. Эта зависимость отражена в табл. 1 и 2. Из таблиц можно сделать вывод, что с повышением полярности уменьшается основность фосфинов, а следовательно, и их реакционная способность в реакциях замещения и присоединения. От общего правила имеются отклонения, например: для $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ $\Sigma \sigma^* = -0,3$; $pK_a = 8,69$; а для $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ $\Sigma \sigma^* = -0,375$; $pK_a = 7,97$.

ТАБЛИЦА 1

Уравнения соотношений основности и константы Тафта $\Sigma\sigma^*$ алкил- и арилфосфинов¹¹

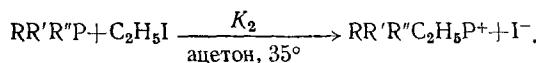
Соединение	Уравнение	Соединение	Уравнение
Фосфины:		Амины:	
третичный	$pK_a = 7,85 - 2,67 \Sigma\sigma^*$	третичный	$pK_a = 9,61 - 3,3 \Sigma\sigma^*$
вторичный	$pK_a = 5,13 - 2,61 \Sigma\sigma^*$	вторичный	$pK_a = 12,13 - 3,23 \Sigma\sigma^*$
первичный	$pK_a = 2,46 - 2,64 \Sigma\sigma^*$	первичный	$pK_a = 13,23 - 3,14 \Sigma\sigma^*$

ТАБЛИЦА 2

Значения pK_a и $\Sigma\sigma^*$ для различных фосфинов¹¹

Соединение	$\Sigma\sigma^*$	pK_a	Соединение	$\Sigma\sigma^*$	pK_a
Третичные фосфины:			Вторичные фосфины:		
$(CH_3)_3P$	0,00	8,65	$(C_6H_5)_2PH$	1,69	0,03
$C_2H_5P(CH_3)_2$	-0,10	8,62	$(CNC_2H_4)_2PH$	2,09	0,41
$(C_2H_5)_2PC_2H_5$	-0,20	8,62			
$(C_2H_5)_3P$	-0,30	8,69			
$(i-C_4H_9)_3P$	-0,375	7,97			
$(C_2H_5)_2PC_6H_5$	+0,40	6,25			
$(C_6H_5)_3P$	+1,8	2,75	Первичные фосфины:		
			$nC_8H_{17}PH_2$	0,85	0,43
			PH_3	1,47	14

Показана возможность применения констант Тафта для реакции фосфинов с галоидалкилами¹²:



С увеличением полярности в ряду алкилфосфинов их активность увеличивается в следующем порядке:



(триметилфосфин является аномалией). Как правило, для данной реакции наблюдается уменьшение константы скорости с увеличением полярности согласно уравнению

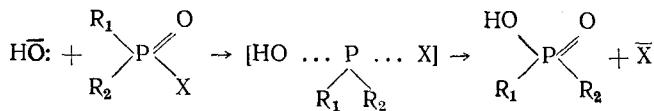
$$\log 10^6 \cdot K = 1,939 - 0,767\sigma^* \quad (4)$$

При этом принято, что другие факторы (пространственный и сопряжение) оказывают незначительное влияние на константы скорости реакций фосфинов¹².

При изучении замещения у пятивалентного фосфора¹³ отмечено, что нуклеофильное замещение при фосфоре зависит от соотношения между полярностью и поляризуемостью фосфорного соединения (большое влияние оказывает группа $\text{---P}=\text{O}$) и от соотношения между основностью и поляризуемостью нуклеофильного реагента.

Поляризуемость фосфорильной группы больше, чем карбонильной, и поэтому в фосфорных соединениях возможен больший индуктивный эффект, чем для их углеродных аналогов. Необходимо учитывать, что в отличие от углеродных соединений, в которых двойная связь образуется за счет электронов с *s*- и *p*-орбит, двойная связь в фосфорных соединениях может образоваться за счет *s*-, *p*-, *d*-орбит¹⁴.

Из реакций нуклеофильного замещения наиболее полно изучен гидролиз фосфорорганических соединений. Гидролиз катализируется ионами как водорода, так и гидроксила⁵. Наиболее широкие исследования проведены в области щелочного гидролиза, для которого предложена следующая схема:



Было изучено влияние природы заместителей на скорость гидролиза⁶. Сравнение влияния алкильной и алcoxильной групп на скорость реакции показывает, что замена алкила на алcoxил приводит в большинстве случаев к уменьшению скорости гидролиза.

Данные для щелочного гидролиза фосфорных фторидов и спиртового сольволиза диалкилхлорфосфатов были обработаны Кабачником³ с использованием констант σ (рис. 1 и 2). Некоторое нарушение пропорциональности между константами Гамметта и скоростью реакции возможно в связи с тем, что имеют место два противоположных эффекта. С одной стороны, повышение заряда на фосфоре ускоряет реакцию, с другой — это вызывает возрастание энергии сопряжения связи $\text{P}=\text{O}$, что приводит к уменьшению реакционной способности⁷. Поэтому замена этокси-группы на фенокси-группу вызывает увеличение скорости гидролиза. На скорость реакции очень сильное влияние оказывает pH среды. Так, реакционная способностьmonoалкилфосфатов сильно увеличивается при pH среды 1—5⁸. В кислой среде скорость гидролиза повышается с увеличением полярности заместителя, в щелочной — возможен гидролиз не только по связи $\text{C}=\text{O}-\text{P}$, но и по связи $\text{C} \equiv \text{N}$ ⁹.

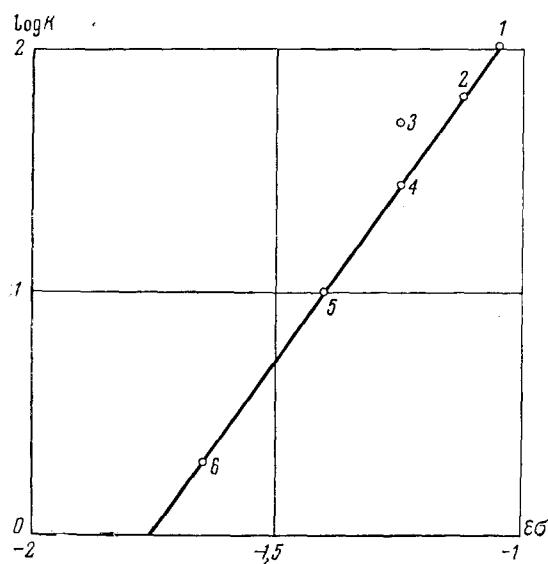


Рис. 1. Зависимость $\log K_1$ от $\Sigma\sigma^*$ для реакции щелочного гидролиза эфиров алкилфторфосфиновых кислот: 1 — $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)\text{F}$; 2 — $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{F}$; 3 — $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{F}$; 4 — $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7-i)\text{F}$; 5 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7-i)\text{F}$; 6 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7-i)\text{F}$.

шается с увеличением полярности заместителя, в щелочной — возможен гидролиз не только по связи $\text{C}=\text{O}-\text{P}$, но и по связи $\text{C} \equiv \text{N}$ ⁹.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость констант скорости гидролиза хлорангидридов фосфиновых кислот ($K \cdot 10^3$) от природы растворителя⁷

Растворитель	σ^* заместителя у OH-группы	$K \cdot 10^3$ при 25°	$E_{\text{акт}}^*$	$\lg A^{**}$
$\text{H}-(\text{OH})$	0,49	128	8,5	5,37
$\text{CH}_3-(\text{OH})$	0,00	10,3	8,0	3,88
$\text{C}_2\text{H}_5-(\text{OH})$	-0,10	5,7	7,3	3,07

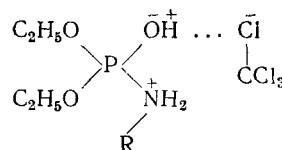
* Энергия активации.

** Константа активности растворителя.

Наряду с константами полярности, характеризующими заместитель, следует учитывать и их пространственные характеристики. Так, пространственные затруднения, создаваемые заместителем $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ —, приблизительно в 3,5 раза меньше создаваемых заместителем $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ —⁴.

Скорость реакции зависит также от природы растворителя. Например, с увеличением основности растворителя уменьшается энергия связи Р—Х, но одновременно происходит увеличение пространственных затруднений (табл. 3).

В ряде случаев растворитель оказывает весьма сильное влияние на реакционную способность фосфорсодержащих соединений, что объясняется образованием промежуточного соединения, например, при реакции фосфитов с аминами в присутствии полигалогенидов¹⁰:



Замена CCl_4 на CCl_3Br или CNCCl_3 повышает реакционную способность фосфорсодержащих соединений фосфитов.

Наряду с реакциями гидролиза и сольволиза различных фосфорсодержащих соединений, исследовались реакции щелочного расщепления фосфониевых солей, протолиза кислот фосфора, бензилирования^{15, 16, 17}. Ко всем перечисленным реакциям применимо уравнение Гамметта.

В ряде работ устанавливается взаимосвязь между константами ионизации фосфиновых кислот или их производных и константами Гаммета¹⁸⁻²⁴. Линейная зависимость между σ и pK_a получается для ароматических фосфиновых кислот^{18, 19}. Константы Тафта определены также для реакций гидроксамовых кислот с фторангидридами фосфиновых²⁰⁻²⁴.

Рис. 2. Зависимость $\log K_1$ от $\Sigma\sigma$ для реакции сольволиза диалкилхлорфосфатов спиртом: 1 — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCl}$; 2 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCl}$; 3 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$; 4 — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$; 5 — $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POCl}$

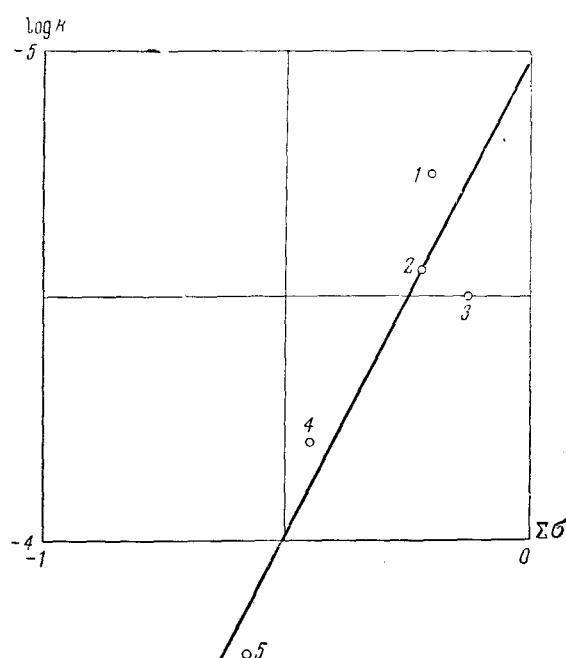
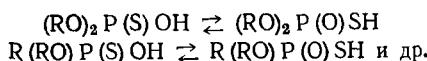
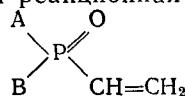


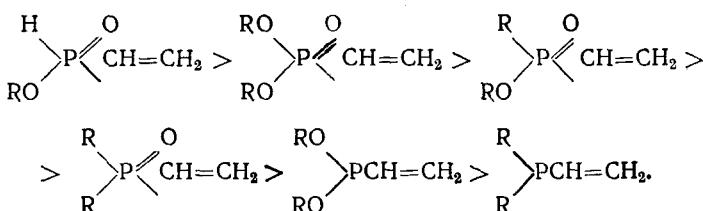
Рис. 2. Зависимость $\log K_1$ от $\Sigma\sigma$ для реакции сольволовиза диалкилхлорфосфатов спиртом: 1 — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCl}$; 2 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCl}$; 3 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$; 4 — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$; 5 — $(i\text{-C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$



Изучение ненасыщенных фосфорсодержащих соединений в реакциях бромирования и присоединения вторичных аминов показывает, что к этим реакциям также применимо уравнение Гамметта^{3,25}. С уменьшением $\Sigma\sigma$ -заместителей уменьшается и реакционная способность винильной группы в соединениях типа

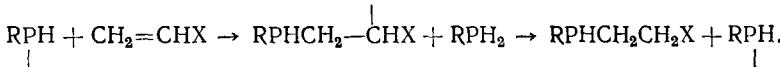


. Для таких соединений, а также для аналогичных соединений трехвалентного фосфора, составлен ряд уменьшения реакционной способности винильной группы²⁵:



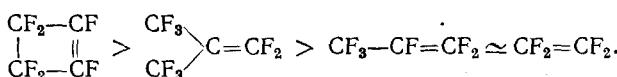
Для первых четырех соединений этого ряда ($R=-C_4H_9$) значения $\Sigma\sigma$ соответственно равны $-0,411$; $-0,822$; $-1,370$; $-2,438$.

Кроме приведенных работ, имеется ряд исследований, которые устанавливают качественную зависимость между скоростью реакции и структурой реагирующих соединений. Так, изучена реакция присоединения фосфинов к ненасыщенным соединениям типа стирола^{26,27}. В реакции полимеризации фосфины являются передатчиками цепи:



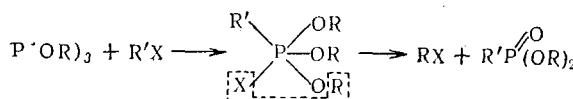
где RPH — передающая цепь.

Для реакций присоединения фосфинов к винильной группе заместители R в фосфинах можно расположить в следующий ряд уменьшения активности²⁷: *бис*-(2-цианэтил) $>$ 2-цианэтил $>$ фенил $>$ октил. Реакция присоединения фосфорсодержащих соединений к ненасыщенным связям мономера зависит от строения мономера, содержащего эту связь. Так, активность перфторолефинов в реакции с триэтилфосфитом падает в ряду²⁸:



Многие исследователи²⁹⁻⁴⁶ оценивают реакционную способность, или активность соединений по выходу основного продукта и времени реакции.

В частности, отмечено, что перегруппировка Арбузова протекает тем быстрее и с тем большим выходом продукта, чем более электротриципателен и мал радикал в галоидном алкиле³⁷⁻⁴⁵. Так, с 9-хлорантраценом перегруппировка не происходит, но происходит с 9-хлоракридином⁴³. Изомеризация протекает через промежуточные продукты присоединения³³:



Радикал, входящий в состав фосфористых эфиров, также оказывает влияние на скорость изомеризации: с большей скоростью изомеризуются эфиры с радикалами малого размера и большей электроотрицательностью. По влиянию на скорость реакции группы, соединенные с фосфором, можно расположить в ряды^{32, 33}: Alk>Ar>AlkO и CH₃O>C₂H₅O>C₃H₇O>C₄H₉O.

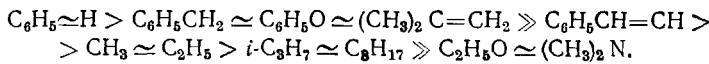
Скорость изомеризации фосфористых эфиров при прочих равных условиях зависит от природы галоида, входящего в галоидный алкил^{33, 46}. Быстрее реакция протекает под действием иодистых алкилов, чем под действием хлористых; промежуточное положение занимают бромистые алкилы.

Из приведенного материала можно сделать вывод, что константы Тафта применимы в случае ряда обменных реакций, реакций замещения, присоединения, изомеризации и тautомерного равновесия фосфорсодержащих соединений для количественной или качественной характеристики реакционной способности реагентов.

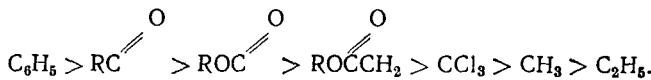
2. Реакции полимеризации, сополимеризации, теломеризации

Применимость уравнения Гамметта доказана для реакции полимеризации и сополимеризации обычных органических соединений, однако для реакций полимеризации фосфорсодержащих мономеров таких исследований не проводилось^{47, 48}.

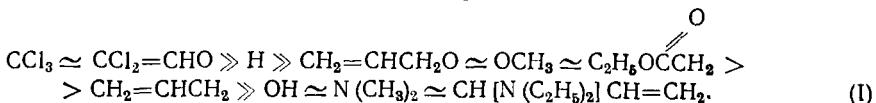
Полимеризацию и сополимеризацию фосфорсодержащих ненасыщенных соединений различного строения изучали без использования констант Гамметта и Тафта. Сравнительная характеристика фосфорсодержащих мономеров по активности в реакции полимеризации дается Тоем и Купером⁴⁹ на примере диаллиловых эфиров алкилфосфиновых кислот (приводятся R в RP(O)(OCH₂CH=CH₂)₂):



Камаем и Кухтиным⁵⁰ составлен следующий ряд:



Оба предыдущих ряда для аллиловых эфиров алкилфосфиновых кислот дополнили и уточнили Кеннеди и сотрудники. Выделенный ими ряд активности выглядит следующим образом⁵¹:



Соединения A₃P=O, (AO)₂P(O)OH, (AO)₂P(O)N(CH₃)₂ и (I) не образуют твердых полимеров, а последние два являются даже ингибиторами полимеризации.

Из приведенных рядов активности можно сделать вывод, что чем больше электроотрицательность и меньше размер заместителя у атома фосфора в аллиловых эфирах, тем легче протекает полимеризация.

В том случае, когда взаимодействие π -электронов аллильной группы с P=O-связью мало, например, в соединениях (CH₂=CHCH₂)₃PO и (CH₂=CHCH₂)₂P(O)OH, способность к полимеризации незначительна⁵¹. Приведенные данные подтверждают многие исследователи⁵²⁻⁶¹. Однако в ряде случаев получались результаты, не соответствующие эмпирическим рядам^{50, 51, 53, 54}. Это объясняется тем, что скорость реакции полимеризации может сильно снижаться из-за примесей в мономерах^{51, 53, 54}. Присутствие даже незначительных количеств триаллилфосфита весьма затрудняет полимеризацию⁵¹.

Способность фосфорсодержащих соединений с винильной группой к полимеризации исследовали Апсон, Кабачник, Гефтер и др.⁶²⁻⁷⁸. В отличие от аллиловых эфиров, активность которых при наличии трех двойных связей (трех аллильных групп) в полимеризации не велика, аналогичные виниловые эфиры легко образуют твердые стеклообразные полимеры⁶².

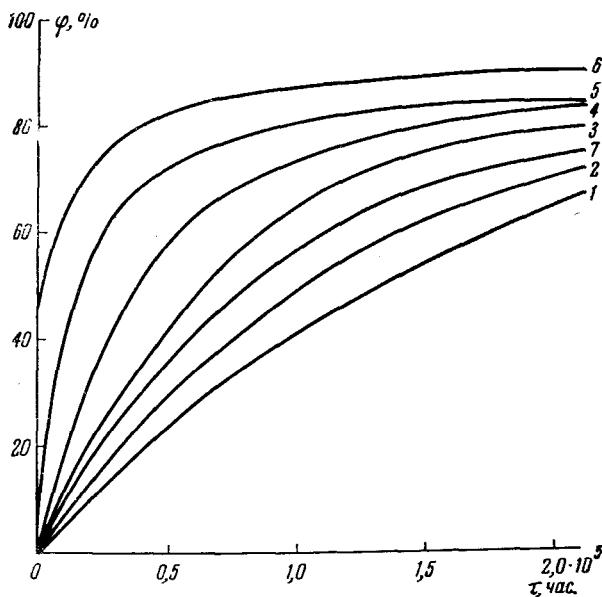


Рис. 3. Зависимость выхода полимера φ от продолжительности реакции. 1 — этиловый и изопропиловый эфиры, 2 — *n*-пропиловый эфир, 3 — метиловый эфир, 4 — *n*-бутиловый и изоамиловый эфиры, 5 — *n*-гексиловый эфир, 6 — *n*-гептиловый эфир, 7 — *i*-бутиловый эфир

Виниловые эфиры с одной двойной связью либо совсем не полимеризуются, либо образуют густые жидкости или гелеобразные полимеры (это зависит от заместителя у атома фосфора).

Изучено получение и полимеризация производных винилфосфиновой кислоты⁶⁵⁻⁷⁷. Показано, что в большинстве случаев с увеличением размеров алифатического радикала в эфирной группе молекулярный вес полученных полимеров уменьшается, а выход фосфорсодержащего полимера увеличивается⁶⁶. На рис. 3 приведены результаты полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты различного строения.

Полимеризации ненасыщенных производных кислот фосфора посвящен еще ряд работ. Были получены полимеры из $(\text{HOCH}_2)_4\text{PR}$, где R — остаток ненасыщенной кислоты (метакриловой или акриловой), из различных фосфорсодержащих диенов, винилфосфиноксидов⁷⁴⁻⁷⁶ и др. Винилфосфиноксиды полимеризуются очень плохо, что некоторые исследователи объясняют большими стерическими затруднениями⁷⁶. Более высокомолекулярные продукты получаются из моновинилфосфиноксидов при облучении рентгеновскими лучами⁷⁶.

Большой интерес представляет изучение активности фосфорсодержащих мономеров от их структуры в реакции сополимеризации⁷⁹⁻¹⁰⁰. Изучена сополимеризация стирола и диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты. Аркус и Мэтьюс⁷⁸ определили константы сополимеризации для стирола и диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты: $r_1=3,25$; $r_2=0$.

Изучена также сополимеризация эфиров винилфосфиновой кислоты и акрилонитрила⁶⁶.

ТАБЛИЦА 4
Сополимеризация эфиров винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом ⁶⁶

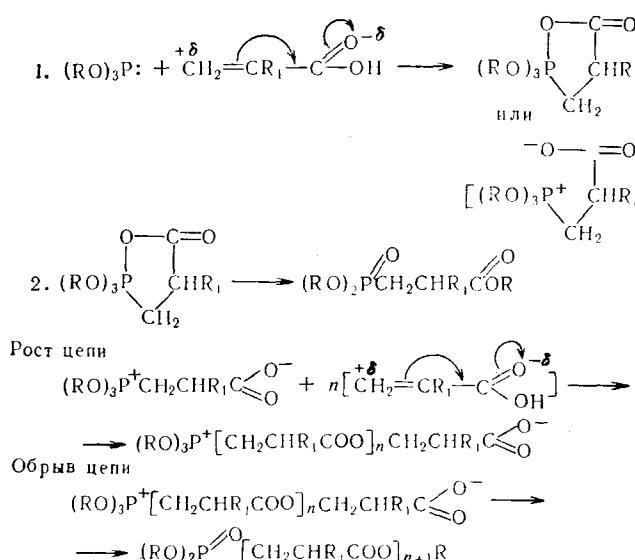
Эфир	σ^* заместителя в RO^-	E_s заместителя в RO^-	Состав исходной смеси, %		Выход со- полимера, %	Состав сополимера, %	
			акрилони- трил	эфир		акрилони- трил	эфир
Метиловый	0,00	0,00	50	50	18	86,5	13,5
Этиловый	-0,10	-0,07	55,7	44,3	33,3	82,4	17,6
<i>i</i> -Бутиловый	-0,125	-0,93	58,5	41,5	25,6	78,7	21,3
<i>n</i> -Бутиловый	-0,130	-0,39	50	50	37,3	63,1	36,9

Из данных табл. 4 видно, что с уменьшением полярности и увеличением длины эфирного остатка активность эфиров винилфосфиновой кислоты возрастает: полярность метилового, этилового, изобутилового и *n*-бутилового радикалов соответствует величинам $\sigma_1=0,00$; $\sigma_2=-0,100$; $\sigma_3=-0,125$; $\sigma_4=-0,130$.

Изучена сополимеризация хлорангидридов ненасыщенных кислот фосфора с виниловыми мономерами ^{80, 90}, виниловых мономеров с ненасыщенными фосфорсодержащими полиэфирами и фосфорсодержащих мономеров с ненасыщенными полиэфирами ⁸⁹⁻⁹⁵.

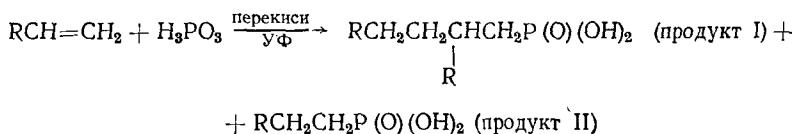
Получение полимеров возможно в результате присоединения фосфинов к двойной связи полиэфира или мономера. Вместо фосфинов могут применяться фосфонаты ^{80, 101}. Скорость такой сополимеризации зависит от условий инициирования. Высокая энергия активации обеспечивается источниками свободных радикалов или условиями, обеспечивающими возникновение свободных радикалов. В ряде случаев, например, при сополимеризации стирола с фосфорсодержащим полиэфиром, с целью увеличения скорости реакции применяются ускорители реакции, в данном примере изоцианаты ¹⁰². В результате сополимеризации *p*-ксилиленов с треххлористым фосфором были получены термостойкие полимеры ^{103, 104}.

Для непредельных фосфорсодержащих соединений изучена реакция теломеризации ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Установлено, что триалкилфосфиты могут претерпевать арбузовскую перегруппировку под действием α , β -непредельных альдегидов и кислот. Предполагается, что в случае действия кислот возможна теломеризация. Реакция протекает по схеме:



Авторы этого исследования предполагают, что в ходе реакции образуется промежуточный двухполлярный ион, причем далее реакция может развиваться по двум направлениям: арбузовская перегруппировка или теломеризация¹⁰⁶.

Теломеры могут образоваться при реакциях олефинов с фосфористой кислотой:



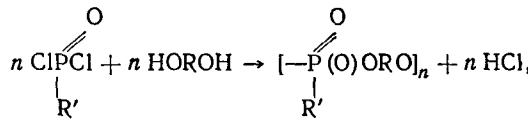
Выход продуктов (в %) в этой реакции зависит от структуры олефина и определяется природой радикала¹⁰⁷:

R	Выход I	Выход II	Суммарный выход
n-C ₄ H ₉	8	23	31
C ₆ H ₁₁	9	20	29
n-C ₈ H ₁₇	6	18	24

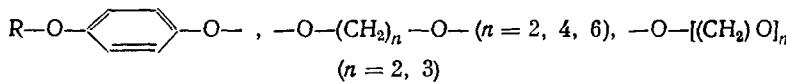
Из приведенных данных видно, что с увеличением размера заместителя суммарный выход продуктов уменьшается. Таким образом, для реакций полимеризации, сополимеризации, а также некоторых реакций теломеризации можно составить ряды влияния заместителей на скорость реакции или активностей реагентов. Заместители располагаются в зависимости от их электроотрицательности и размера.

3. Реакции поликонденсации

Из поликонденсационных фосфорсодержащих смол наиболее известны фурильные смолы типа $[\text{OArP(O)(OR)}]_n$, которые получались раньше¹⁰⁸ из хлорокиси фосфора и многоатомных фенолов. В дальнейшем были получены аналогичные смолы, в которых алкил (или арил) непосредственно присоединен к атому фосфора, из дихлорангидридов кислот фосфора и многоатомных фенолов или других соединений, содержащих две или три гидроксильные группы. Например¹¹⁰:



где $\text{R}' = \text{CH}_3$, а



В такой реакции компоненты исчерпывались довольно быстро — через 4 часа прореагировало 95 % исходных веществ.

При проведении реакции поликонденсации в одинаковых условиях с использованием в качестве реагентов дихлорангидридов метил-, хлорметил-, фенилфосфиновых кислот и гидрохинона в последнем случае отмечалась более низкая степень завершенности реакции. Возможно, это явление объясняется влиянием на скорость реакции пространственного фактора заместителя. Степень завершенности реакции уменьшается также с увеличением длины алкильной группы до гептила¹¹¹. При взаимодействии дихлорангидридов с гликолями, особенно в случае гликолей с числом атомов углерода от 2 до 4, образуются циклические эфиры, существенно снижающие выход полиэфира^{111, 112}. Суще-

ственное влияние на скорость поликонденсации оказывают условия проведения реакции, особенно температура и продолжительность (рис. 4 и 5) ¹⁰⁹⁻¹¹¹.

Проводя поликонденсацию при высокой температуре или при нагревании в вакууме, удается получить полимеры из дихлорэтиловых

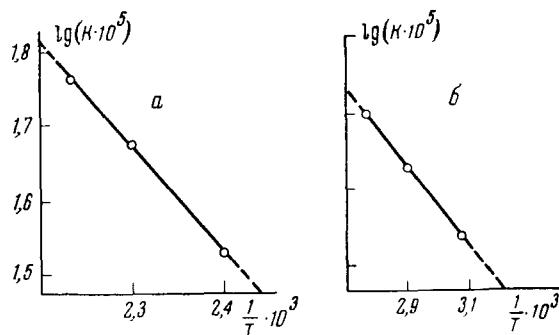


Рис. 4. Зависимость констант скоростей реакции от температуры для реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты: *а* — с гидрохиноном, *б* — с диэтиленгликолем

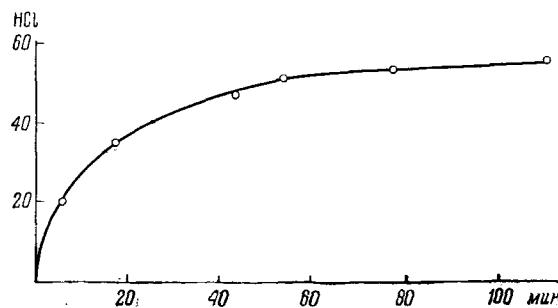
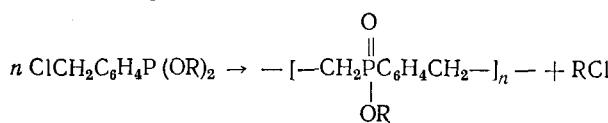


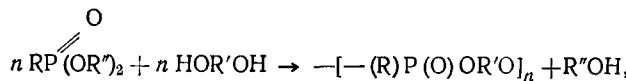
Рис. 5. Скорость выделения HCl по времени при реакции дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты с гидрохиноном при 91° с катализатором $MgCl_2$.

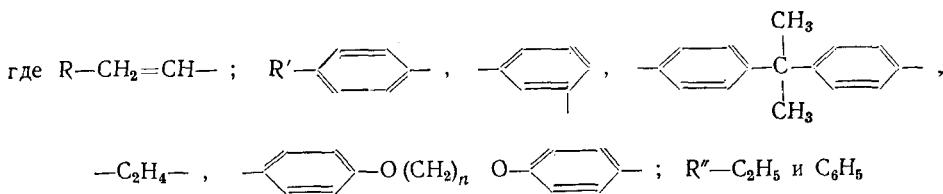
эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот, а также из эфиров фосфористой кислоты типа $ClCH_2C_6H_4P(OR)_2$ ¹¹³⁻¹¹⁵. При исследовании поликонденсации ди- β -хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты было замечено, что с увеличением продолжительности реакции увеличивается выход низкомолекулярных продуктов. Наряду с этим установлено, что выход полимера зависит от природы заместителя и температуры реакции. В процессе реакции^{114, 115}



выделяется галоидный алкил, и механизм реакции сходен с механизмом изомеризации по Арбузову.

Смолы типа $\text{[---(R)P(O)OR'---]}_n$ — можно получать реакцией полипреэтерификации^{91, 93-95, 116, 117}.

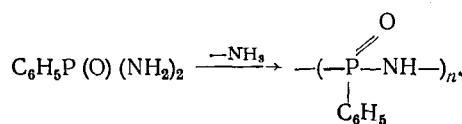




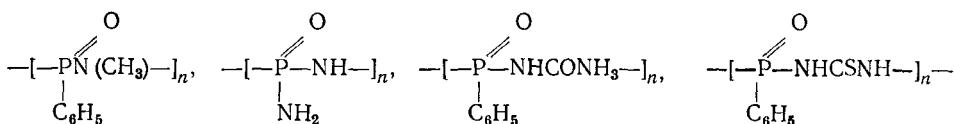
Эта реакция проводится при температуре до 250° в присутствии катализаторов — хлорида магния или ацетата цинка. Скорость реакции больше при использовании дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты, чем при использовании диэтилового, причем выход полизэфира несколько больше при реакции дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты с гидрохиноном и дифенилолпропаном, чем с резорцином. Изменение структуры диоксисоединения очень мало влияет на выход полимера⁹¹.

Реакцией полиперезетирификации были получены этиленполифосфиты $[\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OP}(\text{OH})_2]$, а полиэтерификацией — полифосфористые эфиры, полимеры на основе $(\text{RCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}'$ ^{117, 118} и ряд других. Однако активность мономеров в этих реакциях в зависимости от заместителей пока не изучена.

Значительный интерес представляет изучение реакции ди-[карбоксиалкил(арил)] фосфиноксидов с различными диаминами и диокси соединениями, а также по получению полифосфонамидов¹¹⁹⁻¹²⁴. Последние могут быть получены по схеме



Структура полимера зависит от температуры реакции. Так, при температурах до 275° получались полимеры с молекулярным весом в среднем от 300 до 400, что объясняется образованием циклических димера или тримера; при температуре выше 300° получаются полимеры с более высоким молекулярным весом. При температурах ниже 200° образования поликонденсационных продуктов не происходит¹²². Полимеры со связями Р—N-типа:



были получены соответственно из замещенных фенилфосфониевых диамидов, POCl_3 и NH_3 , диамидов фенилфосфиновой кислоты и мочевины или тиомочевины¹²²⁻¹²⁴. Подобные полимеры можно получить из азотсодержащих соединений и дихлорангидридов фосфорсодержащих кислот. Исходя из этих кислот и производных тетраоксиметилфосфония, был получен ряд полимеров¹²⁵⁻¹³⁶.

III. СВОЙСТВА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Низкомолекулярные соединения

Физические свойства, как известно, находятся во взаимосвязи с химическими, так как и те и другие зависят от структуры соединения. И если реакционную способность можно оценивать через эмпирические величины, количественно или полуколичественно характеризующие

ТАБЛИЦА 5

Значение констант Тафта для заместителей ряда фосфорсодержащих соединений и характеристика их физических свойств¹⁰⁸

Соединение	σ^*	E_s	Температура кипения, °С/м.м.	Температура плавления, °С	Показатель преломления
$RP(O)(OR')_2$					
R:					
C_2H_5	-0,10	-0,07	53/30		1,422
$C_6H_5CH_2$	+0,215	-0,38	88—90/3		1,503
C_6H_5	+0,60		100/5		1,513
$ArPCl_2$					
$p\text{-CH}_2C_6H_4$	+0,6		109—110/11		
$p\text{-ClC}_6H_4$	+1,00		132—133/20		
$m\text{-ClC}_6H_4$	+1,04		124—125/18		
$p\text{-CNC}_6H_4$	+1,228		127—128/4,5		
$ArP(O)(OH)_2$					
$m\text{-ClC}_6H_4$	1,04			90,9—94,5	
$p\text{-CNC}_6H_4$	1,23			166—167	
$ArP(O)(OH)_2$					
$p\text{-Cl(CH}_2)_2C_6H_4$	0,985			137	
$CH_2\text{-CHC}_6H_4$	1,00			173—174	
$R(OH)P(O)CH_2CH_2CH(NH_2)COH$					
C_2H_5	-0,1	-0,07		185—187	
C_6H_5	+0,6			237	
$RP(O)Cl_2$					
1) $ClCH_2$	1,05	-0,24	77—78/10		1,4978
2) CH_3CCl_2	$\sigma_1^* < \sigma_2^*$			147—150	
C_5H_{11}	-0,17	-0,4	64—69/2		1,4694
C_6H_5	0,6		104/4		1,5581
3) $C_6H_5CH_2$	0,215	-0,38	130/2	57,5	
4) C_6H_5CHCl	$\sigma_3^* < \sigma_4^*$		124/2	61	1,566
$p\text{-CH}_3OC_6H_4$	0,5		173/12		
$p\text{-CH}_3C_6H_4$	0,6		142/11		
$RP(O)(ArCOOH)_2$					
CH_3	0,00			285	
C_2H_5	-0,10			265	
C_6H_5	0,6			304—310	

структурные особенности соединения, то, естественно, между этими величинами и физическими свойствами отмечается взаимосвязь^{137—141}.

Так, для фосфорорганических соединений найдена количественная зави-

симость между сдвигом частоты $\delta P = O$ связи (γ_{PO}) и константами Тафта $\Sigma\sigma^*$.

Эта взаимосвязь может быть выражена уравнением¹³⁷:

$$\gamma_{PO} = 16,8\Sigma\sigma^* + 1198. \quad (5)$$

В большинстве случаев рассчитанные по формуле (5) и наблюдаемые значения γ_{PO} совпадают или очень близки по значению.

Величины γ_{PO} возрастают с увеличением полярности заместителя в соединениях пятивалентного фосфора. С увеличением стерических затруднений возникает необходимость ввести поправку на величину E_s . В последующих работах указывается на линейную зависимость между частотой поглощения ряда связей и суммарным индуктивным эффектом групп-заместителей¹⁴¹.

При изучении спектров ядерного квадрупольного резонанса фосфорных соединений, в частности хлорокиси и трихлорида фосфора, найдено, что возможна передача сопряжения через пятивалентный атом фосфора. Кроме того, указано на существование взаимосвязи между электроотрицательностью заместителей и резонансными частотами для соединений $RP(O)Cl_2$ ¹⁴².

ТАБЛИЦА 6

Значение констант Тафта для заместителей в эфирной группе ряда фосфорсодержащих соединений и характеристика их физических свойств^{108, 144-146}

Соединение	σ^*	E_s	Температура кипения, °С/м.м.	Показатели преломления
$\text{I} \text{ } {}_3\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}')$				
$\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$	-0,10	-0,07	82-83/25	1,4265
C_3H_7	-0,115	-0,36	79/8	1,422
C_4H_9	-0,13	-0,39	96/3,5	1,43
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}')$				
$\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$	-0,10	-0,07	76,5/2	1,435
C_3H_7	-0,115	-0,36	67/1	1,436
$\text{ROP}(\text{O})\text{Cl}_2$				
CH_3	0,00	0,00	49	
C_2H_5	-0,10	-0,07	58	
C_3H_7	-0,115	-0,36	72	
C_4H_9	-0,13	-0,39	84	
C_6H_5	+0,6	—	104/2	1,522
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	1,00	—	130/7	1,538
$2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2$	1,54	—	75 *	
$2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2$	1,14	—	57 *	

* Температуры плавления, °С.

Наблюдается взаимосвязь между константами Тафта и такими физическими свойствами, как температуры кипения или плавления, показатели преломления, плотности.

В табл. 5 приводятся константы Тафта и данные по некоторым физическим свойствам ряда фосфорорганических соединений. Как правило, температуры кипения или плавления, показатели преломления этих соединений повышаются с увеличением полярности (σ^*) и уменьшением стерических затруднений E .

Изменение радикала в эфирной группе при атоме фосфора приводит к обратной зависимости между полярностью, стерическими факторами заместителя и физическими свойствами, причем это характерно для алифатических радикалов. В табл. 6 приведены такие данные для эфиров фосфиновых кислот, дихлорангидридов фосфорной кислоты, а также соответствующие константы Тафта и физические свойства производных фосфорной кислоты, содержащих арильные радикалы в эфирной группе. В этом случае наблюдается прямая зависимость между полярностью радикала и температурой кипения соединения¹⁴³⁻¹⁵⁰.

Взаимосвязь между природой заместителя и физическими свойствами соединения изучали и другие исследователи¹⁵⁰⁻¹⁵³. Несмотря на отдельные исключения можно сделать вывод, что существует взаимосвязь между природой заместителя, характеризуемой эмпирическими величинами, и физическими свойствами фосфорорганического соединения, содержащего этот заместитель.

2. Высокомолекулярные соединения, полученные реакцией полимеризации

Известно, что наличие в полимере определенного процента фосфора обусловливает появление самозатухающих свойств⁴⁹. Так, с увеличением содержания фосфора в поливинилспиртовых волокнах возрастает пламяустойчивость* волокна и уменьшается прочность. Данные по фосфорилированию поливинилспиртовых волокон приведены

* Термин Тоя и Купера.

ТАБЛИЦА 7

Сравнительные данные по физическим свойствам и содержанию фосфора ряда волокон¹⁵⁴

Волокно	Количество фосфора в волокне, %	Прочность, р.км	Удлинение, %	Пламяустойчивость	Цвет
Обычное	—	21,6	39	Горит	Бледно-желтый
Фосфорилированное	1,94	16,1	43	Горит 1 сек., не тлеет	Желтый
То же	6,02	14,7	67	Не горит, не тлеет	Темно-кирпичный

ТАБЛИЦА 8

Структура и пламяустойчивость фосфорсодержащих полимеров⁴⁹

Мономер	Пламяустойчивость полимера	Содержание фосфора в полимере, %
$C_6H_5P(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$	Хорошая	13
$CH_3P(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$	Хорошая	17,6
$i-C_4H_7P(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$	Удовлетворительная	14,4
$P(O)(OCH_2CH=CH_2)_3$	Плохая (горит)	14,2
$HP(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$	Очень плохая (горит)	19,2

в табл. 7¹⁵⁴. Однако пламяустойчивость и другие физические свойства полимеров зависят не только от содержания фосфора, но и от природы заместителя у атома фосфора. Структура полимеров определяется структурой мономеров, из которых они получены. Поэтому имеется определенная корреляция между некоторыми физическими свойствами мономера и полимера. Так, например, существует зависимость между термостабильностью мономера и пламяустойчивостью полимера⁴⁹. С увеличением термостабильности мономера повышается пламяустойчивость полимера. Пламяустойчивость полимерных фосфонатов выше, чем полимерных фосфатов (табл. 8). Это определяется во многом большей стабильностью Р—С-связи, чем Р—O—C-связи^{49, 54}.

Из табл. 8 видно, что пламяустойчивость полимерных ароматических фосфонатов лучше, чем алифатических, несмотря на меньшее содержание фосфора. Кроме того, в зависимости от структуры полимеров изменяются такие физические свойства их, как температуры плавления^{57, 59}, размягчения и стеклования⁶⁶. Отмечено, что температуры стеклования полимеров, полученных на основе эфиров винилфосфиновой кислоты, с увеличением длины *n*-алкильного радикала поникаются, а с разветвлением алкильного радикала немножко повышаются^{66, 68}.

На рис. 6 приведены температуры стеклования полимеров, полученных из эфиров винилфосфиновой кислоты в зависимости от числа ато-

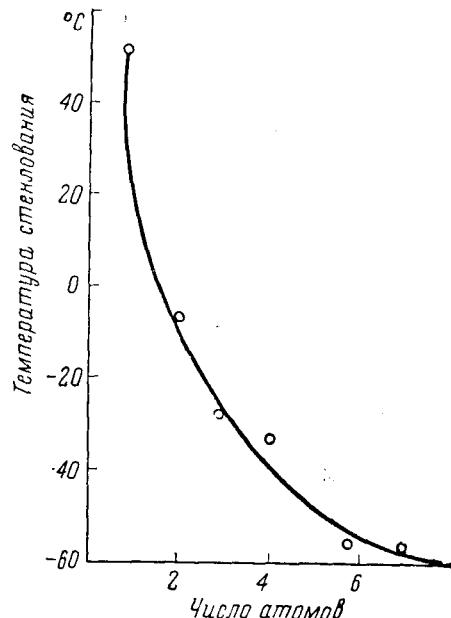


Рис. 6. Зависимость температур стеклования от числа атомов углерода в цепи алкильного радикала

кислоты, с увеличением длины алкильного радикала поникаются, а с разветвлением алкильного

ТАБЛИЦА 9

Температура размягчения сополимеров эфиров винилфосфорной кислоты и некоторых винилсодержащих мономеров и константы Тафта^{4,108}

Соотношение мономеров	%	σ_R^*	σ'_R	Температура размягчения, °C	Условия реакции
$(C_2H_5O)_2P(O)OCH=CH_2$ $CH_2=CHR$ $R=C_6H_5$	63,4 36,6	0,6	0,1	68	N_2 , 4,93% Bz_2O_2 , 80°—42 час.
$(C_2H_5O)_2P(O)OCH=CH_2$ $CH_2=CHR$ $R=CH_3OC$	64 36				
$(C_2H_5O)_2P(O)OCH=CH_2$ $CH_2=CHR$ $R=N\equiv C$	77 23	2,00	0,35	110	N_2 , 5% Bz_2O_2 , 80°—42 час.

мов углерода в цепи алкильного радикала. Повышение температур стеклования, очевидно, можно объяснить повышением полярности радикалов с уменьшением числа углеродных атомов в цепи: $\sigma_{CH_3}^* = 0,00$; $\sigma_{C_2H_5}^* = -0,10$; $\sigma_{C_3H_7}^* = -0,115$; $\sigma_{C_6H_5}^* = -0,130$. Известны полимеры, полученные из дихлорангидридов метилфосфиновой и винилфосфиновой кислот и диэтиленгликоля. Реакцией поликонденсации были получены полиэфиры, а затем проводилась их полимеризация по винильным группам. Температуры размягчения этих полимеров возрастают с увеличением содержания винильных групп в полиэфире. На основе эфиров винилфосфиновой кислоты и некоторых мономеров, например, акрилонитрила, были получены сополимеры. Температуры стеклования для них лежат в пределах 90—100°⁶⁶, что объясняется наличием в сополимере второго компонента — акрилонитрила.

Из сополимеров, полученных на основе полибутиленгликольфумата и аллиловых эфиров фосфиновых кислот, наиболее высокие показатели по механическим и диэлектрическим свойствам имеют те, которые по составу близки к азеотропному^{93,94}. Состав сополимеров приближается к азеотропному в области большой молярной концентрации полиэфира по отношению к мономеру (10:1)⁹²⁻⁹⁵.

Теплостойкость сополимеров аллиловых эфиров алкилфосфиновых кислот зависит от изменения природы алкила и от соотношения компонентов в реакционной массе¹⁰⁸. Взаимосвязь между полярным * фактором заместителя в винильном мономере и температурой размягчения сополимера приводится в табл. 9. При сополимеризации ненасыщенных фосфорсодержащих полиэфиров с винильными мономерами⁹⁴ большое влияние на свойства полученного сополимера оказывают как природа полиэфира, так и природа винильного мономера. Резкое увеличение температур размягчения происходит в том случае, когда полиэфир получается из ненасыщенной фосфорсодержащей кислоты и ароматических диоксиоединений. Однако при чередовании в полиэфире ароматических мостиков или группировок типа $—Ar(CH_3)C(CH_3)Ar—$ необходимо учитывать величины пространственного фактора заместителя⁸⁰.

* σ' — фактор сопряжения в значениях σ , характеризующий взаимодействие между заместителями и реакционным центром (термин Тафта для σ' — резонансная сопрягающая σ).

3. Высокомолекулярные соединения, полученные реакцией поликонденсации

Для некоторых фосфорсодержащих полимеров, полученных реакцией поликонденсации, были сделаны попытки сравнительной оценки свойств полимеров в зависимости от их структуры. Многие исследователи отмечают^{108, 121, 150, 151, 154, 157, 158}, что замена связи Р—С на связь Р—О—С в боковом радикале у атома фосфора приводит к образованию полимеров с более низкой температурой размягчения (рис. 7). Большое влияние на физические свойства полимера оказывает не только структура производных фосфиновых и фосфорных кислот, но и структура диоксисоединений, участвующих в реакции полиэтерификации. Введение ароматических структур вместо алифатических в цепь полимера резко повышает температуру стеклования¹⁵⁶.

Из ранее сказанного видно, что уравнение Тафта применимо для реакции гидролиза и алкоголиза фосфорных соединений, которые являются обратными реакциями полиэтерификации. Известно, что молекулярный вес полимера зависит от скорости реакции, а свойства полимера (температуры размягчения и плавления) находятся во взаимосвязи с молекулярным весом^{162–163}. Поэтому возможна взаимосвязь между константами Тафта σ или $e^{-\sigma} \cdot 10$ и некоторыми свойствами поликонденсационных полимеров. Такую взаимосвязь можно проследить на примере форильных смол, полимеров с боковой Р—С-связью, полимеров с Р—N-связью (полимочевины и полиуретаны), полимеров с тремя Р—С-связями (полиэфиры и полiamиды)^{108–112, 115, 125, 151, 153, 160, 161}.

На свойства полимеров оказывают большое влияние условия проведения реакций, поэтому при рассмотрении их лучше сгруппировать полимерные соединения, полученные почти в одинаковых условиях:

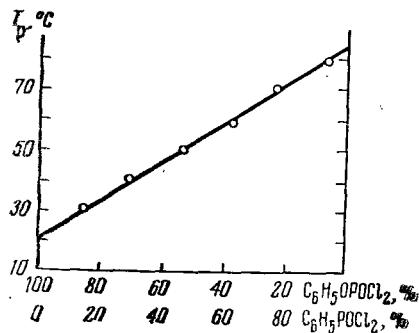
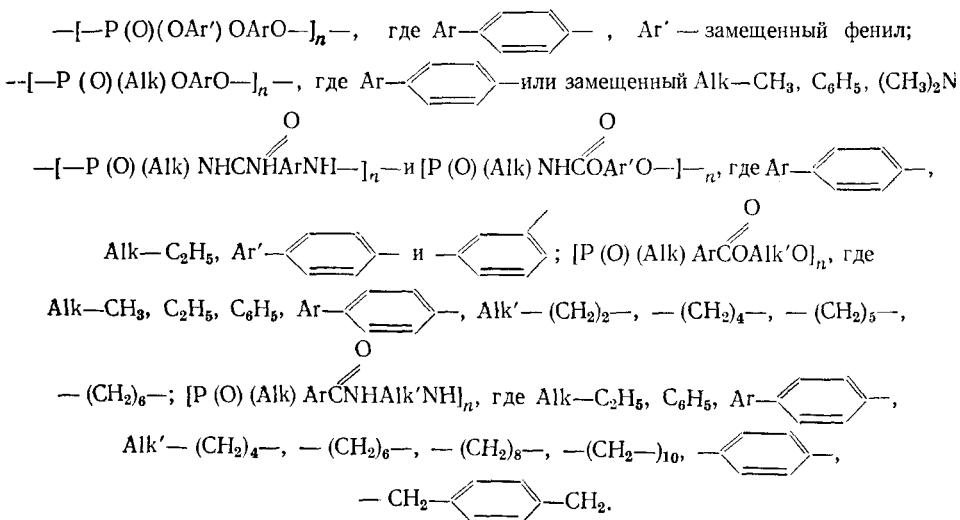


Рис. 7. Температуры размягчения смешанных полиэфиров, полученных из C₆H₅POCl₂, C₆H₅POOCl₂ и гидрохиона

Данные по температурам размягчения и плавления некоторых полимеров, величины $e^{-\sigma} \cdot 10$, $e^{-(\Sigma\sigma + \Sigma E_s)}$ приведены на рис. 8 и 9, из которых видно, что для большинства заместителей в фосфорсодержащем компоненте и компоненте без фосфора с увеличением величин σ и уменьшением $e^{-\sigma} \cdot 10$, характеризующих заместители, соответственно увеличиваются температуры размягчения и плавления.

Величина $\Sigma\sigma$ рассчитывалась с использованием принципа аддитивности по известным табличным данным¹⁻⁴. Фосфорсодержащие полiamиды отличаются более высокими температурами плавления, чем полиэфиры, а полiamиды из ароматических диаминов имеют температуры плавления выше, чем полiamиды из алифатических. Зависимость влияния четности на свойства фосфорсодержащих полiamидов в ряду алифатических диаминов сохраняется. Кроме того, для полиэфиров и полiamидов

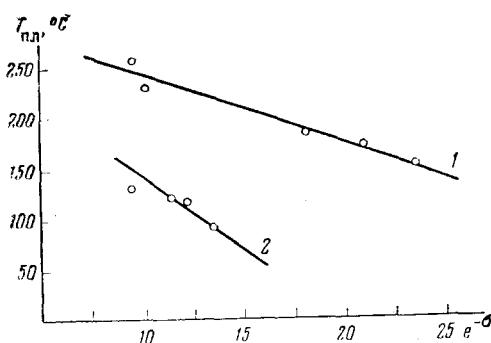


Рис. 8. Зависимость температур плавления полимеров с тремя связями Р—С от констант $e^{-\sigma} \cdot 10$. 1 — полiamиды; 2 — полиэфиры

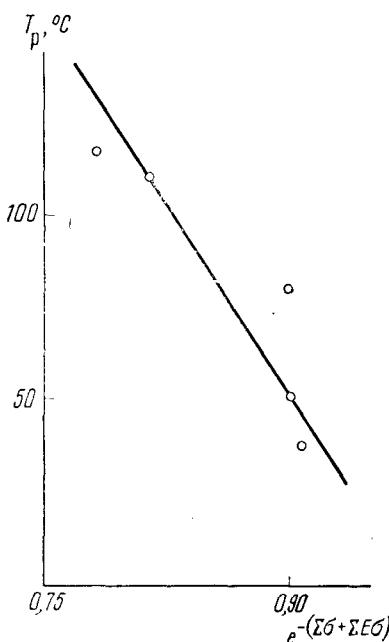


Рис. 9. Зависимость температур размягчения некоторых фосфорсодержащих смол от констант $e^{-(\Sigma\sigma + \Sigma E_s)}$

изменение температур плавления и размягчения происходит более постепенно, чем для полиуретанов и полимочевин. Для ряда фосфорсодержащих полимеров температуры плавления и размягчения выше в том случае, когда функциональные группы располагаются в пара-положении. С увеличением полярности и уменьшением стерического фактора заместителя температуры размягчения увеличиваются.

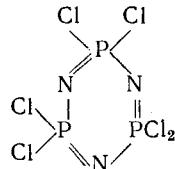
Из приведенного материала видно, что существует зависимость между константами Тафта и некоторыми свойствами полимеров, если реакция проводится при одинаковых условиях. Эта зависимость подтверждается рядом работ¹⁶⁴⁻¹⁶⁶.

IV. СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Фосфонитрилхлорид, из которого в настоящее время получают термостойкие и огнестойкие полимеры, отвечает ряду полимеров общей формулы $(\text{PNCI}_2)_x$, где $x=3, 4, 5, 6, 7$ и т. д. Методы получения фосфонитрилгалогенидов и их производных описаны во многих работах и обзорах¹⁶⁷⁻¹⁸⁴. Несколько меньше работ посвящено обсуждению структуры фосфонитрилгалогенидов и их производных^{176, 184-191}.

Циклическая структура фосфонитрильных соединений сохраняется во многих реакциях, в которых атомы хлора замещаются другими

электроотрицательными группами. Однако такие реакции относятся в основном к тримерным и тетрамерным хлоридам (галогенидам), так как высшие полимеры, например, смесь состава $(\text{PNCI}_2)_{8\pm}$ сравнительно инертны. Фосфонитрилхлориды в реакциях гидролиза менее реакционноспособны, чем хлорангидриды. Низшие фосфонитрилхлориды обладают циклической структурой, которая обеспечивает высокую стабильность соединения

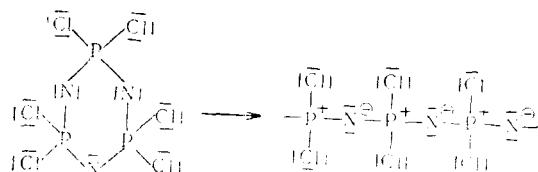


Атомы хлора у фосфора расположены в плоскости, перпендикулярной кольцу P_3N_3 , которое плоско и в тримере и в тетрамере¹⁷⁶.

Для изучения структуры были измерены частоты деформационных колебаний Р—N-связи. Отмечено, что на частоту этих колебаний оказывает большое влияние электроотрицательность заместителя (частота растрастиается с увеличением электроотрицательности). В случае циклических фосфонитрилгалогенидов появляется возможность использования d -орбиты для образования π -связей¹⁷⁵, так как атом фосфора имеет пять электронов для четырех связей, образованных из sp^3 -гибридных орбит, а d -орбита остается для образования π -связи. При этом p -орбита и d -орбита имеют различную симметрию и для максимального перекрывания должны чередоваться в знаке:



С увеличением частичного положительного заряда на фосфоре увеличивается его реакционная способность к нуклеофильным реагентам. Наряду с этим необходимо учитывать и пространственные эффекты. Так, большое влияние на стабильность оказывают меж- и внутримолекулярные силы взаимодействия больших атомов хлора^{176, 184, 186}. Следовательно, стабильность и реакционная способность фосфонитрилгалогенидов и их производных определяются полярным и пространственным факторами заместителя у атома фосфора. Известно также, что производные пятихлористого фосфора, имеющие группу с низкой электроотрицательностью, с трудом образуют циклические фосфонитрилгалогениды (полимеры). Полимеризация фосфонитрилгалогенидов проходит обычно с раскрытием цикла



Маслообразные фосфонитрилгалогениды имеют линейную структуру. Такие цепи состоят в среднем из 10 групп $-\text{N}-\text{PCl}_2-$, а на их концах расположены группы $-\text{N}=\text{PCl}_3$ или $-\text{P}=\text{NH}$.

Линейные полимеры, полученные на основе фосфонитрилхлоридов, не устойчивы к действию влаги. Замещение хлора на радикалы в какой-то мере увеличивает влагостойкость¹⁷⁸⁻¹⁸⁵. Влагостойкость возрастает с увеличением электроотрицательности радикала. Полимеры, получен-

ные из фосфонитрилгалогенидов, отличаются высокой термостойкостью (до 350–500°).

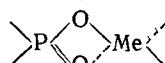
Интересные исследования проведены по изучению фосфиноборинов и полимеров на их основе. Более детально изучен тримерный диалкилфосфиноборин. Полученные тетрамеры и высокополимеры не стабильны и исследование их затруднено. Фосфиноборины гидролизуются водой только в очень жестких условиях^{192–195}. Причины химической инертности кроются в природе ковалентной связи, включающей 3d-орбиты фосфора¹⁹⁴. Стабильность также обусловливается стерическими затруднениями, создаваемыми алкильными группами. Так, в гомологическом ряду алкилфосфиноборинов (заместители у бора —(CH₃)₃P, (C₂H₅)₃P, (i-C₃H₇)₃P) снижается устойчивость к иоду из-за увеличения стерических затруднений и уменьшения полярности заместителей у атома фосфора¹⁹⁵. Другие исследователи также подтверждают эти данные^{195–199}.

Интересны фосфор- и кремнийсодержащие полимеры^{200–210}. Они получаются при модификации гидроксильных производных тримерного фосфонитрилхлорида хлорсиланами, при взаимодействии ангидридов или эфиров кислот фосфора с производными силанолов, фосфинов с ненасыщенными кремнийсодержащими соединениями^{200–202} и другими способами. Для кремнийфосфорсодержащих мономеров приводятся сравнительные данные по их свойствам. Например, отмечается, что чем более полярный заместитель стоит между кремнием и фосфором, тем выше температура плавления соединения²⁰⁵.

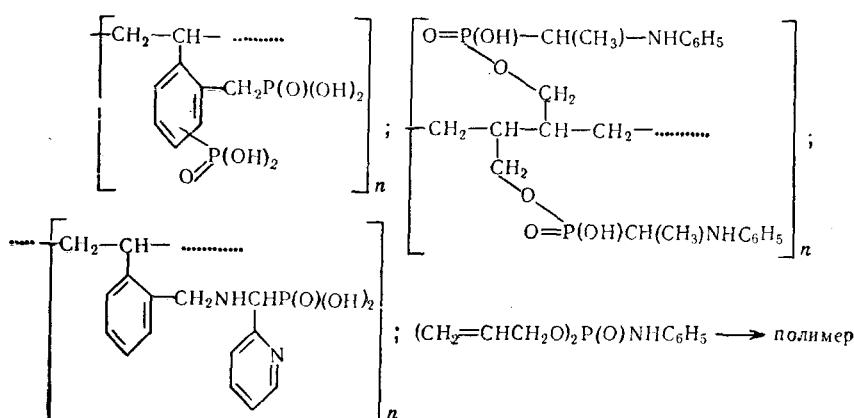
Синтезированы полимеры, содержащие фосфор и селен, титан и фосфор, олово и фосфор, фосфор и алюминий и другие сочетания элементов^{211–214}, однако их свойства пока изучены недостаточно.

Проведены исследования по изучению влияния структуры фосфорсодержащих мономеров и полимеров на реакции солеобразования и комплексообразования, а также на свойства полученных соединений^{215–218}. Реакцию солеобразования можно иллюстрировать образованием солей фенилфосфиновой кислоты при определенных pH среды²¹⁵.

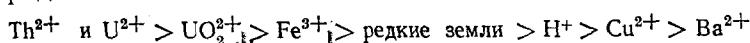
Реакция комплексообразования может проходить с мономерами и полимерами при наличии групп >PO(OH) с образованием мономерных или полимерных комплексных хелатов^{216–218}. Так, Кеннеди и со-трудники подвергали фосфорилированию хлорметилированный стирол, сшитый дивинилбензолом. Полученный продукт образует с ионами металлов четырехзвенные хелатные циклы



Аналогичные смолы получались и на основе аллилфосфатов



Смолы этого типа используют для разделения ионов меди, железа, никеля, и, частично, для разделения ионов золота, палладия, урана. Активность смолы в отношении ионов металлов изменяется в следующем порядке:



Продукты, образовавшиеся в результате комплексообразования, отличаются повышенной термостойкостью и прочностью²¹⁶. В случае образования мономерных комплексов возможно изменение частоты деформационных колебаний $\text{P}=\text{O}$ -связи. Это объясняется тем, что при комплексообразовании возможно действие на $\text{P}-\text{O}$ -связь следующих факторов. С увеличением заряда на металлическом ионе и уменьшением его радиуса увеличивается деформация P^+-O^- -связи. В то же время за счет перемещения электронов с p -орбиты на d -орбиту возможно снижение обратного связывания (термин Коттона) $\text{O}^-\rightarrow\text{P}^+$ и вместе с этим уменьшение деформации связи. При сдвиге $d\pi$ -электронов металла на p -орбиту кислорода, с которой электроны смещаются на пустую d -орбиту фосфора, возможно увеличение частоты деформационных колебаний связи $\text{P}-\text{O}$ ²¹⁸.

* * *

В статье собраны имеющиеся в литературе данные о влиянии структуры фосфорсодержащих соединений на их реакционную способность и физические свойства с использованием, где это возможно, количественных и полукачественных характеристик (констант Гамметта и Тафта). Следует отметить, что литературных данных по этим вопросам далеко не достаточно, и их использование затруднено тем, что многие из них получены в разных условиях. Авторы надеются, однако, что приведенный материал будет полезен при решении вопросов получения фосфорсодержащих соединений с желаемыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Hammett, Chem. Revs, **17**, 125 (1935).
2. H. H. Jaffe, Там же, **53**, 191 (1953).
3. М. И. Кабачник, Некоторые вопросы строения и реакционной способности фосфорорганических соединений, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1962.
4. Р. У. Тафт, Разделение влияний полярного, пространственного и резонансного факторов на реакционную способность, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960.
5. L. Larsson, Acta Chem. Scand, **12**, 1226 (1958).
6. Б. Сондерс, Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора ИЛ, М., 1961, стр. 293.
7. R. F. Henderson, L. Kcay, J. Chem. Soc., **1960**, 1864.
8. E. W. Grunden, R. F. Henderson, Chem. a. Jnd., **1958**, 1478.
9. J. Rabinowitz, E. Cherbuliez, Helv. Chim. Acta, **41**, 1163 (1958).
10. G. Bolls, C., **19**, 6099 (1160).
11. Wm. A. Henderson, мл., C. A. Streuly, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5791 (1960).
12. Wm. A. Henderson, мл., Sh. A. Bucleg, Там же, **82**, 5794 (1960).
13. G. Aksnes, Acta Chem. Scand., **14**, 1515 (1960).
14. R. F. Henderson, L. Kcay, J. Chem. Soc., **1960**, 1859.
15. H. Hoffman, Lieb. Ann., **634**, 1-8 (1960).
16. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Маstryukova, ЖОХ, **30**, 2763 (1960).
17. Т. А. Маstryukova, Т. А. Мелентьева, А. Э. Шипов, М. И. Кабачник и др., ЖОХ, **29**, 2178 (1959).
18. H. H. Jaffe, L. D. Freedman, G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2209 (1953).
19. H. H. Jaffe, L. D. Freedman, G. O. Doak, Там же, **76**, 1548 (1954).
20. C. F. Endres, J. Epstein, J. Org. Chem., **24**, 1437 (1959).
21. R. Swidler, R. E. Plapinger, G. M. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., **81**, 327 (1959).

22. Т. А. Мастюкова, Таутометрия и строение тиокислот фосфора, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1962.
23. М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 407, 859 (1952).
24. Т. А. Мелентьева, Диарилтиофосфиновые кислоты и их свойства, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1962.
25. Чжан Жуй-юй, Автореферат канд. диссертации, ИНЭОС АН СССР, М., 1961.
26. A. R. Stiles, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3282 (1952).
27. J. Pellen, J. Polymer Sci., **43**, 537 (1960).
28. И. Л. Кунянц, ДАН, **129**, 576 (1959).
29. А. В. Кирсанов, Г. К. Федорова, ЖОХ, **31**, 594 (1961).
30. К. А. Петров, О. С. Урбанская, Там же, **30**, 1233 (1960).
31. И. Н. Жмуррова, И. Ю. Войцеховская, А. В. Кирсанова, Там же, **31**, 3741 (1961).
32. А. И. Рузумов, Автореферат докторской диссертации, КХТИ им. Кирова, Казань, 1958.
33. Б. А. Арбузов, Перегруппировка Арбузова. Реакции и методы исследования органических соединений, 3, Госхимиздат, М., 1954.
34. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1003 (1947).
35. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus compounds, N. Y., 1950.
36. А. Н. Пудовик, Н. В. Коновалова, Л. В. Федорова, ЖОХ, **33**, 486 (1963).
37. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, ЖОХ, **21**, 1869 (1951).
38. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Н. П. Богоносцева, ЖОХ, **20**, 1468 (1950).
39. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, **31**, 129 (1961).
40. Б. П. Луговкин, ЖОХ, **31**, 3401 (1961).
41. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1288.
42. Б. А. Арбузов и другие, Там же, **1961**, 2013.
43. Г. Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **102**, 283 (1955).
44. В. А. Кухтин, К. М. Орехова, ЖОХ, **30**, 1208 (1960).
45. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, Присоединение триалкилфосфитов к 1,2-нафтохинону. Тезисы докладов конференции по фосфорорганическим соединениям, март 1961, Казань.
46. Б. А. Арбузов, ЖОХ, **18**, 2008 (1948).
47. C. Walling, E. Briggs, K. Wolfstrin, F. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1537 (1948).
48. H. Gutowsky, D. McCall, B. McGarvey, L. Meyer, Там же, **74**, 4809 (1952).
49. A. D. F. Toy, R. S. Cooper, Там же, **76**, 2191 (1954).
50. Г. Х. Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **89**, 309 (1953).
51. J. Kennedy, E. C. Lane, B. K. Robinson, G. E. Fiken, J. Appl. Chem., **8**, 459 (1958).
52. K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2712 (1960).
53. D. Hartman, A. R. Stiles, цит. по С. А., **48**, 12168е (1954).
54. Хасимото Сидзумобу, Фурукава Исао; цит. по РЖХимии, **1962**, 6П62.
55. Дж. Кеннеди, Англ. пат. 825767 (23.12.1959), цит. по РЖХимии, **1962**, 1П139.
56. K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Org. Chem., **25**, 2066 (1960).
57. А. Той, Г. Купер, Ам. пат. 2867610; РЖХимии, **1961**, 7П169.
58. А. D. F. Toy, C. A., **44**, 4287 (1950).
59. А. D. F. Toy, C. A., **49**, 1438 (1955).
60. A. F. Childs, H. Coates, J. Oil. Colour Chem. Ass., **42**, 612 (1959).
61. Пат. ФРГ 1041251, С. А., **55**, 3122 (1961).
62. R. W. Upson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1763 (1953).
63. S. Melemed, Ам. пат. 2842527, 8.07.1958; РЖХимии, **1960**, 98920П.
64. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 604.
65. Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 228 (1961).
66. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомол. соед., **1**, 367 (1959).
67. Г. С. Колесников, Л. А. Гаврикова, Там же, **2**, 1266, 1432 (1960).
68. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Там же, **1**, 641 (1959).
69. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Там же, **3**, 450 (1961).
70. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Там же, **2**, 1010 (1960).
71. В. С. Абрамов, В. С. Цивунин, Труды Казанского хим.-техн. ин-та, **1959**, № 26, 96.
72. Г. Камай, В. С. Цивунин, ДАН, **128**, 543 (1959).
73. V. E. Shashou, Ам. пат. 2888434, РЖХимии, **1961**, 5П414.
74. F. Fekete, Ам. пат. 2831832, РЖХимии, **1960**, 71645П.
75. K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Org. Chem., **26**, 2537 (1961).
76. В. А. Цетлин, Т. Я. Медведь, С. Р. Рафиков, М. И. Кабачник, Высокомол. соед., **3**, 1117 (1961).
77. K. M. Pike, J. Polymer Sci., **44**, 531 (1960).

78. C. L. Arcus, R. J. S. Mattus, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
79. G. B. Duhrnkrack, Ch. H. Dugliss, Ам. пат. 2877204, РЖХимии, 1960, 675966 П.
80. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Г. М. Попова. Высокомол. соед., 4, 58 (1962).
81. G. Bieg, A. Gumboldt, A. Hartmann, A. Narre, Пат. ФРГ 1052118, РЖХимии, 1960, 94665П.
82. A. Guy, J. D. Mouly, Франц. пат. 1168661, РЖХимии, 1961, 8П161.
83. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Т. Я. Медведь.
84. Е. Л. Гефтер, Пластмассы, 1960, № 5, 47.
М. И. Кабачник, Высокомол. соед., 4, 1385 (1962).
85. Ch. Monsanto, Company, St. Missouri, Chem. a. Eng. News., 1957, 6.
86. W. Cummings, Ам. пат. 2824085, РЖХимии, 1960, 63615П.
87. J. McGovern, G. Duhrnkrack, Ам. пат. 2822340, РЖХимии, 1960, 33031П.
88. L. Lundberg, Ам. пат. 2819247; РЖХимии, 1960, 33032П.
89. W. Stark, J. Winter, F. Rochlitz, H. Vilcsek, Пат. ФРГ, 1045649, РЖХимии, 1961, 5П158.
90. H. Zenftman, D. Calder, Англ. пат. 812983, РЖХимии, 1961, 2П187.
91. И. П. Рубцова, Е. Л. Гефтер и др. Пластмассы, 1961, № 3, 13.
92. С. С. Спасский, М. Е. Матькова, ЖОХ, 29, 3438 (1959).
93. М. Е. Матькова, С. С. Спасский, Высокомол. соед., 2, 879 (1960).
94. М. Е. Матькова, С. С. Спасский. Там же, 3, 93 (1961).
95. R. S. Sooreg и др. Ам. пат. 2856390; РЖХимии, 1961, 7П170.
96. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Ю. П. Руднев, ДАН, 140, 835 (1961).
97. Д. Ш. Короткина, В. В. Виноградова, Г. Г. Карелина, Каучук и резина, 1962, № 4, 1.
98. Е. Л. Гефтер, Пластмассы, 1961, № 11, 38.
99. Пат. ФРГ 1052118; РЖХимии, 1960, 94665П.
100. Ам. пат. 2957931; С. А., 55, 10317 (1961).
101. Пат. ФРГ 1061065; С. А., 55, 8 (1961).
102. L. A. Egglee, W. A. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 83, 954 (1961).
103. М. М. Котон, Усп. химии, 31, 153 (1962).
104. C. E. Griffin, J. Org. Chem., 25, 665, (1960).
105. В. А. Кухтин, Г. Камай, Л. А. Синченко, ДАН, 118, 505 (1958).
106. М. И. Кабачник, ЖОХ, 31, 684 (1961).
107. R. L. McColl, H. W. Sooer, J. Am. Chem. Soc., 78, 4453 (1956).
108. Е. Л. Гефтер, Фосфорогенные мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, 1960.
109. H. W. Sooer, мл., R. McColl, M. A. McCall, Ind. a. Eng. Chem., 52, 409 (1960).
110. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 880; 1957, 631.
111. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомол. соед., 2, 427 (1960).
112. В. В. Коршак, ЖВХО им. Менделеева, 7, 122 (1962).
113. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 210.
114. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ЖОХ, 31, 684 (1961).
115. Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, Пластмассы, 1962, № 2, 49.
116. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Н. Н. Новоселов, Высокомол. соед., 4, 1214 (1962).
117. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев и другие, ЖОХ 32, 1277 (1962).
118. Ам. пат. 2800964; РЖХимии, 1960, 59556П.
119. P. W. Morgan, C. A., 47, 10276 (1953).
120. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомол. соед., 2, 633 (1960).
121. К. А. Петров, В. А. Паршина, ЖОХ, 30, 1342 (1960).
122. H. W. Sooer, R. A. McColl, Ind. a. Eng. Chem., 52, 412 (1960).
123. Ам. пат. 2976267 (1961); С. А., 55, 16002 (1961).
124. M. Wecke, Пат. ФРГ 1042228; РЖХимии, 1960, 55014П.
125. H. Zenftman, Англ. пат. 679834 (1952); С. А., 47, 12422 (1953).
126. Пат. ФРГ 1061763; С. А., 55, 12301 (1961).
127. Франц. пат. 1213894; РЖХимии, 1962, 2П190.
128. W. A. Reeves, J. Guthrie, Ам. пат. 2809941; РЖХимии, 1960, 37036П.
129. Пат. ФРГ 1061513; РЖХимии, 1962, 2П191.
130. В. Риве, Дж. Гутри, Химия и хим. технол., 1957, № 3, 60.
131. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Англ. пат. 775325; РЖХимии, 1960, 75504П.
132. Ам. пат. 29116473; РЖХимии, 1961, 23П186.
133. Цит. по Chem. Eng. News., 38, № 5, 35 (1960).
134. Фуракава, Ода, РЖХимии, 1957, 19109.
135. Пат. ФРГ 1045098; С. А., 55, 2187 (1961).
136. Ам. пат. 2963341; С. А., 55, 9953 (1961).
137. C. E. Griffin, Chem. a. Ind. 1960, 10589.

138. R. B. Harvey, E. Mayhood, C., 130, 11511 (1959).
139. R. A. McIvor, C. E. Hubley, Can. J. Chem., 37, 869 (1959).
140. L. C. Thomas, R. A. Chittenden, Chem. a. Ind., 1961, № 47, 1813.
141. E. A. Lucken, J. Chem. Soc., 1961, 2459.
142. И. Ф. Луценко, З. С. Крайц, ДАН, 132, 612 (1960).
143. Ам. пат. 2960527; С. А., 55, 7286h (1961).
144. Вег., 92, 2756 (1959).
145. С. А., 55, 1441 (1961).
146. В. Ходкевич, П. Кадъо, А. Вильмар, РЖХимии, 1960, 77431П.
147. С. А., 55, 5327 (1961).
148. Ам. пат. 2953595; С. А., 55, 11309 (1961).
149. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, М. К. Сайкина, РЖХимии, 1960, 34633.
150. Е. Л. Гефтер, ЖХХ 31, 3316 (1961).
151. С. А., 55, 1492е (1961).
152. A. B. Frank, Chem. Rev., 61, 389 (1961).
153. F. W. Lichtenthaler, Chem. Rev., 61, 607 (1961).
154. Л. Цейтлина, А. И. Меос, Л. А. Вольф, Хим. волокна, 1961, № 6, 22.
155. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, Усп. химии, 31, 285 (1962).
156. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомол. соед., 1, 825 (1959).
157. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Там же, 1, 357 (1959).
158. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Л. В. Козлов, Там же, 1, 677 (1959); 1, 670 (1959).
159. J. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 77, 6658 (1955).
160. Итоги науки, под ред. В. В. Коршака, 1961, в. 7.
161. Sh. A. Buckler, Ам. пат. 2969330 (1961); С. А., 55, 14381 (1961).
162. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, М., 1960.
163. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, т. 1. Изд. АН СССР, М., 1953.
164. H. W. Coover, R. L. McCoppin, Ам. пат. 2926145; РЖХимии, 1962, 6П308.
165. H. W. Coover, С. А., 54, 15999 (1960).
166. T. J. Mao, R. D. Dresdner, J. A. Jonny, J. Am. Chem. Soc., 81, 1020 (1959).
167. Е. М. Шусторович, Ж. структ. химии, 3, 218 (1962).
168. С. А., 55, 12271 (1961).
169. R. R. Holmes, J. A. Forsther, J. Am. Chem. Soc., 82, 5509 (1960).
170. И. К. Грибова, У. Бань-юань, Усп. химии, 30, 3 (1961).
171. Г. Дж. Эмелеус, Усп. химии, 30, 410 (1961).
172. С. А. Живухин, В. Б. Толстогузов, Пластмассы, 1961, № 4, 14.
173. С. А. Живухин, В. Б. Толстогузов, Там же, 1961, № 5, 26.
174. B. W. Fitzsimons, R. A. Shaw, Chem. a. Ind., 1961, 109.
175. Н. Л. Падлок, Х. Т. Сирл, Фосфонитрилгалогениды и их производные. Неорганические полимеры, ИЛ, М., 1961.
176. R. A. Shaw, J. Polymer Sci., 50, 21 (1961).
177. M. Иокояма, Chem. High. Polym., 17, 651 (1960); РЖХимии, 1961, 12Р122.
178. F. G. R. Gimblett, Plast Inst. Trans. and. J., 28, 65 (1960); РЖХимия, 1961, 3Р121.
179. R. Knoesel, J. Rarrod, H. Benoit, С. г., 251, 2944 (1960); РЖХимии, 1961, 13Р31.
180. J. O. Конеспі, С. М. Duglass, M. Y. Gray, J. Polymer Sci., 42, 383 (1960).
181. E. Dumont, Пат. ФРГ 1039747; РЖХимии, 1961, 7П195.
182. R. F. W. Rätz, Ch. J. Geundmann, Ам. пат. 2858306; РЖХимии, 1961, 7П196.
183. Jamada Fumiaki, Yokogama Masaaki, Chem. High. Polym., 17, 377 (1960); РЖХимии, 1961, 9Р106.
184. M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, J. Chem. Soc., 1960, 2423.
185. H. McD. McGeachin, F. R. Tromans, Там же, 1961, 4777.
186. J. J. Bezman, C. D. Ford, Chem. a. Ind., 1963, 163.
187. S. K. Roy, R. A. Shaw, B. C. Smith, J. Chem. Soc., 1963, 3236.
188. D. Chapman, S. H. Claram, A. G. Massey, Там же, 1963, 3140.
189. D. Feckins, W. A. Last и другие, Chem. a. Ind., 1963, 164.
190. J. V. Bailay, R. E. Parker, Там же, 1962, 1823.
191. S. G. Kokolis, K. John и другие, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 191 (1961).
192. H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 82, 6213 (1960).
193. T. Reetz, Там же, 82, 5039 (1960).
194. A. B. Burg, P. J. Slota, Там же, 82, 2145 (1960).
195. K. R. Eilger, R. J. Wagner, Chem. a. Engng News, 40, 138 (1962).
196. G. E. Coates, J. G. Livingstone, С. А., 55, 15386g (1961).
197. A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2226 (1961).
198. Англ. пат. 848656; С. А., 55, 7906 (1961).

199. В. В. Коршак, А. И. Соломатина и др., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 1856.
200. E. Dumont, Пат. ФРГ, 1042896, 6.05.1959; РЖХимии, 1960, 55013П.
201. А. П. Кречков, Д. А. Кааратеев, ЖПХ, 30, 1416 (1957).
202. Н. Ф. Орлов, М. Г. Воронков, Бюл. изобр., 1961, № 17, 19.
203. A. R. Gilbert, F. M. Pregorio, Ам. пат. 2835651; РЖХимии, 1959, 73277П.
204. J. G. Marsden, Ам. пат. 2963503 (1960); С. А. 55, 8292 (1961).
205. А. Е. Сапаван, С. Еаборн, РЖХимии, 1960, 61503.
206. К. А. Андрианов, Ж. анал. химии, 6, 738 (1961).
207. А. П. Кречков, Д. А. Кааратеев, Вильмош Фюрст, Бюл. изобр., 1961, № 17, 18.
208. Пат. ФРГ, 1086897; С. А., 55, 14977 (1961).
209. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, Бюл. изобр., 1961, № 18, 42.
210. M. P. Darid, J. Org. Chem., 25, 1191 (1960).
211. К. А. Андрианов, Пластмассы, 1960, № 1, 31.
212. Cz. Kravinski, J. Michalski, J. Chem. Soc., 1960, 881.
213. J. C. Egmond, J. Appl. Chem., 12, 17 (1962).
214. D. H. Hunter, Ам. пат. 834315; РЖХимии, 1961, 16П179.
215. A. K. Mukherji, Chem. a. Ind., 1961, 1363.
216. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, 29, 277 (1960).
217. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. Вузов, Отд. хим. и хим. технол., 1958, № 4, 122.
218. F. A. Cotton, R. D. Barnet, J. Chem. Soc., 1960, 2199.

Ин-т химии
Уральский филиал АН СССР
